

## DEPOZICIJA PLEMENITIH METALA MOCVD POSTUPKOM

### DEPOSITION OF NOBLE METALS BY MOCVD

D. SPAIĆ, K. T. RAIĆ

*Tehnološko metalurški fakultet, Beograd*

Primljeno: 14. 02. 2002.

#### IZVOD

Prikazana je upotreba hemijske depozicije metal-organskih jedinjenja (MOCVD) za nanošenje prevlaka plemenitih metala (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Au). Sistematizovana su podaci o isparljivim jedinjenjima plemenitih metala koji sadrže organske ligande.

**Ključne reči:** CVD postupci, MOCVD, plemeniti metali, prekursori.

#### ABSTRACT

The application of processes of Metal Organic Chemical Vapour Deposition (MOCVD) of noble metal (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Au) coatings is considered. Systemisation of known volatile compounds of noble metals with organic ligands is provided.

**Key words:** CVD processes, MOCVD, noble metals, precursors

#### 1. UVOD

Hemijska depozicija iz pare CVD (engl. Chemical Vapor Deposition) je postupak prevlačenja različitih metalnih ili nemetalnih podloga, sa metalnim ili nemetalnim prevlakama, čija se struktura dobija putem hemijskih reakcija pare prekursora\* na površini podloge. (\* Prekursor Prekurzor im. Supstanca koja služi kao izvor druge mnogo važnije supstance Latinski – preacursor – predhodnica, predhodnik, praecurrere, prae napred + currere trčati)

Interesovanje za CVD postupke poraslo je sa razvojem tehnike poslednjih decenija, naročito pri proizvodnji spojeva u mikroelektronici, pri prevlačenju staklenih vlakana radi poboljšanja optičkih karakteristika, pri dobijanju termički otpornih prevlaka plemenitih metala koji se upotrebljavaju u livarstvu i raketnoj tehnici, kao i proizvodnji membranskih reaktora za gasnu separaciju[1-4].

Za razliku od drugih tehnika depozicije (kao npr. fizička depozicija iz pare), hemijska depozicija metalnih filmova iz pare ima mnoge prednosti. To su na primer, mogućnosti prevlačenja površine veoma složenih konfiguracija filmovima ravnomerne debljine, primena selektivne depozicije (rast filma samo na željenom delu podloge), i možda najvažnije, da se depozicija može ostvariti na nižim temperaturama, što omogućava depoziciju metala i na termički osetljivim podlogama.

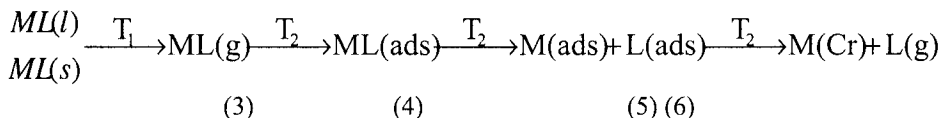
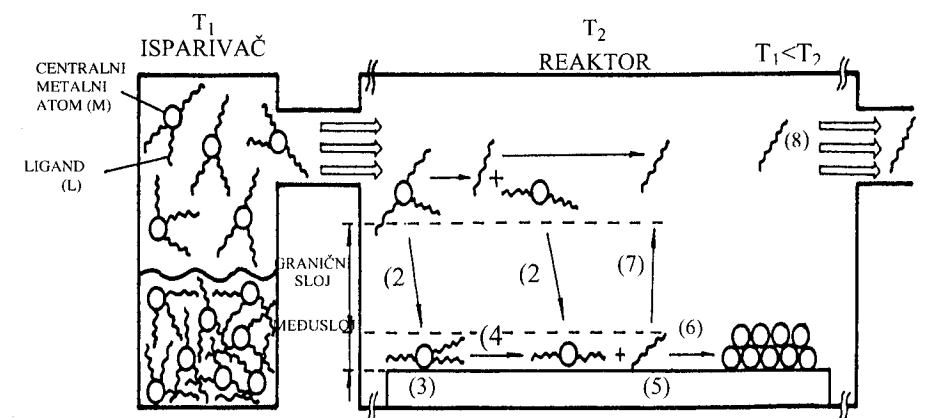
Iako CVD procesi omogućavaju veliku proizvodnost i bolju automatizaciju procesa, oni još nemaju široku primenu u industriji, zbog nemogućnosti dobijanja filma zadovoljavajućeg kvaliteta (sastav, debljina, mikrostruktura), ili zbog suviše male brzine depozicije, kao i zbog nemogućnosti kontrolisanja procesa u željenom smeru (nepouzdan proces). Osim toga, veći broj prekursora je suviše skup da bi se koristili za industrijske prilike.

Zbog svega do sada navedenog, neophodna su dalja istraživanja u pravcu dobijanja novih prekursora sa dobrim isparljivim i termičkim karakteristikama, što jednostavnijih mehanizama i kinetike reakcije na površini (tj. fizičko-hemijskih osobina).

Takođe, veoma je značajno dalje usavršavanje reaktora, kao i stvaranje optimalnih radnih uslova u procesu [1].

## 2. OSNOVI CVD POSTUPKA

Šematski prikaz CVD postupka je dat na slici 1, [5].



Slika 1 - Šematski prikaz procesa za CVD postupak sa glavnim stadijumima  
Figure 1 - Key steps involved in CVD

Hemijska depozicija metala iz pare je proces depozicije metalnih filmova, koji podrazumeva najčešće termički aktiviranu reakciju molekula – nosioca metala (prekursora) na zagrejanoj površini podloge.

Prekursor (ML) u tečnom ili čvrstom stanju se prevodi u isparivaču u paru na temperaturi  $T_1$ . Para prekursora se uvodi (1) u reaktor i difuzijom (2) kroz granični sloj se dovodi do podloge na koju se adsorbuje (3), da bi na temperaturi  $T_2$  došlo do površinske reakcije (4); oslobađaju se ligandi (L) koji se kasnije desorbuju (5) i difuzijom (7) kroz granični sloj dovode do gasnog toka u kome se odvođe iz reaktora (8) u gasovitom stanju. Tako nastali metalni atomi (M) na površini podloge stvaraju stabilne klice sposobne za dalji rast (6) pri čemu se formira metalni film. Pod određenim uslovima reakcija oslobađanja liganda se može odvijati u gasovitoj fazi (9).

Posle formiranja neprekidnog filma metala, odvija se dalja depozicija na površini podloge obuhvaćene procesom. Bilo koji od ovih stadijuma depozicije može limitirati brzinu depozicije.

### 3. PODELA CVD POSTUPAKA

Postoji više podela CVD postupaka, a najvažnije su:

#### I Prema vrsti energije koja se koristi za aktiviranje procesa:

- a) Termički (termičkom energijom se zagreva podloga elektrootpornim, indukcionim putem ili pomoću lasera).
- b) Električnim pražnjenjem – plazmom (obebeđuje rast filma na niskim temperaturama, a plazma se generiše između elektroda ili pomoću spoljnog generatora visoko-frekventnog napona).
- c) Zračenjem fotona (obebeđuje rast filma na niskim temperaturama pomoću ultravioletnog, infracrvenog zračenja, ili zračenja vidljivog dela spektra).

#### II Prema gasnoj atmosferi u kojoj se proces izvodi:

- a) Redukciona ( $H_2$ ,  $SiH_4$ ,  $H_2O$ ).
- b) Oksidaciona ( $O_2$ ,  $CO_2$ ).
- c) Posebna ( $H_2O$ ,  $H_2S$ ; kada se zahteva odsustvo posebno štetnog elementa).

#### III Prema pritisku na kome se proces izvodi:

- a) Atmosferski ili blago sniženi pritisak (oko 10-100 kPa).
- b) Nizak pritisak (LPCVD) oko 100 Pa.

**IV Prema temperaturi na kojoj se proces izvodi:**

- a) Niske temperature (niže od 500-600 °C).
- b) Visoke temperature (više od 500-600 °C).

**V Prema vrsti jedinjenja koje se koristi kao prekursor:**

- a) Neorganska (ne sadrže ugljenik).
- b) Metal-organska (MOCVD) – ne sadrže veze metal-ugljenik.
- c) Organometalna (MOCVD) – sadrže veze metal-ugljenik.

**VI Prema tipu reaktora koji može da se koristi:**

- a) Reaktor sa toplim zidom (ceo reaktor se zagreva).
- b) Reaktor sa hladnim zidom (zagreva se samo podloga).

#### **4. MOCVD PLEMENITIH METALA**

Plemeniti metali koji se koriste u CVD postupku su najčešće Pt, Pd, Rh, Ir, Au. CVD proces plemenitih metala najviše zavisi od osobina prekursora koji se koristi.

Osim toga, zbog visoke cene plemenitih metala, kao i oskudnosti njihovih izvora, potrebno je naći ekonomsko opravdanje za njihovu upotrebu u CVD postupku. Primer ekonomske opravdanosti korišćenja ovog postupka je u oblasti raketnih motora.

Za razliku od CVD, MOCVD postupak nudi rešenja za mnoge probleme koji mogu nastati tokom procesa. Po mišljenju većine istraživača, glavna teškoća koja sprečava komercijalnu upotrebu metala u MOCVD procesu je mali stepen rasta filma i nedostatak podesnog prekursora. Još uvek ne postoji dovoljno informacija o toplotnom ponašanju prekursora. Takođe, proces je još uvek slabo istražen.

##### ***4.1. Prekursori za MOCVD plemenitih metala***

###### ***4.1.1. Isparljiva jedinjenja plemenitih metala***

Termin “isparljivo jedinjenje” se upotrebljava kao karakteristika jedinjenja metala sa organskim ligandima koji mogu da isparavaju na atmosferskom ili redukcijom pritisku na temperaturama nižim od 400 °C. Opseg temperatura od 400-500 °C je takođe gornja granica termičke stabilnosti metalnog kompleksa sa organskim ligandima u parnoj fazi (osim nekoliko izuzetaka).

Isparljiva jedinjenja plemenitih metala sa organskim ligandima određenog tipa koji se upotrebljavaju za dobijanje MOCVD filma, kao i jedinjenja koja direktno ili indirektno daju informacije o isparljivim jedinjenjima, prikazana su u tabeli 1.

Tabela 1 - Isparljiva jedinjenja plemenitih metala [4]

Table 1 - Volatile compounds of noble metals [4]

Pt	Pd	Ir	Rh	Ru	Au
Karbonilni homoligand					
		$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	$[\text{Rh}(\text{CO})_3]_n$ $\text{Rh}(\text{CO})_{12}$	$\text{Ru}(\text{CO})_5$	
Karbonilni heteroligand					
$\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ $\text{Pt}(\text{CO})_2(\text{aa})$		$\text{Ir}(\text{CO})_3\text{X}$ $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ $\text{Ir}(\text{CO})(\text{aa})$ $\text{Ir}(\text{CO})\text{L}^n$ $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{Cp})$	$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{F}_3]_2$ $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{aa})$ $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Ln}^{(6)}$	$\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ $\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}$ $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Br}$	$\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}$
Ciklo(penta)dienil jedinjenja					
$(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{Cp})$ $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{MeCp})$	$(\text{COD})\text{Pd}(\text{Cp})$ $(\text{C}_{10}\text{H}_{12})\text{Pd}$ $(\text{OCH}_3)_3(\text{Cp})_2$	$(\text{COD})\text{Ir}(\text{aa})$ $(\text{Cp})\text{Ir}(\text{Cp})$	$(\text{COD})\text{Rh}(\text{hfa})$ $(\text{dien})\text{Rh}(\text{aa})$ $(\text{dien})\text{Rh}(\text{Cp})$	$\text{Ru}(\text{Cp})_2$ $(\text{COD})\text{Ru}(\text{CO})_3$ $(\text{dien})_x\text{Ru}(\text{CO})_y$ $(\text{Cp})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{H}$ $[(\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{Cp}))_2]$	
Alil kompleksi					
$(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Pt}$ $[(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Pt}(\text{aa})]_2$ $(\text{MeC}_3\text{H}_4)\text{Pt}(\text{aa})$ $(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{Pt}(\text{Cp})$	$(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Pd}$ $(\text{MeC}_3\text{H}_4)_2\text{Pd}$ $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{PdX}]_2$ $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Pd}(\text{aa})$ $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{Cp})$	$(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{Ir}^*$	$(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{Rh}$ $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Rh}(\text{Cp})$ $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Rh}(\text{aa})$	$(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Ru}(\text{CO})_2$	
Olefinski kompleksi					
$(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Pt}$ $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{COD})$	$(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Pd}$	$(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Ir}(\text{aa})$ $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Ir}(\text{Cp})$	$(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Rh}(\text{aa})$ $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Rh}(\text{Cp})$		
Fosfinska jedinjenja					
$\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$		$\text{Ir}(\text{PF}_3)_4$	$\text{Rh}(\text{PF}_3)_4$		$\text{R}_3\text{PAuCl}$ $\text{R}_3\text{AsAuCl}$ $(\text{CH}_3)_3\text{Au}\cdot$ $\text{PMe}_3\text{CH}_3\text{A}$ $\text{uPEt}_3$
Druga jedinjenja					
$\text{Cis-}(\text{CH}_3)_2\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NC})_2$ $\text{Pt}(\text{aa})_2\text{I}_2$		$(\text{Cp})\text{Ir}(\text{PMe})_3$ $(\text{C}_2\text{H}_4)$ dimetoksi- iridijum	$(\text{Cp})\text{Rh}(\text{PMe})_3$ $(\text{C}_2\text{H}_4)$	$[\text{Ru}(\text{CO})_4\text{SiMe}_3]_2$	$\text{CF}_3\text{AuCH}_3\text{NC}$ $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Au}_2\text{P}_2$
Helatni kompleksi					
$[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{aa})]_2$ $(\text{CH}_3)_3\text{PtL}^f$ $\text{H}_2\text{O}(\text{Py})$ $\text{Pt}(\text{aa})_2$ $\text{Pt}(\text{hfa})_2$ $\text{PtL}^f_2$ $\text{Pt}(\text{kf})_2$ $\text{Pt}(\text{S}_2\text{PF}_2)_2$ $\text{PtL}^f_2$	$\text{Pd}(\text{aa})_2$ $\text{Pd}(\text{hfa})_2$ $\text{PdL}^f_2$ $\text{Pd}(\text{kf})_2$ $\text{Pd}(\text{Xan})_2$ $\text{Pd}(\text{Xan}^f)_2$ $\text{Pd}(\text{S}_2\text{PF}_2)_2$ $\text{PdL}^f_2$	$\text{Ir}(\text{aa})_3$ $\text{IrL}^f_3$ $\text{Ir}(\text{R}_2\text{dte})_3$	$\text{Rh}(\text{aa})_3$ $\text{RhL}^f_3$ $\text{RhL}^f_3$ $\text{Rh}(\text{S}_2\text{PF}_2)_3$ $\text{Rh}(\text{R}_2\text{dte})_3$	$\text{Ru}(\text{aa})_3$ $\text{RuL}^f_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{aa})$ $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{dpm})$ $(\text{CH}_3)_2\text{AuL}^n$ $(\text{CH}_3)_2\text{AuL}^{(6)}$ $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{R}_2\text{dte})$

Glavni tipovi isparljivih jedinjenja plemenitih metala (tabela 1.) mogu se podeliti konvencionalno u tri grupe:

- 1) jedinjenja plemenitih metala sa vezom metal-ugljenik,
- 2) helatni kompleksi,
- 3) mešavina kompleksnih liganda.

Da bi bili upotrebljeni u dotičnom procesu, prekursori moraju da poseduju odgovarajuće osobine. Generalna svojstva prekursora su navedena u radovima [2-5].

#### *4.1.2. Podela prekursora za MOCVD plemenitih metala*

Pri selekciji prekursora, uvek se mora voditi računa da prekursor mora biti što inertniji prema spoljnoj sredini, kao i prema jedinjenjima koja vremenom mogu uticati na njegove fizičko-hemijske osobine. Osetljivost na vlagu i kiseonik su individualne karakteristike jedinjenja i zavise od prirode metala. Generalno, helatni kompleksi su najotporniji na spoljne uticaje.

#### **Karbonil jedinjenja**

Homoligandni karbonil prekursori ( $M(CO)_n$ ) se retko primenjuju za depoziciju plemenitih metala, jer je njihova termička stabilnost mala, dok je osetljivost na spoljne uticaje velika. Za dobijanje prevlaka više se koriste karbonil halogenidi, koji su stabilniji od karbonila (osim paladijuma).

Oni se razlažu na relativno visokim temperaturama (500-600 °C). Međutim, na ovim temperaturama dolazi do jake korozije uređaja, usled dejstva produkata razlaganja. Istovremeno, u film se ugrađuje velika količina ugljenika. Korišćenjem redukcione atmosfere, dolazi do smanjenja temperature procesa, kao i sadržaja ugljenika u filmu.

#### **Ciklopentadienil jedinjenja**

Jedinjenja tipa ( $Ru(Cp)_2$ ) se uglavnom koriste kao homoligandni prekursori za depoziciju filma ruterijuma. Heteroligandni prekursori koji sadrže dien ligande, kao i alil ili metil ligande, koriste se za depoziciju filma platine i paladijuma na niskim temperaturama (250-300 °C) i pri sniženom pritisku. Upotreba vodonika, kao gasnog reagensa, dovodi do sniženja temperature depozicije platinskih filmova na 120-180 °C, kao i smanjenja sadržaja ugljenika u filmu na 1%.

#### **Vezana (alil) jedinjenja**

Poznata je primena ovih jedinjenja za depoziciju Pt, Pd, Ir, Rh. Temperatura depozicije za Rh i Ir na atmosferskom pritisku je 120 °C u atmosferi vodonika, a Pt i Pd je 250 °C u vakuumu.

## Olefinski kompleksi

Trietilen paladijum i trietilen platina su visoko isparljiva jedinjenja. Stabilna su samo u etilenu i daju čiste Pd i Pt filmove u odsustvu etilena.

## Jedinjenja fosfina

Koriste se za dobijanje kompaktnih, glatkih Pt filmova ravnomerne debljine na različitim podlogama. Najpoznatiji prekursor fosfina je tetra(trifluor-fosfin)platina. Obavezna je sredina vodonika na optimalnim temperaturama od 200-300°C. Prekursor je jako podložan hidrolizi (dovoljna je i vlaga iz vazduha). To je velika mana, jer se tada fosfor ugrađuje u film i kontaminira ga. Isparljiva Au-fosfin jedinjenja se koriste i za depoziciju Au-filma.

## Mešoviti ligandi i druga jedinjenja

Mešani ligandi kompleksa koji sadrže  $\beta$ -diketon ligande upotrebljavaju se za depoziciju filmova svih plemenitih metala. Zahvaljujući  $\beta$ -diketon ligandu kompleks je veoma postojan na spoljne uticaje, sa visokom termičkom stabilnošću kompleksa u kondezovanom stanju.

## Helatni kompleksi

Među isparljivim helatnim kompleksima plemenitih metala prikazanih u tabeli 1, jedini kompleks koji se koristio u CVD procesu bio je metal- $\beta$ -diketonat. Depozicija filma u vakuumu na visokoj temperaturi u acetilacetonat kompleksu, rezultira onečišćenjem filma ugljenikom. Upotrebom različitih reakcionih sredstava smanjuje se koncentracija ugljenika u filmu.

Od svih isparljivih jedinjenja plemenitih metala sa organskim ligandima, helatni kompleksi su termički najstabilniji. Pored toga, oni zadržavaju tu stabilnost i posle dužeg skladištenja. Na primer, Ir-jedinjenja zadržavaju iste osobine i sa 3-4 godine skladištenja bez nekih specijalnih uslova.

Zahvaljujući svojoj dobroj isparljivosti i termičkoj stabilnosti u gasovitom i kondezovanom stanju,  $\beta$ -diketonati sa trifluormetil grupama u ligandima su najpogodniji prekursori za depoziciju Pt i Pd.

## 5. ZAKLJUČAK

- Prednosti CVD i MOCVD postupaka, u odnosu na ostale postupke prevlačenja su: mogućnost prevlačenja površine veoma složenih konfiguracija sa filmovima ravnomerne debljine, primena selektivne depozicije (rast filma samo na željenom delu podloge), i možda, najvažnije, da se depozicija može ostvariti na niskim temperaturama (omogućava depoziciju metala i na termički osetljivim podlogama).

- Ovi procesi nemaju još uvek široku industrijsku primenu, zbog: nemogućnosti dobijanja filma dobrog kvaliteta (sastav, debljina, mikrostruktura), male brzine depozicije, kontrole procesa u željenom pravcu, suviše skupih prekursora za primenu u industrijske svrhe.
- Kriterijumi za izbor odgovarajućeg prekursora, za određeni CVD ili MOCVD postupak, su brojni i raznovrsni. Pravilniji izbor prekursora, uslovljava uspješniji proces.
- Potrebna su dalja istraživanja u pravcu dobijanja novih prekursora, sa dobrim isparljivim i termičkim karakteristikama, što jednostavnijih mehanizama i kinetike reakcija na površini (tj. fizičko-hemijskih osobina). Značajno je takođe, i dalje usavršavanje reaktora, kao i stvaranje optimalnih radnih uslova u procesu.

### LITERATURA

- [1] Jensen K.F., Chem.Eng.Sci., 42(1987)923-958.
- [2] Hampden-Smith M.J., Kodas T.T., Chem.Vap.Deposition, 1(1995)8-23,
- [3] Maury F., J. de Physique IV C5, 5(1995) 449 – 462.
- [4] Igumenov I.K., J. de Physique IV C5, 5(1995) 489 – 496.
- [5] Đurić D., Diplomski rad, TMF, Beograd 1996.