

УДК 621.793

АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РЕАГЕНТОВ И МАТЕРИАЛОВ ПОДЛОЖЕК ПРИ НАНЕСЕНИИ ТАНТАЛОВЫХ ПОКРЫТИЙ

© 2016 г. О. Ю. Гончаров*, Р. Р. Файзуллин*, В. Н. Гуськов**, Л. Х. Балдаев***

*Физико-технический институт УрО Российской академии наук, Ижевск

**Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва

***ООО НПО Защитные покрытия, Москва

e-mail: olaf@nm.ru

Поступила в редакцию 30.07.2015 г.

Проведен анализ характера взаимодействия реагентов и материалов подложек при восстановлении бромида тантала кадмием при осаждении покрытий из тантала на металлические подложки Cu, Fe, Mo, Ni и сплавы 25X3M3NBЦА, Ni₃Al, ВКНА, ЖС32. Показано, что подложки из молибдена и никеля наиболее устойчивы к применяемым реагентам, медь и железо подвергаются травлению, а алюминий, хром и титан могут конкурировать с применяемым в качестве восстановителя кадмием. При наличии в сплавах углерода в промежуточном слое металл–покрытие будет образовываться карбид тантала, а примеси кислорода во всех случаях, кроме тех, когда в сплавах присутствует алюминий, будут удаляться в виде оксидов. В качестве оптимальных материалов для изготовления осаждения тантала следует использовать жаростойкую сталь с никелевым покрытием.

Ключевые слова: тантал, покрытия, металлические подложки.

DOI: 10.7868/S0002337X16030039

ВВЕДЕНИЕ

Тугоплавкие покрытия, содержащие тантал, применяются для защиты поверхности оборудования, работающего с агрессивными химическими веществами [1]. Слои на основе тантала и его соединений могут применяться как самостоятельно, так и в составе многослойных покрытий, а также в качестве диффузионных барьеров, катализаторов, в электронных, электровакуумных устройствах и др.

Для получения плотных высокочистых танталовых покрытий существуют высокотемпературные методы химического газофазного осаждения (CVD) на основе разложения галогенидов тантала [2]. Для снижения температуры осаждения применяют восстановление водородом [3–6]. Однако воздействие водорода на материал как подложки, так и самого покрытия способно приводить к деградации структуры и ухудшению их физико-химических свойств, в частности, существенному увеличению хрупкости. В качестве перспективных восстановителей, способных заменить водород, рассматривали металлы второй группы Cd, Zn [7]. Процесс восстановления TaBr₅ кадмием был экспериментально реализован и представлен в работах [8], получены танталовые покрытия хорошего качества.

При разработке методики нанесения покрытий необходимо рассматривать не только процесс осаждения покрытий, но и прогнозировать воз-

действие применяемых реагентов на обрабатываемые детали, а также материалы реакционной камеры. Такими материалами являются металлы Cu, Fe, Mo, Ni и сплавы 25X3M3NBЦА, Ni₃Al, ВКНА, ЖС32.

Цель исследования – термодинамический анализ взаимодействия реагентов и материалов подложек при получении танталовых покрытий восстановлением TaBr₅ кадмием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Параметры восстановления TaBr₅ кадмием в системе TaBr₅–Cd и осаждения тантала представлены в работе. В настоящей статье рассматривали осаждение тантала в термодинамических системах TaBr₅–Cd–M, содержащих материалы (M) и применяемых в качестве материалов подложек и/или реакционной камеры для нанесения покрытий. Для анализа взаимодействия выбрали металлы Cu, Fe, Mo, Ni, входящие в состав многих сплавов, а также две группы сплавов, используемых при высоких температурах. К первой группе жаропрочных и жаростойких сплавов относится сталь 25X3M3NBЦА, сохраняющая высокие вязкостные и прочностные свойства до температур 1023 К [9]. Во второй группе защищаемых высокотемпературных конструкционных

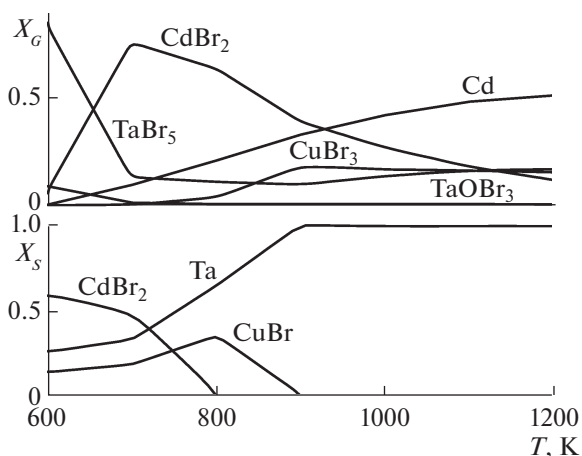


Рис. 1. Температурные зависимости равновесных составов (мол. доли) газовой (X_G) и конденсированной (X_S) фаз в системе $TaBr_5$ – Cd – Cu (содержание меди не указано).

материалов – суперсплавов – рассмотрены Ni_3Al , ЖС32, ВКНА [10, 11].

Как и в работе, при проведении термодинамического анализа использовали модель химического газофазного осаждения в реакторах проточного типа, в которой реагирующие компоненты смешиваются и вступают в химические реакции в пограничном слое над поверхностью подложки. Система пограничный слой–подложка – стационарна, что позволяет использовать для ее описания модель локального термодинамического равновесия. Расчет характеристик равновесия такой системы выполняли по методике [12], основанной на вычислении экстремума энтропии системы при соблюдении ряда граничных условий с помощью программного комплекса для термодинамического моделирования химических и фазовых равновесий АСТРА (автор Б.Г. Трусов, МГТУ им. Баумана).

При проведении расчетов равновесных составов систем $TaBr_5$ – Cd – M задавали следующие исходные параметры:

- используемые в качестве подложки для осаждения материалы (M): Cu , Fe , Cr , Mo , Ni , сплав 25X3M3NBЦА ($Fe_{92.7} Cr_{3.2} Mo_{1.8} Nb_{0.05} Mn_{0.2} Si_{0.25} C_{1.2} Ni_{0.6}$ ат. %), сплав ВКНА ($Ni_{69.9} Al_{17} Cr_6 Mo_2 Ti_2 Fe_1 Si_2 C_{0.1}$ ат. %), сплав ЖС32 ($Ni_{62} Al_{14} Cr_6 Mo_1 W_3 Ta_3 Nb_1 Co_9 C_1$ ат. %);

- содержание компонентов в системе: 98 ат. % – гелия с примесью 10^{-5} % кислорода, 1 ат. % – M, 1 ат. % – газообразных реагентов $TaBr_5$ и Cd ($TaBr_5/Cd = 1/2$);

- температуру реакционного пространства варьировали от 600 до 1200 К, с шагом 20°;

- общее давление в реакционном пространстве принимали равным 1.01×10^5 Па;

– учитывали возможность образования следующих компонентов в газовой фазе: O , O_2 , O_3 , Br , Br_2 , BrO , Cd , Cd_2 , CdO , $CdBr$, $CdBr_2$, Cd_2Br_4 , Cu , Cu_2O , CuO , Ta , TaO , TaO_2 , $TaBr_5$, $TaOBr_3$ и конденсированных веществ: Cd , CdO , $CdBr_2$, Cu , Cu_2O , CuO , Ta , Ta_2O_5 , $TaBr_2$, $TaBr_3$, $TaBr_4$, $TaBr_5$. Кроме того, для каждого из материалов “M” учитывали собственный набор возможных компонентов. Для проведения расчетов термодинамические свойства (энтальпии образования, приведенные энергии Гиббса) использовали базу данных программы АСТРА, основу которой составляет информация, приведенная в [13].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Системы $TaBr_5$ – Cd – Mo , $TaBr_5$ – Cd – Ni . В обеих системах для заданных расчетных параметров осаждение относительно чистого тантала с содержанием примесей менее 0.001 ат. % возможно при температурах выше 800 К. Ниже указанной температуры на поверхности может образоваться бромид кадмия. Важно отметить, что небольшие примеси кислорода, присутствие которого предполагается по условиям расчетов как обязательно существующее в реальных системах, будут полностью связываться в летучие оксидобромиды $TaOBr_3$ и удаляться из зоны реакции.

В системе $TaBr_5$ – Cd – Mo при температурах выше 900 К возможно незначительное воздействие реагентов на молибденовую подложку с образованием в газовой фазе бромидов $MoBr_3$ и $MoBr_4$. Однако даже при температуре 1200 К общее содержание $MoBr_3$ и $MoBr_4$ не будет превышать 0.3 мол. %.

В системе $TaBr_5$ – Cd – Ni при температурах выше 900 К реагенты могут взаимодействовать с никелевой подложкой с образованием в газовой фазе бромидов $NiBr$ и $NiBr_2$, однако общее содержание этих соединений даже при температуре 1200 К не превысит 0.6 мол. %.

Во всех рассматриваемых случаях осаждение тантала приводит к появлению ситуации, в которой тантал осаждается на тантал. В такой системе будут наблюдаться те же закономерности, что и с подложками Mo и Ni . По отношению к используемым реагентам молибден, никель и тантал являются сравнительно инертными материалами, следовательно, рассматриваемые материалы можно рекомендовать к использованию в качестве подложек и конструкционных материалов для изготовления реактора CVD.

Система $TaBr_5$ – Cd – Cu . Как следует из результатов расчетов (рис. 1), осаждение чистого тантала возможно только выше температуры 900 К. Ниже этого значения температуры бром будет взаимодействовать с медной подложкой, образуя

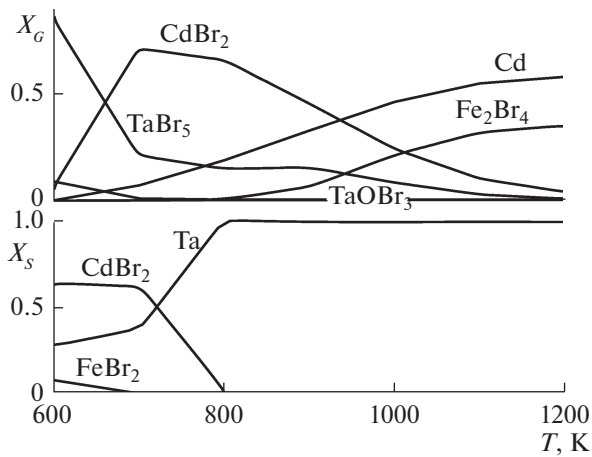


Рис. 2. Температурные зависимости равновесных составов (мол. доли) газовой (X_G) и конденсированной (X_S) фаз в системе $TaBr_5$ -Cd-Fe, содержание железа (подложка) не указано.

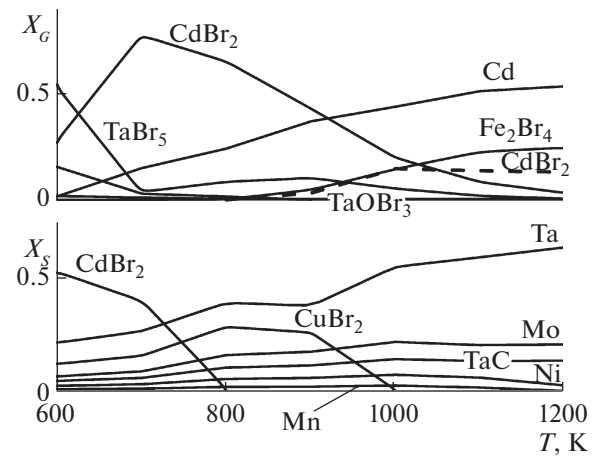


Рис. 3. Температурные зависимости равновесных составов (мол. доли) газовой (X_G) и конденсированной (X_S) фаз в системе $TaBr_5$ -Cd-сталь (содержание железа не указано).

на поверхности твердый монобромид $CuBr$. При более высоких температурах монобромид меди не образуется, однако медная подложка будет немного травиться с образованием газообразного $CuBr_3$.

Следует заметить, что травление меди незначительно и не может привести к существенному изменению процесса осаждения. К тому же травление будет протекать только до тех пор, пока поверхность подложки не покроется слоем тантала. Небольшие примеси кислорода также будут связываться в газообразные оксибромиды типа $TaOBr_3$ и удаляться из зоны реакции.

Система $TaBr_5$ -Cd-Fe. Из результатов расчетов, представленных на рис. 2, следует, что чистый тантал может осаждаться при температурах выше 800 К. Ниже этой температуры одновременно с танталом будет осаждаться дибромид кадмия. Кроме того, при температурах ниже 700 К железо взаимодействует с бромом с образованием твердого $FeBr_2$ на поверхности подложки. Но при температурах выше 800 К бромиды железа будут переходить в газовую фазу в виде газообразного димера Fe_2Br_4 , что вызовет небольшое травление подложки. Удалению примесей кислорода из реакционной зоны будет способствовать образование оксибромида $TaOBr_3$.

Следует отметить, что поскольку железо не образует соединений с кадмием [14], а растворимость кадмия в железе очень низка — 10^{-4} ат. %, то последнее можно использовать в качестве материала для изготовления испарителя кадмия.

Система $TaBr_5$ -Cd-сталь. Представленные на рис. 3 результаты расчетов показывают, что при температурах ниже 1000 К на поверхности стали 25Х3М3НБЦА, содержащей хром в качестве легирующего элемента, возможно образование твердо-

го дибрида $CuBr_2$, поэтому относительно чистый тантал будет осаждаться при более высоких температурах. Наличие углерода в стали приводит к образованию карбида тантала на границе раздела сталь-тантал. Выше 800 К возможно травление подложки с образованием газообразных бромидов Fe_2Br_4 и $CuBr_2$. Так же, как и в рассмотренных выше системах, примеси кислорода будут удаляться из реакционной зоны в виде оксибромида $TaOBr_3$.

Система $TaBr_5$ -Cd- Ni_3Al . Как показано на рис. 4, осаждение относительно чистого тантала на поверхности Ni_3Al возможно при температурах выше 700 К. Алюминий, находящийся в составе сплава, химически активнее кадмия, поэтому на

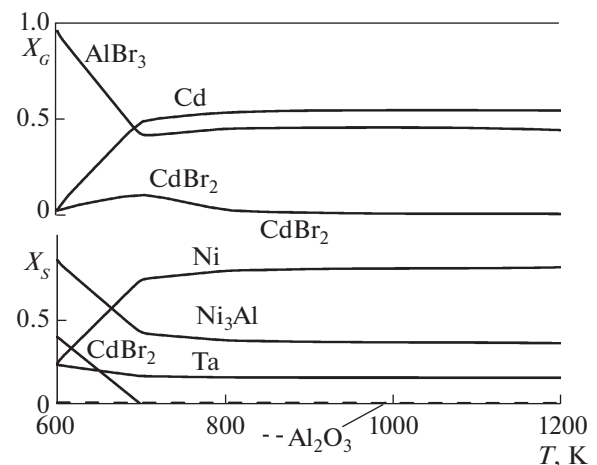


Рис. 4. Температурные зависимости равновесных составов (мол. доли) газовой (X_G) и конденсированной (X_S) фаз в системе $TaBr_5$ -Cd- Ni_3Al .

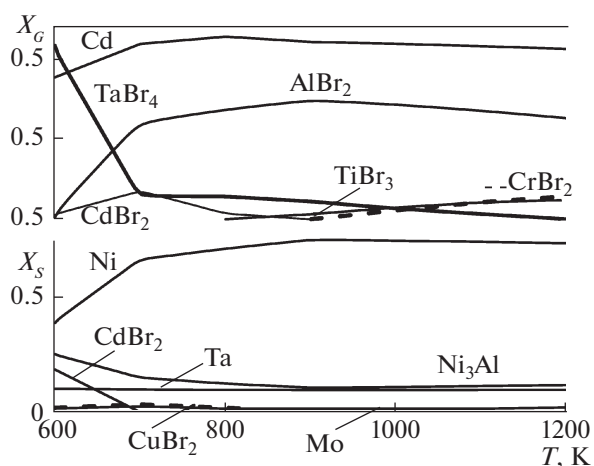


Рис. 5. Температурные зависимости равновесных составов (мол. доли) газовой (X_G) и конденсированной (X_S) фаз в системе $TaBr_5$ –Cd–ВКНА.

поверхности сплава Ni_3Al именно алюминий будет восстанавливать бромид тантала. При этом в газовую фазу переходит бромид $AlBr_3$, а содержание алюминия в поверхностных слоях сплава при этом должно уменьшаться. Кислород также будет реагировать на поверхности преимущественно с алюминием, образуя оксид алюминия. Наличие оксида Al_2O_3 на поверхности подложки может ухудшить адгезию и качество покрытий. Таким образом, для получения качественных покрытий в данной системе будет важна очистка поверхности подложки от оксидов, а участвующих в процессе осаждения реагентов – от примесей кислорода.

Система $TaBr_5$ –Cd–ВКНА. Для системы $TaBr_5$ –Cd–ВКНА (рис. 5) будут проявляться такие закономерности, характерные для системы $TaBr_5$ –Cd– Ni_3Al , как восстановление бромидов тантала алюминием с переходом в газовую фазу бромида $AlBr_3$ и образованием на поверхности подложки оксида Al_2O_3 (не показан на рисунке в связи с его малым содержанием). В отличие от сплава Ni_3Al , в сплаве ВКНА присутствуют титан и хром. При температурах ниже 900 К хром будет образовывать на поверхности подложки твердый бромид $CrBr_2$, поэтому покрытие из относительно чистого тантала можно будет получить только выше температуры 900 К. Кроме того, присутствующие в сплаве ВКНА титан и хром, так же, как и алюминий, будут восстанавливать бромиды тантала, переходя в газовую фазу в виде бромидов. Такое “вытравливание” алюминия, хрома и титана из подложки, вследствие образования их летучих соединений с бромом будет возможно до тех пор, пока на поверхности не образуется слой тантала. Примесь углерода в сплаве будет связываться в

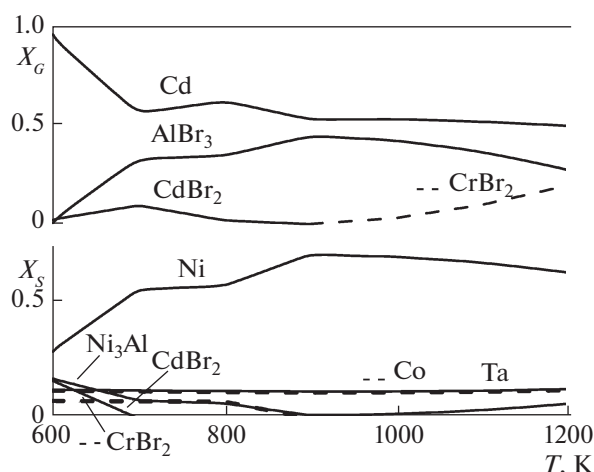


Рис. 6. Температурные зависимости равновесных составов (мол. доли) газовой (X_G) и конденсированной (X_S) фаз в системе $TaBr_5$ –Cd–ЖС32.

карбид тантала TaC (не показан на рисунке в связи с его малым содержанием).

Система $TaBr_5$ –Cd–ЖС32. Результаты расчетов (рис. 6) для данной системы показали наличие тех же закономерностей, что для системы $TaBr_5$ –Cd–ВКНА. Так, ниже температуры 900 К на поверхности подложки возможно образование твердых бромидов $CrBr_2$ и $CdBr_2$, поэтому осаждение относительно чистого тантала следует проводить выше температуры 900 К. В результате образования на поверхности подложки из рассматриваемого сплава летучих бромидов хрома и алюминия возможно некоторое травление подложки. Кроме того, окисление алюминия кислородом с образованием Al_2O_3 (не показан на рисунке) способно снизить качество покрытия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ процессов осаждения тантала в системах $TaBr_5$ –Cd–М (М: металлы Cu, Fe, Mo, Ni и сплавы 25Х3МЗНБЦА, Ni_3Al , ВКНА, ЖС32) с примесью кислорода показал следующее.

Во всех системах покрытие из относительно чистого тантала может быть получено при температурах выше 900 К.

Подложки из молибдена и никеля наиболее устойчивы к воздействию реагентов, применяемых для рассматриваемого способа осаждения тантала. Cu и Fe более активны и могут образовывать бромиды на подложке и в газовой фазе, что приведет к небольшому травлению подложки. Al, Cr, Ti более активнее и способны в восстанавливать бромид тантала, конкурируя с кадмием, что может существенно влиять на состав поверхности как подложки, так и покрытия.

При наличии в сплаве углерода на границе металл–покрытие образуется карбид тантала. В том случае, если в составе сплава присутствует алюминий, примеси кислорода будут связываться в оксид Al_2O_3 . При отсутствии алюминия кислород будет удаляться в виде летучего оксибромида тантала $TaOBr_3$.

При выборе конструкционного материала реакционной камеры предпочтительно использовать наиболее технологичный и дешевый материал, поэтому в качестве оптимального материала для реакционной камеры целесообразно использовать жаростойкую сталь с защитным никелевым покрытием.

Работа выполнена в рамках проекта RFMEFI 58214X0005 при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках мероприятия 1.4 “Проведение прикладных научных исследований, направленных на решение комплексных научно-технологических задач”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Маслов А.А., Оствальд Р.В., Шагалов В.В., Маслова Е.С., Горенюк Ю.С.* Химическая технология ниобия и тантала. Томск: Томский политехн. ун-т, 2010. 97 с.
2. *Chemical Vapour Deposition Precursors, Processes and Applications / Eds. Jones A.C., Hitchman M.L.* Published by Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, 2009. 582 p.
3. *Wang L.* Chemical Vapor Deposition of Thin Films for ULSI Interconnect Metallization: A Dissertation for the Degree of Doctor of Philosophy. Louisiana, 2005. 197 p.
4. *Weizhong Chen.* Synthesis and Characterization of Plasma Enhanced Chemically Vapor Deposited Tantalum Films: A Dissertation for the Degree of Doctor of Philosophy. 2008. 101 p.
5. *Гончаров О.Ю., Файзуллин Р.Р., Шадрин М.Г., Канунников М.Ф.* Химическое газофазное осаждение пленок Mo, Re, Ta // Неорган. материалы. 1999. Т. 35. № 10. С. 1161–1164.
6. *Гончаров О.Ю., Файзуллин Р.Р., Гуськов В.Н., Балдаев Л.Х.* термодинамический анализ химического газофазного осаждения та восстановлением галогенидов тантала кадмием и цинком // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 6. С. 655–659.
7. *Медведев И.А.* Цинкотермическое восстановление пентахлорида тантала: Дис. ... канд. техн. наук. М., 2006. 125 с.
8. *Гончаров О.Ю., Ильин И.А., Титоров Д.Б., Титорова Д.В.* Текстуры покрытий молибдена, тантала и борида гафния, полученных химическим газофазным осаждением // Перспективные материалы. 2008. № 4. С. 69–73.
9. *Позняк Л.А., Скрынченко С.И.* Штамповые стали. М.: Металлургия, 1980. 244 с.
10. *Терехин А.М.* Повышение долговечности лопаток турбин газотурбинных двигателей нанесением модифицированных комбинированных покрытий системы Ni–Al–Cr: Дис. ... канд. техн. наук. М., 2008. 128 с.
11. *Степанова Н.Н., Давыдов Д.И., Родионов Д.П. и др.* Структура и механические свойства монокристалла Ni_3Al при высокотемпературной деформации // Физика металлов и металловедение. 2011. Т. 111. № 4. С. 421–427.
12. *Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.
13. *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 1–4. М.: Наука, 1978–1982.
14. *Qin A., Wang R., Wang Y., Wang J. et al.* Thermodynamic Assessment of the Cd–X (X = Sn, Mn, Fe) systems CALPHAD // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2014. V. 47. P. 83–91.