

О.Ю. Гончаров – к.х.н., г.н.с., -

ООО «НПО «Защитные покрытия» МО, Климовск, Российская Федерация

Р.Р. Файзуллин – к.т.н., в.н.с.

ООО «НПО «Защитные покрытия» МО, Климовск, Российская Федерация

В.Н. Гуськов – д.х.н., действительный член академии инженерных наук

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) Москва, Российская Федерация

Л.Х. Балдаев – д.х.н., генеральный директор

ООО «ТСЗП» Москва, Российская Федерация

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО БЕЗВОДОРОДНОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ БЕСКИСЛОРОДНЫХ ТУГОПЛАВКИХ МАТЕРИАЛОВ

Рассмотрена проблема разработки оборудования для безводородного низкотемпературного химического газофазного осаждения (CVD) покрытий тугоплавких материалов. Предложены конструктивные решения для испарения/сублимации и транспортировки прекурсоров в реакционную зону.

Ключевые слова: химическое газофазное осаждение, тугоплавкие материалы, CVD оборудование.

O.Yu. Goncharov – Cand. of Chemical Sciences, Scientific Secretary

e-mail: olaf@nm.ru

Physical-Technical Institute Ural Branch of RAS, FANO Russia, Izhevsk, Russian Federation

Р.Р. Файзуллин – Cand. of Techn. Sciences, Leading Researcher

LTD NPO «Protective coating» Moscow, Russian Federation Москва, Российская Федерация

В.Н. Гуськов – Doctor of Chem. Sciences, Member of Academy of Engineering Sciences,

Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, Moscow, Russian Federation

Л.Х. Балдаев – Doctor of Techn. Sciences, General Director

LTD «TSZP» Moscow, Russian Federation

EQUIPMENT FOR THE HYDROGEN-FREE CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF OXIGEN- FREE REFRACTORY MATERIALS

The problem of the development of equipment for hydrogen-free low-temperature chemical vapor deposition (CVD) coatings of refractory materials was discussed. Constructive solutions for the evaporation / sublimation and transport of precursors into the reaction zone are offered.

Keywords: chemical vapor deposition, refractory materials, CVD equipment.

ВВЕДЕНИЕ

К тугоплавким металлам принято относить [1] металлы, плавящиеся выше температуры плавления железа (кроме металлов платиновой группы и тория). Тугоплавкие металлы образуют ряд бескислородных соединений: бориды, карбиды, силициды и нитриды, которые также являются тугоплавкими [2]. Тугоплавкие материалы применимы во многих важнейших отраслях промышленности: в авиационной, космической, ядерной, химической, электронной, электротехнической, медицинской и других.

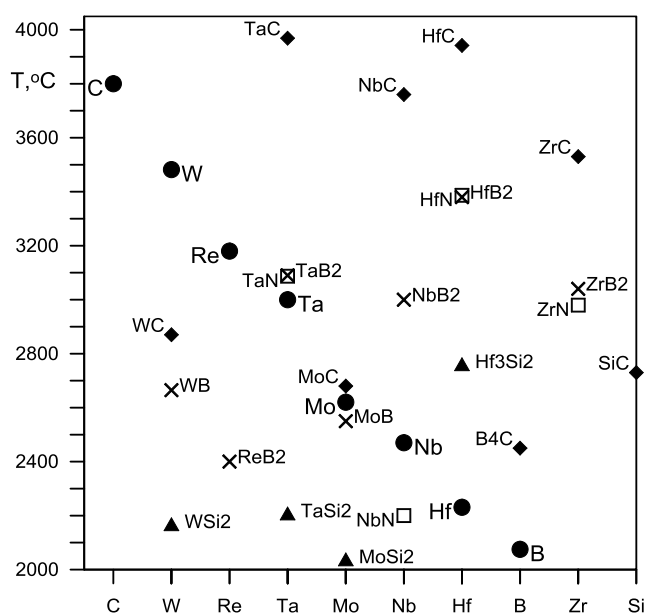


Рис.1. Температуры плавления тугоплавких металлов и их бескислородных соединений, по данным [1, 3 - 7].

На рисунке 1 представлены тугоплавкие материалы с температурами плавления выше 2000 °C (рис.1). При их получении в компактной форме, как правило, приходится использовать технологически сложные и дорогостоящие процессы. Поэтому часто выгоднее и проще наносить тугоплавкие материалы в виде покрытий, создаваемых с помощью наплавки, напыления или осаждения.

Широко применяемые газофазные методы осаждения [8], позволяют получать материалы высокой чистоты и покрытия, не требующие дальнейшей обработки, а также управлять составом и структурой покрытий. При газофазном осаждении конденсация компонентов покрытий на поверхности изделий может проводиться физическими методами (PVD - Physical Vapour Deposition) [9, 10] или методами химического газофазного осаждения (CVD - Chemical Vapour Deposition) [11, 12, 13].

Преимуществами PVD [14] являются относительно высокие скорости и низкие температуры осаждения (от 450°C), а к недостаткам относят слабую адгезию покрытий, высокую стоимость оборудования и малые партии обрабатываемых изделий. Методы CVD лишены указанных недостатков и, кроме того, с их помощью проще наносить равномерные покрытия на детали сложной формы. К сожалению, процессы CVD, такие, как водородное восстановление галогенидов металлов, требуют более высоких температур – выше 800°C.

Для снижения температуры CVD процесса в качестве прекурсоров можно использовать металлоорганические соединения (Metal-organic Chemical Vapour Deposition - MOCVD). Для получения некоторых тугоплавких материалов синтезированы приемлемые металлоорганические прекурсоры. Однако металлоорганические соединения зачастую ядовиты, а наличие в них водорода, углерода и кислорода способствует образованию вредных примесей: гидридов, карбидов и оксидов.

Снижению температур CVD способствует инициирование химического осаждения физическими воздействиями, например, плазмой [15] (PECVD - plasma-enhanced CVD). К сожалению, такой гибридный метод наследуют ряд недостатков обычного PVD. Кроме того, применение плазмы в процессах водородного восстановления галогенидов не снижает негативного влияния водорода, который может растворяться в покрытии и подложке, приводя к разрушению структуры материалов и образованию гидридов, что существенно ухудшает их защитные свойства, особенно для Ta, Nb, Hf, Zr.

В качестве перспективных восстановителей, позволяющих снизить температуру осаждения и заменить водород в процессе восстановления галогенидов, мы рассматривали металлы второй группы периодической системы: Cd, Zn [16 - 19]. Апробация предложенной методики была проведена в кварцевом реакторе. В настоящей статье рассматривается существующее CVD оборудование и некоторые технические решения по его адаптации при построении исследовательских установок, реализующих возможности предложенной методики.

УСТАНОВКИ ДЛЯ CVD

Отсутствие недорогих отечественных комплектующих необходимых, например, для работы с чистыми газами (труб, фиттингов, электро-клапанов), вакуумного оборудования (ВЧ-генераторов и согласующих устройств) затрудняет разработку и создание CVD установок в России. Имеющиеся на отечественных предприятиях CVD установки используют, в основном, зарубежное оборудование. Разработка новых российских CVD (PECVD) установок ориентирована, за редким исключением, на нужды

микроэлектроники.

Так в НИИ Точного Машиностроения разработаны установки для газофазного осаждения такие, как ИЗОПЛАЗ ТМ и ИЗОТРОН ТМ, а также кластерное оборудование МКНТУ-6, состоящее из загрузочно – транспортной системы и модулей для выполнения операций травления, осаждения и исследования покрытий.

ЗАО «Нанотехнология МДТ» разработана модульная технологическая платформа для формирования нанотехнологических комплексов с кластерной компоновкой (НАНОФАБ), включающая в себя модуль плазмохимического и атомно-слоевого осаждения, предназначенный для получения оксидных и нитридных покрытий для нужд микро и нанoeлектроники.

АО «НПЦ газотурбостроения «Салют» разработаны [20] газовые циркуляционные установки типа УМДП, применяющиеся для создания диффузионных и конденсационных защитных покрытий на лопатках газовых турбин.

За рубежом CVD технологии применяются значительно шире. Только в европейских странах в отраслях, связанных с осаждением покрытий, задействовано более 500 тыс. человек [8]. Налажено производство различного промышленного CVD оборудования. Например, продукция швейцарской компании Sucotec ориентирована на создание промышленных CVD установок, в которых можно, в частности, осаждают такие тугоплавкие покрытия, как HfC, ZrC, WC_x, HfN, ZrN, HfB₂.

Некоторые зарубежные компании предлагают свою продукцию через представителей в России. Например, в Санкт-Петербурге находится представительство финской компании Venep, предлагающей оборудование для исследований, а также для серийного и непрерывного промышленного производства. Оборудование для MOCVD и SprayCVD производства французской компании ANNEALSYS предлагается компанией «Энергоавангард». MSH Techno предлагает CVD оборудование компании NHV LTD, Индия, предназначенное для проведения процессов разных типов: PECVD и ICP CVD, LPCVD, ALD, DLC, MOCVD. Группа компаний «Криосистемы» представляет в России CVD оборудование американской компании First Nano, являющейся подразделением CVD Equipment Corporation. Это, например, установки химического осаждения серии EasyTube, которые производятся в модульном исполнении.

Все рассмотренные выше CVD установки содержат в своем составе следующие основные системы:

- 1) Блок подачи газов;
- 2) Блок утилизации отработанных газов;
- 3) Блок испарителей, задающих концентрации реагентов-прекурсоров;

4) Реакционная камера.

Конструктивные особенности указанных блоков известны [11, 12]. Функции первого и второго блоков практически не зависят от вида осаждаемых покрытий и способа CVD. Блок 3, задающий содержание прекурсоров, и реакционная камера (блок 4) адаптируются под тип CVD процесса и вид обрабатываемых деталей. Как уже отмечалось ранее, в России большая часть собственных и закупаемых CVD установок ориентирована на нужды микроэлектроники. Поэтому испарители и реакторы существующих установок малоприспособны для осаждения тугоплавких покрытий с помощью безводородной методики, предложенной нами.

ВЫБОР КОНСТРУКЦИИ CVD УСТАНОВКИ ДЛЯ БЕЗВОДОРОДНОГО ОСАЖДЕНИЯ ТУГОПЛАВКИХ МАТЕРИАЛОВ

Испаритель для создания необходимой концентрации реагентов-прекурсоров

В большинстве CVD установок используются «одноисточниковые» испарители, в которых смесь прекурсоров испаряется из одного источника-испарителя. Задавая соотношение прекурсоров в смеси можно управлять концентрациями каждого прекурсора в газовом потоке. При восстановлении галогенидов металлами смешивать прекурсоры в одном испарителе нельзя, требуются «многоисточниковые» испарители с отдельным испарением прекурсоров. Проблемой таких испарителей [21, 22] является низкая точность поддержания концентраций прекурсоров в газовых потоках, поступающих в реактор. Даже при небольших отклонениях от заданных значений температур испарения соотношение концентраций прекурсоров изменяется, что ведет к существенным отклонениям стехиометрии осаждаемых соединений и, следовательно, к плохой воспроизводимости состава и свойств покрытий. Например, при использовании прекурсоров TaBr₅, CCl₄ и Cd изменение их соотношения нарушит стехиометрию TaC.

Нами был разработан универсальный испаритель/сублиматор для дозирования жидких и твердых прекурсоров, который состоит из корпуса 1 (рис. 2), герметично закрытого снизу крышкой 2, прикрепленной резьбовыми шпильками 3. Внутри испарителя/сублиматора находится разделенный перегородками 4 канал камеры-испарителя/сублиматора 5, заполненный испаряемым веществом 6. Подача газа-носителя обеспечивается патрубком 7. Насыщенной парами испаряемого вещества парогазовая смесь выходит из патрубка 8.

Такая форма испарителя/сублиматора увеличивает длину пути протекания газа-носителя над испаряемым или сублимируемым веществом и приводит к увеличению времени контакта прекурсора с газом-носителем. Это способствует получению

насыщенных паров вещества в газе и, таким образом, увеличивает точность создания необходимой концентрации вещества в газе при заданной температуре. Компактная конструкция испарителя/сублиматора позволяет поддерживать практически одинаковую температуру испарения или сублимации на всем пути протекания газа-носителя, что также положительно влияет на точность поддержания необходимой и постоянной концентрации прекурсора в газовой смеси.

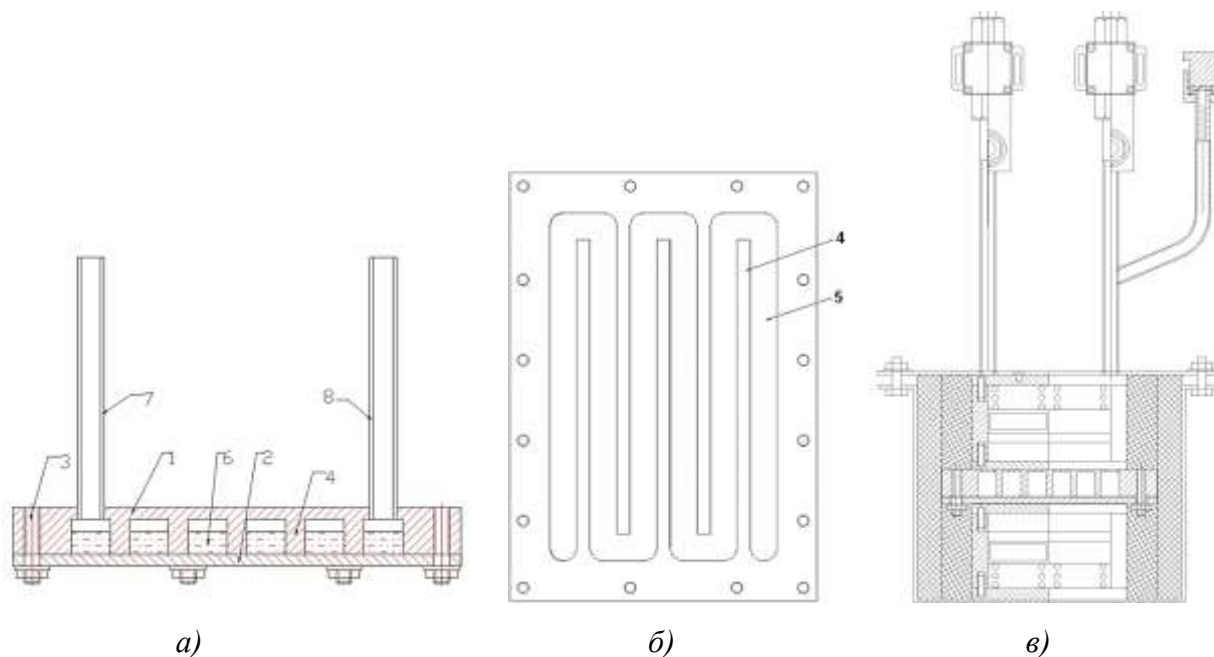


Рис. 2. Испаритель/сублиматор для дозирования твердых и жидких реагентов: *а* – вид сбоку, *б* – вид снизу, *в* – размещение испарителя в термостате.

Реактор для проведения осаждения

В реакторах циркуляционного типа прекурсоры в реакционной камере могут взаимодействовать между собой не только на подложке с осаждением покрытия, но и в газовой фазе с образованием порошков. Восстановление галогенидов металлами восстановителями может протекать более активно и быстро, чем водородом. Поэтому образование порошков в этом случае более вероятно, особенно в процессе циркуляции реагентов в реакционной камере.

Для уменьшения время взаимодействия прекурсоров в газовом потоке вдали от подложки нами предложен реакторный блок проточного типа с подачей прекурсоров по отдельным каналам и их смешением вблизи подложки с помощью набора сопел. Схему подачи прекурсоров в таком реакторе рассмотрим на примере осаждения карбида тантала из $TaBr_5$, Cd и CCl_4 на образцы плоской формы.

Как видно на рис. 3, все узлы для подачи прекурсоров размещаются в специальном трубчатом отсеке реактора. Для испарения/сублимации высокотемпературных

прекурсоров установлен узел высокотемпературных испарителей, верхний из которых предназначен для подачи бромид тантала, а нижний для подачи кадмия. Нагревательные печи и элементы управления для задания необходимых температур на схеме не показаны. Конструкция испарителей/сублиматоров аналогична приведенной на рис.3, но состоит не из одной, а из двух расположенные друг над другом сообщающихся между собой камер с испаряемым/сублимируемым веществом (для увеличения пути насыщения). Подающийся в устройство газ насыщается в испарителе/сублиматоре парами соответствующего прекурсора и затем поступает в реакционное пространство через отдельное сопло.



Рис.3. Схема подачи прекурсоров в реакторный блок с испарителями и соплами для подачи прекурсоров в реакционную камеру.

Поток газа, насыщенный парами CCl_4 , поступает по среднему каналу подачи газа (обозначен CCl_4 на рис.3) и доставляется в реакционную камеру через отдельное сопло, также как и другие прекурсоры. Концентрацию CCl_4 задают в газе-носителе с помощью отдельного термостатированного испарителя (рис.2).

Таким образом, газовые потоки, насыщенные парами прекурсоров из $TaBr_5$, Cd и CCl_4 поступают по независимым каналам в реакционную зону, смешиваются непосредственно вблизи образца и вступают в реакции с осаждением карбида тантала.

Заметим, что верхний испаритель/сублиматор в реакторе (рис.3) может использоваться в качестве генератора галогенида металла. Для этого его заполняют стружкой металла, через которую пропускают газ-носитель, насыщенный парами галогена. В этом случае галогенид металла образуется прямым синтезом из металла и

галогена, а затем его пары галогенида переносятся газом-носителем в реактор.

ВЫВОДЫ

Рассмотрены особенности применения химического газофазного осаждения (CVD) для получения покрытий тугоплавких материалов и показана целесообразность применения методики низкотемпературного безводородного осаждения при получении покрытий тугоплавких материалов.

Проведен краткий обзор имеющихся в России CVD установок и их основных элементов.

Предложены оригинальные конструктивные элементы блоков испарения/сублимации и подачи прекурсоров для установок CVD для применения технологии низкотемпературного безводородного осаждения при получении покрытий тугоплавких материалов.

Статья подготовлена 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».

Литература

1. Самсонов Г.В., Веницкий И.М. Тугоплавкие соединения. 2-е изд. М.: Металлургия, 1976. 560с.
2. Волочко, А. Т. Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы. Минск: Беларуская навука, 2013. 385 с.
3. Kosolapova, T. Y. Handbook Of High Temperature Compounds: Properties, Production, Applications. Published by CRC. 1990. 958 p.
4. Singh J. P., Petrovic J. High Temperature Structural Silicides. Proceedings of the 21st Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures // Ceramic Engineering and Science Proceedings, 1997. Vol. 18. Issue 3. PP.1 – 17.
5. Hugossona H.W., Janssonb U., Johanssona B., Erikssona O. Phase stability diagrams of transition metal carbides, a theoretical study // Chemical Physics Letters. 2001. Vol. 333. Issue 6. PP. 444-450.
6. Critical Melting Points and Reference Data for Vacuum Heat Treating / Ed. by Virginia Osterman and Harry Antes. Jr. Solar Atmospheres Inc. 2010. 41 p.

7. Mehmet Kayhan Transition Metal Borides: Synthesis, Characterization and Superconducting Dissertation: Darmstadt, Techn. Univ., 2013. 117 p.
8. Fuentes G.G., Almandoz E., Rodríguez R.J., et al. Vapour deposition technologies for the fabrication of hot-forming tools: a review // *Manufacturing Rev.* 2014. Vol.20. PP.1-17.
9. Mubarak A., Hamzah E., Toff M. R. M. Review of physical vapour deposition (PVD) techniques for hard coating // *Jurnal Mekanikal.* 2005. Vol.20. PP. 42-51.
10. Dobrzańska-Danikiewicz A. D. The development perspectives of Physical Vapour Deposition technologies // *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering.* 2012. Vol. 54. № 1. PP.103-109.
11. Сыркин В. Г. CVD-метод. Химическое парофазное осаждение. Москва: Наука, 2000. 496 с.
12. Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications / Ed. By Jones A. C., Hitchman M. L. Cambridge: Royal Society of Chemistry. Royal Society of Chemistry. 2009. 582p.
13. George S. M. Atomic Layer Deposition: An Overview // *Chemical Reviews.* 2010. Vol.110. № 1. PP.111–131.
14. Локтев Д., Ямашкин Е. Методы и оборудование для нанесения износостойких покрытий // *Наноиндустрия.* 2007. № 4. С.18-24.
15. Plasma Processing of Nanomaterials. / ed by Sankaran R. M. CRC Press (Taylor & Francis Group). 2011. 400 p.
16. 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. PP.1161-1164.
17. Гончаров О.Ю. Термодинамика газофазного осаждения карбидов в системе TaBr₅-CCl₄-Cd // *Неорганические материалы.* 2001. Т. 37. № 3. С.237-243.
18. 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.
19. Goncharov O.Yu., Faizullin R.R., Guskov V.N., Baldaev L.Kh. Thermodynamic analysis of Ta chemical vapor deposition via the reduction of tantalum halides with cadmium and zinc. *Inorganic Materials,* 2015. Vol. 51, № 6, PP. 593–597.
20. Шкретов Ю.П., Викулина Л.М., Терёхин А.М. Установки для получения жаростойких диффузионных покрытий газовым циркуляционным способом на наружных и внутренних

поверхностях рабочих лопаток ГТД и ГТУ. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2009 № 10. С. 50-56.

21. O'Brien P., Pickett N. L., Otway D. J. Developments in CVD Delivery Systems: A Chemist's Perspective on the Chemical and Physical Interactions Between Precursors // Chem. Vap. Deposition. 2002. Vol.8. № 6. P.237-249.

22. Nizard H., Benien H. A new evaporation system for chemical vapour deposition // Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo. 2007. Vol.26. № 3. P.151-156.

References

1. Samsonov G.V., Vinitkiy I.M. Tugoplavkie soedineniya. 2-e izd. [Refractory compounds. 2nd ed.]. M.: Metallurgiya [Moscow: Publishing House «Metallurgy»], 1976. 560 p.
2. Volochko, A. T. Ogneupornye i tugoplavkie keramicheskie materialy. [Refractory and refractory ceramic materials.] Minsk: Belarus. Navuka [Minsk: Publishing House «Belarus. Science»], 2013. 385 p.
3. Kosolapova, T. Y. Handbook Of High Temperature Compounds: Properties, Production, Applications. Published by CRC. 1990. 958 p.
4. Singh J. P., Petrovic J. High Temperature Structural Silicides. Proceedings of the 21st Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures // Ceramic Engineering and Science Proceedings, 1997. Vol. 18. Issue 3. PP.1 – 17.
5. Hugossona H.W., Janssonb U., Johanssona B., Erikssona O. Phase stability diagrams of transition metal carbides, a theoretical study // Chemical Physics Letters. 2001. Vol. 333. Issue 6. PP. 444-450.
6. Critical Melting Points and Reference Data for Vacuum Heat Treating / Ed. by Virginia Osterman and Harry Antes. Jr. Solar Atmospheres Inc. 2010. 41 p.
7. Mehmet Kayhan Transition Metal Borides: Synthesis, Characterization and Superconducting Dissertation: Darmstadt, Techn. Univ., 2013. 117 p.
8. Fuentes G.G., Almandoz E., Rodríguez R.J., et al. Vapour deposition technologies for the fabrication of hot-forming tools: a review // Manufacturing Rev. 2014. Vol.20. PP.1-17.
9. Mubarak A., Hamzah E., Toff M. R. M. Review of physical vapour deposition (PVD) techniques for hard coating // Jurnal Mekanikal. 2005. Vol.20. PP. 42-51.
10. Dobrzańska-Danikiewicz A. D. The development perspectives of Physical Vapour Deposition technologies // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. 2012. Vol. 54. № 1. PP.103-109.

11. Sirkin VG CVD-method. Chemical vapor deposition. Moscow: Science, 2000. 496 pp.
- Syrkin V. G. CVD-metod. Himicheskoe parofaznoe osazhdenie. [CVD-method. Chemical vapor deposition.]. Moskva: Nauka [Moscow: Publishing House «Science»]. 2000. 496 p.
12. Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications / Ed. By Jones A. C., Hitchman M. L. Cambridge: Royal Society of Chemistry. Royal Society of Chemistry. 2009. 582p.
13. George S. M. Atomic Layer Deposition: An Overview // Chemical Reviews. 2010. Vol.110. № 1. PP.111–131.
14. Локтев Д., Ямашкин Е. Методы и оборудование для нанесения износостойких покрытий // Наноиндустрия. 2007. № 4. С.18-24.
- Loktev D., Jamashkin E. Metody i oborudovanie dlja nanesenija iznosostojkih pokrytij [Methods and equipment for hardfacing] // Nanoindustrija [Nanoindustry]. 2007. № 4. PP. 18-24.
15. Plasma Processing of Nanomaterials. / ed by Sankaran R. M. CRC Press (Taylor & Francis Group). 2011. 400 p.
16. 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. PP.1161-1164.
17. Goncharov O. Yu. Termodinamika gazofaznogo osazhdenija karbidov v sisteme TaBr₅-CCl₄-Cd [Thermodynamics vapor deposition of carbides in the TaBr₅-CCl₄-Cd] // Neorganicheskie materialy [Inorganic materials]. 2001. Vol.37. № 3. PP. 237-243.
18. Goncharov O. Yu., Ilyin I. A., Titorov D. B., Titorova D. V. Tekstury pokrytij molibdena, tantala i borida gafnija, poluchennyh himicheskim gazofaznym osazhdeniem [Fyodorov Texture, molybdenum, tantalum and hafnium boride obtained chemical vapor deposition] // Perspektivnye materialy [Perspective materials]. 2008. № 4. PP. 69-73.
19. Goncharov O.Yu., Faizullin R.R., Guskov V.N., Baldaev L.Kh. Thermodynamic analysis of Ta chemical vapor deposition via the reduction of tantalum halides with cadmium and zinc. Inorganic Materials, 2015. Vol. 51, № 6, PP. 593–597.
20. Shkretov Yu. P., Vikulina L. M., Terjohin A. M. Ustanovki dlja poluchenija zharostojkih diffuzionnyh pokrytij gazovym cirkuljacionnym sposobom na naruzhnyh i vnutrennih poverhnostjah rabochih lopatok GTD i GTU [Plants for production of heat-resistant diffusion coatings gas circulation means on the outer and inner surfaces of the rotor blades of gas turbine engines and gas turbines] // Uprochnjajushhie tehnologii i pokrytija [Hardening and coating technology]. 2009. № 10. PP.50-56.

21. O'Brien P., Pickett N. L., Otway D. J. Developments in CVD Delivery Systems: A Chemist's Perspective on the Chemical and Physical Interactions Between Precursors // Chem. Vap. Deposition. 2002. Vol.8. № 6. PP. 237-249.
22. Nizard H., Benien H. A new evaporation system for chemical vapour deposition // Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo. 2007. Vol.26. № 3. P.151-156.