

УДК 621.45.038.7 : 667.661

**МОДУЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ УСТАНОВОК  
ХИМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ  
ТУГОПЛАВКИХ ПОКРЫТИЙ**

***О.Ю. Гончаров<sup>1</sup>, Р.Р. Файзуллин<sup>1,2</sup>***

***<sup>1</sup>ФГБУН Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск,  
olug@ya.ru***

***<sup>2</sup>ООО НПО Защитные покрытия, Подольск, Московской обл.***

*Разработан набор универсальных модулей по компоновке оборудования для химического газофазного осаждения покрытий. На базе разработанных модулей собрано три лабораторные исследовательские установки для осаждения покрытий на плоские образцы, трубы и изделия сложной формы. Получены покрытия  $\alpha$ -Ta и  $\beta$ -Ta с помощью нового безводородного низкотемпературного метода осаждения и покрытия из ZrN с применением традиционного метода. Получены покрытия из нитрида циркония толщиной до 30 мкм.*

Ключевые слова: химическое газофазное осаждение, методы CVD, защитные покрытия, износостойкость, тантал, нитрид циркония.

**MODULES FOR DEVELOPING EQUIPMENT  
FOR CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION OF REFRACTORY COATINGS**

***O.Y. Goncharov<sup>1</sup>, R.R. Faizullin<sup>1,2</sup>***

***<sup>1</sup>FSBIS Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of  
Sciences, Izhevsk***

***<sup>2</sup>Scientific Production Association Protective Coatings, LLC, Podolsk, Moscow Region***

*A set of universal modules for assembling research and small-scale equipment for chemical vapour deposition of coating has been developed. Based on the developed modules, three laboratory research installations were assembled for deposition of coating on flat samples, pipes and complex-shaped objects. The equipment enables to obtain  $\alpha$ -Ta and  $\beta$ -Ta coatings using a new hydrogen-free low-temperature deposition method as well as the deposition of ZrN coating using hydrogen.*

Keywords: chemical vapor deposition, CVD, protective coatings, wear-resistant coatings, tantalum coatings, zirconium nitride coatings.

## Введение

Химическое осаждение прекурсоров из газовой фазы (Chemical Vapour Deposition – метод CVD) используют для формирования покрытий на поверхности изделий при помощи химического взаимодействия реагентов (прекурсоров), поступающих к поверхности из газовой фазы [1].

Методы CVD позволяют формировать на изделиях поверхностные слои, которые в зависимости от материала покрытия могут повышать износостойкость, защитные свойства, теплопроводность и другие свойства. CVD технологии имеют следующие основные преимущества:

а) осаждение покрытий из тугоплавких металлов и керамических материалов, например SiC, ZrN, TaC, HfC, WC, HfB<sub>2</sub>, MoSi<sub>2</sub> и т.п.;

б) нанесение покрытий на поверхности деталей сложной формы, а также на их внутренние полости;

в) относительно высокие скорости роста покрытий за счет сильной концентрации реагентов в газовой фазе, в отличие от физических методов получения покрытий, используемых, как правило, при пониженном давлении.

Разработаны различные варианты организации процесса парофазного осаждения (рис. 1) [2] с применением атмосферного давления APCVD (atmospheric pressure CVD) и пониженного давления LPCVD (low pressure CVD), с непрерывной (continuous) и периодической подачей реагентов (вариант ALD – Atomic Layer Deposition). Взаимодействие реагентов можно инициировать повышением температуры (Thermal CVD), а также с помощью плазмы PECVD (Plasma enhanced CVD). Реагенты в реактор подают из нескольких источников или из одного источника в виде смеси, что часто используется для металлоорганических реагентов в варианте MOCVD.

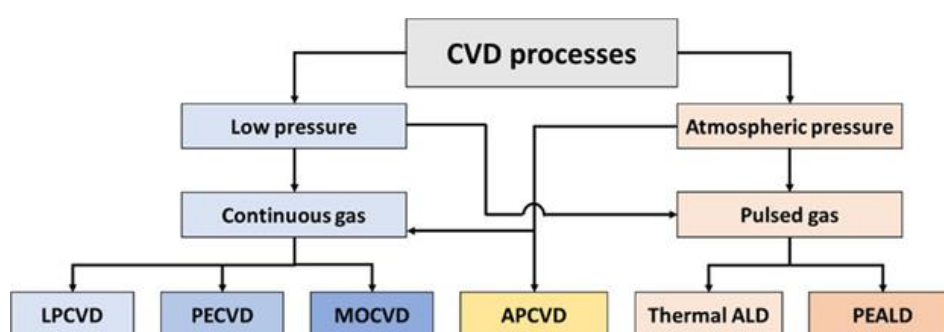


Рис. 1. Основные виды организации CVD процессов [2]

В России проводили разработки отдельных видов CVD процессов. При этом в основном использовали импортное оборудование. Оригинальное промышленное CVD оборудование было создано под потребности микроэлектроники для обработки пластин больших диаметров, а также для нанесения защитных покрытий диффузионного и конденсационного типа на детали газовых турбин [3]. Оборудование для нанесения

ALD-покрытий разрабатывали в Санкт-Петербургском государственном техническом университете совместно с Ботлихским радиозаводом [4].

Актуальной задачей для более широкого внедрения CVD технологий в России для производства мелкосерийных изделий является разработка и создание модульных исследовательских CVD установок [5], которые удовлетворяли бы следующим требованиям:

1) стандартизация и унификация большинства блоков и модулей, построенных в основном с использованием комплектующих российского производства, что позволит снизить стоимость CVD оборудования и обеспечит возможность его масштабирования и использования в производственных CVD-процессах;

2) многофункциональность, то есть возможность применения установки для проведения различных видов CVD (MOCVD, LPCVD, ALD, APCVD, Thermal CVD, PECVD);

3) обеспечение многоисточниковой параллельной подачи нескольких реагентов для управляемого получения многослойных и композитных покрытий;

4) управление процессами осаждения с помощью современного программного обеспечения с визуализацией процессов.

Целью настоящей работы является разработка модульного оборудования для построения исследовательских CVD установок для производства мелкосерийных изделий. Кроме того, была поставлена задача демонстрации функциональных возможностей разработанного оборудования при организации процессов осаждения покрытий.

### **Разработка исследовательского CVD оборудования**

При разработке CVD установок нами созданы прототипы установок из кварца, на которых отработывали элементы конструкции и работу отдельных блоков. Этот опыт использовали в дальнейшем при разработке общей конструкции установки ЭУ-ЛП (экспериментальная установка лабораторная для плоских образцов) и её основных блоков (рис. 2, а).

CVD установка ЭУ-ЛП включает в себя:

– блок энергоснабжения и управления (рис. 2, б) с использованием встроенной сенсорной панели (рис. 2, г) и компьютера с программным обеспечением для визуального управления процессами в системах CodeSys и MasterScada;

– модуль подготовки газов с набором ловушек для селективной очистки газов от кислорода, воды и углеводородов методами сорбции и с регуляторами расхода газов (рис. 2, в);

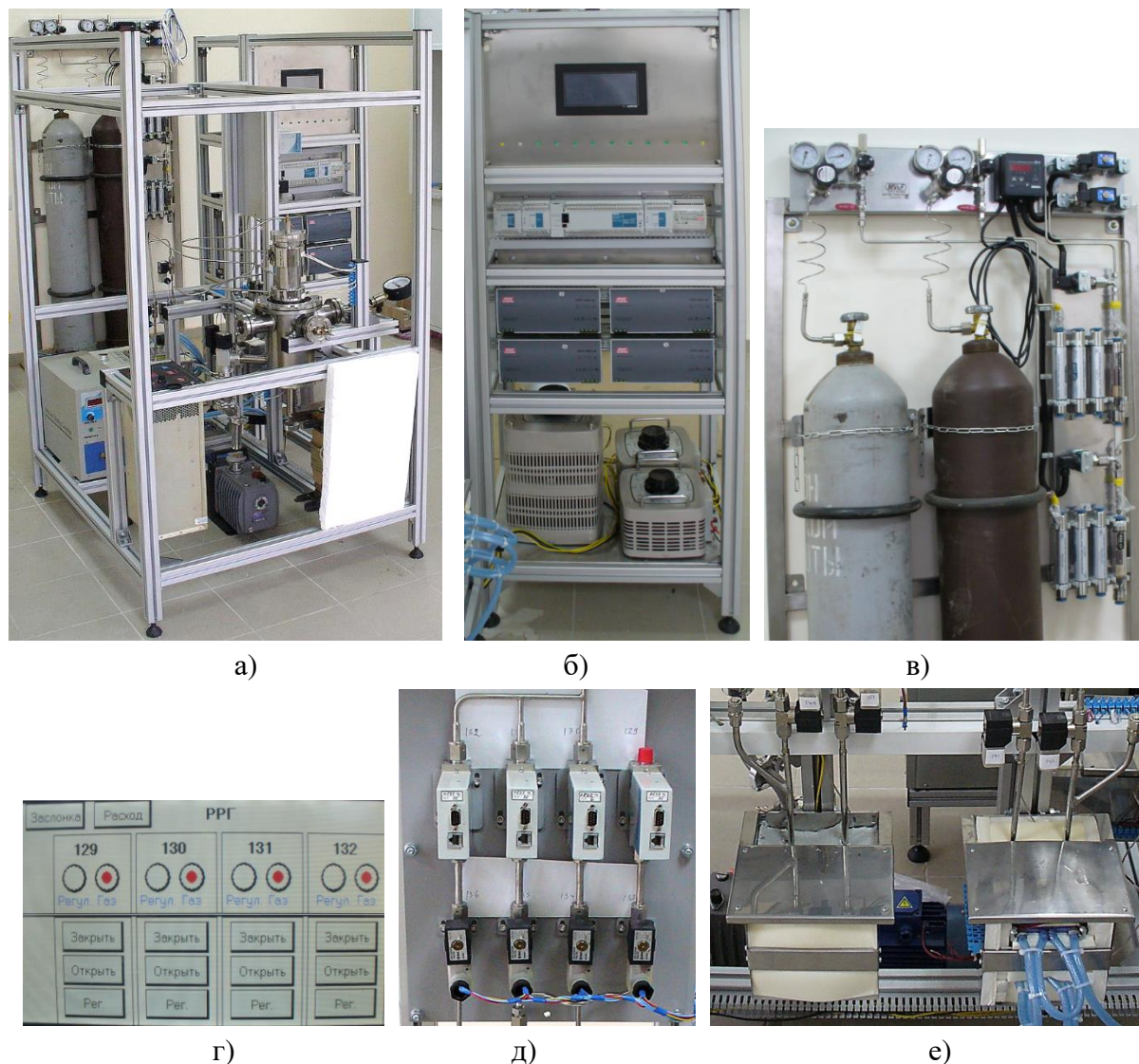
– блок регуляторов расхода газов (РРГ) с электроклапанами (рис. 2, д);

– блок модулей термостатированных дозаторов-испарителей [6] (рис. 2, е);

– реакторный блок вертикального типа с верхней подачей реагентов из модуля высокотемпературного дозирования (в верхней части) с двумя встроенными термостатированными дозаторами-испарителями твердых реагентов [7] (рис. 2, ж);

– модуль утилизации выходящих реагентов и газов (рис. 2, з) с подсоединением к вакуумной системе для поддержки рабочего давления во время проведения осаждения покрытий и герметизации установки.

Реактор (рис. 2, ж), в зависимости от оснастки, может работать в режиме состояния с холодными стенками, при котором образец в кварцевой трубке нагревается напрямую индуктором (максимум до ~1673 К). Кроме того, реактор может работать в режиме с горячими стенками с использованием резистивного нагревателя или при размещении образцов в стальной трубке, нагреваемой индуктором. Процессы в реакторе можно проводить при атмосферном или пониженном давлении. Реакционная область предназначена для образцов размерами не более 40×40×50 (мм).



а)

б)

в)

г)

д)

е)

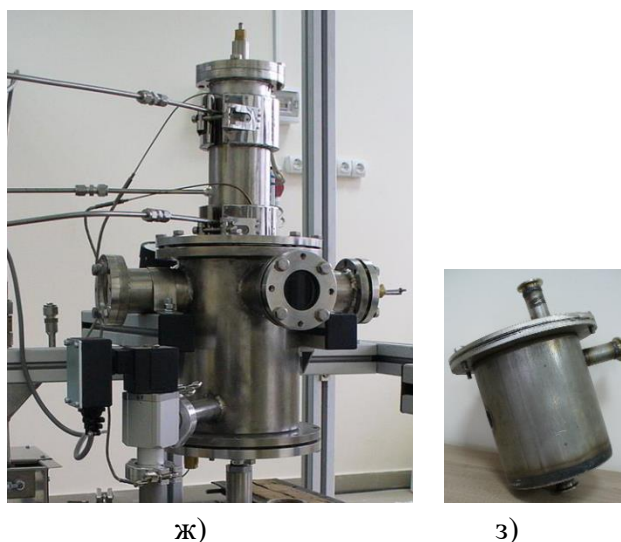


Рис. 2. CVD установка ЭУ-ЛП: а) общий вид, б) блок энергоснабжения и управления с сенсорной панелью, в) модуль подготовки газов с набором ловушек, г) экран сенсорной панели управления блоком РРГ, д) блок РРГ, е) блок модулей термостатированных дозаторов-испарителей, ж) реакторный блок с модулем высокотемпературных дозаторов-испарителей, з) поглощательная ловушка из модуля утилизации

На базе набора разработанных модулей смонтированы установки для осаждения покрытий на внутренние поверхности труб и на изделия сложной формы, имеющие соответствующие реакторы (рис. 3).

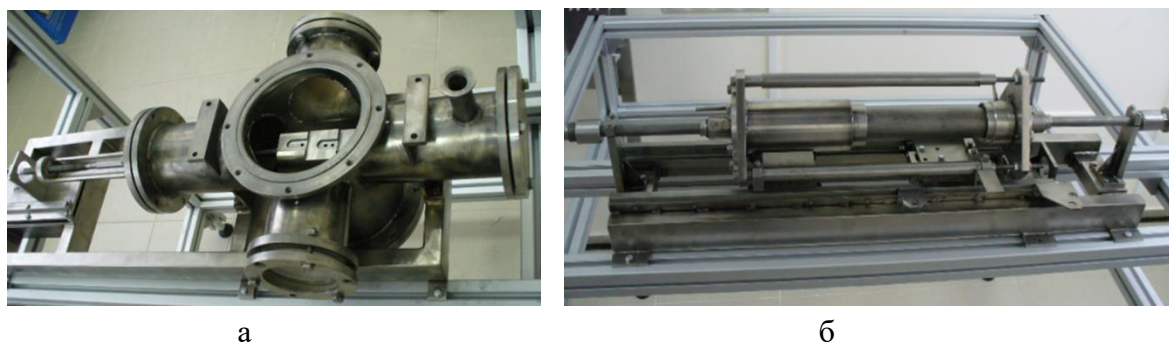


Рис. 3. Реакторы для изделий сложной формы – а (модуль дозирования снят) и внутренних поверхностей труб – б

При работе установки ЭУ-ЛП в модуле подачи газов (рис. 2, в) из баллонов газ-носитель (гелий или аргон) и по необходимости газ-реагент подают по газовым магистралям через систему селективной очистки от следов воды, кислорода, углекислого газа в блок управления расходом газов (рис. 2, д) с использованием сенсорной панели (рис. 2, г). Далее потоки газов поступают напрямую в реактор или в блок дозаторов-испарителей (рис. 2, е). В дозаторах-испарителях газы насыщаются парами требуемых реагентов (бром,  $CCl_4$ ,  $SiBr_4$  и т.д.), при этом давление паров реагентов рассчитывают исходя из температуры термостатирования дозатора.

В верхней части реактора расположен модуль, состоящий из двух внутренних термостатированных высокотемпературных дозаторов-испарителей для насыщения газа-носителя парами компонентов (рис. 2, ж). Например, в верхнем дозаторе-испарителе можно разместить галогенид осаждаемого тугоплавкого металла (Ta, Mo, Nb...), а в нижнем дозаторе металл-восстановитель (кадмий, цинк...). При этом для обеспечения давления паров, например 10 торр, для бромида тантала необходимо задать температуру ~480 К (в верхнем испарителе), для кадмия ~763 К, для цинка ~933 К.

В дозаторе-испарителе реактора возможно получение соединений в процессе дозирования. Например, бром можно испарять из внешнего дозатора-испарителя и подавать его в высокотемпературный дозатор-испаритель со стружкой металла для получения паров бромида металла. Всего в реактор через внутренние и внешние дозаторы-испарители можно подавать одновременно три независимых потока, которые могут содержать до 5 индивидуальных реагентов, а при использовании смесей реагентов их количество может быть увеличено.

Для предотвращения преждевременного взаимодействия реагентов газовые потоки транспортируют по отдельным каналам, которые смешиваются в специальном сопле на входе в реакционную зону в нижней части модуля дозаторов-испарителей. В результате газовые потоки с парами реагентов смешиваются в реакторе непосредственно перед образцом и вступают в реакции на поверхности с образованием диффузионного, металлического или керамического покрытия. Отработанные продукты реакции утилизируют в модуле нейтрализации (рис. 2, з). Наполнение «ловушки» модуля меняют в зависимости от используемых реагентов. Например, при использовании галогенидов и кадмия ловушку наполняют смесью цеолита и NaOH.

Все разработанные установки предназначены для решения исследовательских задач и отработки технологических особенностей процессов осаждения. Однако в любой из установок вместо исследовательского реактора может быть использован специализированный реактор, ориентированный на обработку набора деталей определенной конструкции, что удобно для мелкосерийного производства.

На таких установках возможно получение разных классов покрытий, так как системы дозирования и подачи реагентов позволяют использовать самые разные реагенты: металлоорганические соединения, галогениды, карбонилы, водород и металлы-восстановители и т.д. Весьма востребованными являются покрытия из тугоплавких и сверхвысокотемпературных керамических материалов (УНТС – Ultra-High Temperature Ceramics) (рис. 4). К УНТС обычно относят бинарные соединения тугоплавких металлов с бором, углеродом, азотом, кремнием. Эти соединения проявляют более высокую электро- и теплопроводность, чем оксидная керамика, выдерживают экстремальные температуры, тепловые потоки, уровни радиации, механические нагрузки, химическую реактивность и другие условия, которые выходят за рамки возможностей существующих конструкционных материалов.

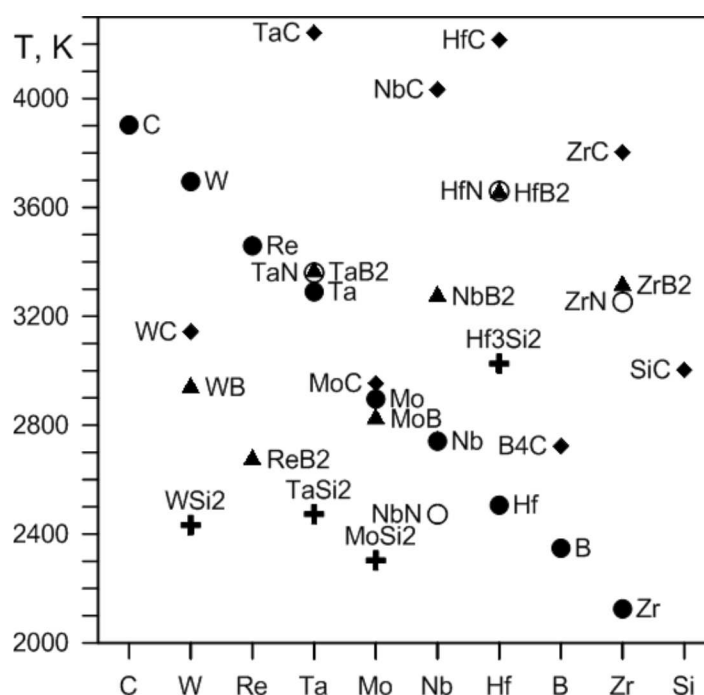


Рис. 4. Температура плавления некоторых тугоплавких соединений [5].

Для получения тугоплавких и УНТС материалов используют, как правило, технологически сложные и дорогостоящие процессы. Поэтому выгоднее и проще использовать тугоплавкие материалы в виде покрытий.

На установке ЭУ-ЛП были получены различные виды покрытий, в том числе однокомпонентные слои тантала, молибдена, рения, аморфного кремния, а также слои бинарных соединений: карбидов тантала и гафния, бориды гафния, нитрида циркония, силицидов железа и молибдена. Покрытия наносили на подложки разной формы и из таких материалов, как медь, молибден, вольфрам, графит, суперсплавы на основе никеля и кобальта, разные виды стали, кварц, оксид алюминия.

### Получение покрытий тантала без использования водорода

Для получения покрытий тантала, молибдена, карбидов тантала и гафния, бориды гафния была разработана безводородная низкотемпературная методика осаждения, в которой пары галогенидов металлов восстанавливали парами металлов-восстановителей. Безводородная методика осаждения тантала описана в работе [8], и получен патент [9], как и на способ осаждения покрытий из карбида тантала [10].

Интерес к танталу обусловлен высокой температурой плавления  $\alpha$ -Ta  $\sim$ 3290 K, его высокой пластичностью и вязкостью, высокой химической стойкостью в кислотах и агрессивных газах [11]. Также  $\alpha$ -Ta является диффузионным барьером между медью и кремнием [12, 13], что находит применение при металлизации интегральных схем [14].  $\beta$ -Ta стоек к коррозии так же, как и  $\alpha$ -Ta, но более тверд и хрупок, что ограничивает его использование в защитных покрытиях [15]. Относительно высокое удельное

сопротивление  $\beta$ -Ta (160-200 мкОм\*см [16]) позволяет применять его в резисторах [17], а гигантский спиновый эффект Холла востребован в устройствах магниторезистивной памяти [18].

При осаждении тантала с помощью безводородной методики вместо смеси TaCl<sub>5</sub> с H<sub>2</sub> использовали смесь паров TaBr<sub>5</sub> с Cd, что позволило повысить скорость осаждения тантала и уменьшить коррозионный износ оборудования.

Для танталовых покрытий определены диапазоны температуры формирования слоёв, содержащих разные фазы. Однофазные слои  $\beta$ -Ta получены в диапазоне от 923 до 1023 К, при более высокой температуре получены покрытия  $\alpha$ -Ta, а при граничной температуре получены двухфазные покрытия из слоев  $\beta$ -Ta и  $\alpha$ -Ta. Полученные покрытия имели толщину до 30 мкм, что для метастабильной фазы  $\beta$ -Ta получить другими методами достаточно сложно.

Структуру покрытий исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (далее SEM) на приборе «Thermo Fisher Scientific Quattro S». Покрытия имели мелкокристаллическую структуру, но с увеличением продолжительности осаждения начинался конкурентный рост кристаллов с постепенным укрупнением растущих кристаллов (до 3 мкм в поперечнике на поверхности за 2 часа роста) и с ориентированием кристаллов по нормали к поверхности. При этом в покрытиях из  $\beta$ -Ta кристаллиты имели округлую форму (рис. 5, а), в покрытиях  $\beta + \alpha$  фаз Ta округлые кристаллиты имели ориентированные по нормали к поверхности ребра (рис. 5, б), а в покрытиях  $\alpha$ -Ta наблюдали граненые кристаллиты (рис. 5, в).

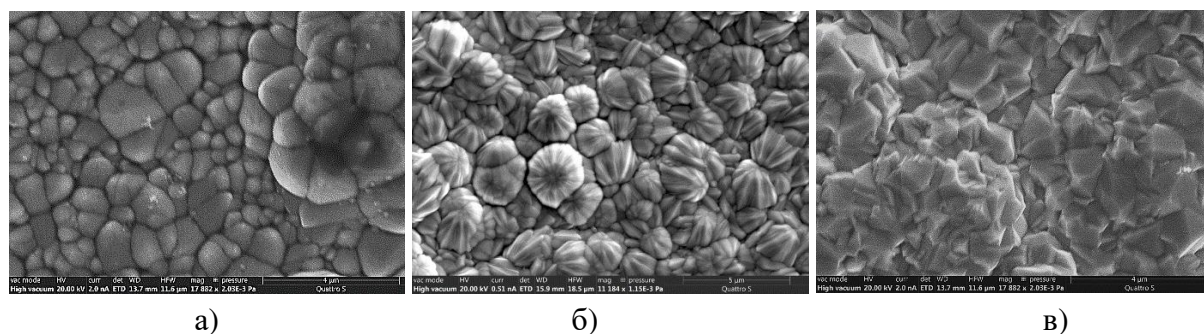


Рис. 5. Поверхность танталовых покрытий на вольфраме а)  $\beta$ -Ta, б)  $\alpha$ -Ta+ $\beta$ -Ta, в)  $\alpha$ -Ta

### Получение покрытия ZrN

Для ряда покрытий на установках применяли стандартную водородную методику осаждения, например, при получении нитрида циркония. Данные покрытия применяют для защиты от коррозии, эрозии, повышения износостойкости и снижения налипания материалов на кромки режущих инструментов.

Осаждение покрытий ZrN проводили с помощью реакции прямого синтеза нитрида из смеси  $ZrCl_4 + N_2 + H_2$ . Этот способ осаждения покрытий использовали в работах [19, 20], однако мы проводили предварительное смешивание реагентов и

термическую активацию смеси до 873 К, что позволило снизить температуру осаждения нитрида циркония до 1573 К, то есть на 200 градусов по сравнению с методикой, использованной авторами работы [20].

Покрyтия получали в диапазоне температуры от 1573 до 1673 К на образцах из графита, терморасширенного графита, а также на молибденовых шайбах (рис. 6, а) и молибденовых трубках (рис. 6, б). У покрyтия характерный «золотой» цвет, оно достигало толщины 30 мкм при продолжительности осаждения два часа и имело хорошую адгезию. Покрyтия имели поликристаллическую структуру в виде плотного слоя граненых кристаллитов, достигающих 3 мкм в диаметре и имеющих преимущественную направленность по нормали к поверхности (рис. 6, в).

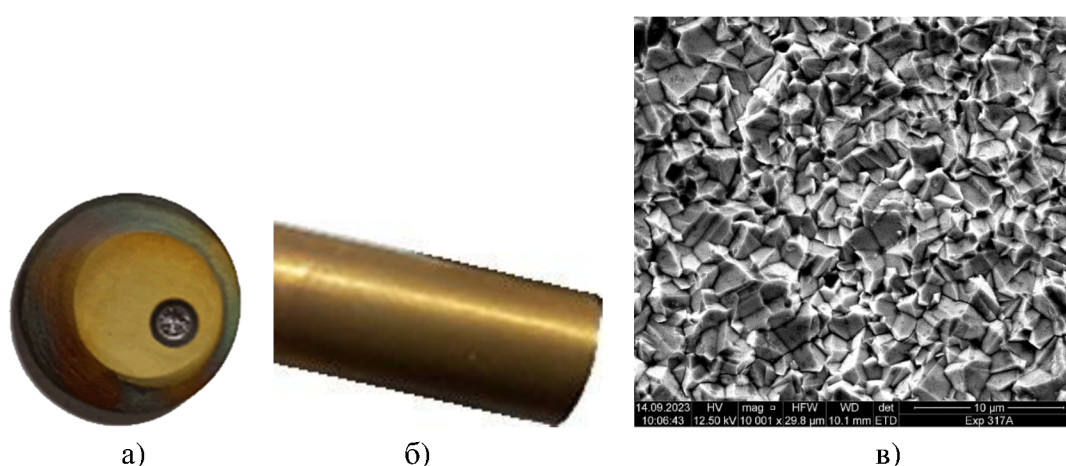


Рис. 6. Покрyтия ZrN на молибдене а) на шайбе, б) на трубке, в) SEM

### Выводы

Разработан унифицированный набор модулей для обеспечения процессов проведения химического газофазного осаждения на исследовательских лабораторных CVD-установках для получения покрyтий тугоплавких веществ на плоских образцах, трубках и образцах сложной формы.

Изученные CVD-установки пригодны для осаждения покрyтий с помощью различных методик, как с использованием водорода, так и без него. Например, покрyтия тантала на вольфраме получены с помощью методики без применения водорода (с металлом-восстановителем), а покрyтия из нитрида циркония на молибдене - с помощью водородного восстановления галогенидов.

Определены температурные диапазоны осаждения покрyтий из чистых  $\alpha$ -Ta или  $\beta$ -Ta, а также их смеси. Показано, что в процессе газофазного осаждения по методике без применения водорода покрyтие из нестабильного  $\beta$ -Ta формируется ниже температуры 1023 К, причем его толщина может достигать 30 мкм, что сложно получить иными методами.

**Список литературы**

1. Choy K. L. *Chemical Vapor Deposition (CVD): Advances, Technology and Applications*. - CRC Press, 2019. – 416p.
2. Fraga M., Pessoa R. *Progresses in synthesis and application of SiC films: From CVD to ALD and from MEMS to NEMS // Micromachines*. 2020. Vol.11. №9. 799.
3. 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.
4. В.В. Антипов, В.С. Балахнин, В.А. Гладченко, и др. Организация промышленного производства отечественных установок молекулярного наплавления проточно-вакуумного типа // Вакуумная техника и технологии - 2023. Труды 30-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. - СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2023. С. 154-159.
5. Гончаров О.Ю., Файзуллин Р.Р., Гуськов В.Н., Балдаев Л.Х. Оборудование для химического безводородного газофазного осаждения бескислородных тугоплавких материалов // Известия Академии инженерных наук им. А.М. Прохорова. 2015. №4. С. 3-9.
6. Гончаров О.Ю., Файзуллин Р.Р., Балдаев Л.Х., Гуськов В.Н. Сатуратор для дозирования. Патент РФ № 2015119195/28, 22.05.2015.
7. Гончаров О.Ю., Файзуллин Р.Р., Балдаев Л.Х., Гуськов В.Н. Дозатор-смеситель. Патент РФ № 2640369, опубли. 22.12.2016.
8. Goncharov O. Yu., Sapagina I.V., Faizullin R.R., Baldaev L. Kh., *Tantalum chemical vapour deposition on steel and tungsten substrates in the TaBr<sub>5</sub>-Cd-He system // Surf. Coat. Technol*. 2019. Vol. 377. 124893.
9. Гончаров О.Ю., Файзуллин Р.Р., Балдаев Л.Х., Гуськов В.Н., Колумбет И.Р. Способ газофазного осаждения тантала на поверхность стального изделия. Патент РФ № 2018128774, 07.08.2018.
10. Балдаев Л.Х., Гончаров О.Ю., Колумбет И.Р., Файзуллин Р.Р., Способ газофазного осаждения карбида тантала на поверхности изделий. Патент РФ № 2763358, опубли. 26.04.2021,
11. Cardarelli F., Taxil P., Savall A. *Tantalum Protective Thin Coating Techniques for the Chemical Process Industry: Molten Salts Electrocoating as a New Alternative // International J. Refractory Metals & Hard Materials*. 1996. Vol.14. P. 365-381.
12. Kaloyeros A. E., Chen X., Lane S., Frisch H. L., Arkles, B. *Tantalum diffusion barrier grown by inorganic plasma-promoted chemical vapor deposition: Performance in copper metallization // J. Materials Research*. 2000. Vol.15(12). P.2800-2810.
13. Lee Y. K., Latt K. M., Jaehyung K., Osipowicz T., Lee K. *Study of diffusion barrier properties of ionized metal plasma (IMP) deposited tantalum (Ta) between Cu and SiO<sub>2</sub> // Materials Sci. and Engineering B*. 1999. Vol. 68. P. 99-103.
14. Laurila T., Zeng K., and Kivilahti J.K., *Effect of oxygen on the reactions in the Si/Ta/Cu metallization system. // J. Mater. Res*. 2001. Vol.16. N.10. P. 2939-2946.

15. Liu L., Xu J., Jiang S. Nanocrystalline  $\beta$ -Ta Coating Enhances the Longevity and Bioactivity of Medical Titanium Alloys // *Metals*. 2016. Vol.6(9). 221.
16. Sajovec F., Meuffels P.M., Schober T. Structural and electrical properties of ion beam sputter deposited tantalum films // *Thin Solid Films*. 1992. Vol.219. Iss.1–2. P.206-209.
17. Schwartz N., Reed W.A., Polash P., Read M.H. Temperature coefficient of resistance of beta-tantalum films and mixtures with b.c.c.-tantalum // *Thin Solid Films*. 1972. Vol.14. P. 333-347.
18. Maggini D., Tian K., Tiwari A.  $\beta$ -Tantalum, a better candidate for spin-to-charge conversion // *Solid State Comm.* 2017. Vol.249. P. 34-37.
19. Frank F., Tkadletz M., Czettel C., Schalk N. Microstructure and Mechanical Properties of ZrN, ZrCN and ZrC Coatings Grown by Chemical Vapor Deposition // *Coatings*. 2021. Vol.11. 491.
20. Клевцур С.А., Седельников Т. Х., Горбунов Н. С. и др. К вопросу образования твёрдой фазы на сферической поверхности // *Высокотемпературные покрытия. Труды семинара по жаростойким покрытиям*. М.: Наука, 1967. С. 44-48.