

К. т. н. С. Ф. ДУДНИК, д. ф.-м. н. И. И. ЗАЛЮБОВСКИЙ,  
А. В. САГАЛОВИЧ, д. т. н. В. В. САГАЛОВИЧ,  
к. ф.-м. н. В. И. ФАРЕНИК

Украина, г. Харьков, Нац. университет, Науч. физ.-технолог. центр  
E-mail: root@sptca.kharkov.ua

Дата поступления в редакцию

30. 01 2001 г.

Оппонент д. т. н. В. А. МОКРИЦКИЙ

## КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПОКРЫТИЯМИ В УЗЛАХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

*Обосновано применение композиционных материалов типа «основа — покрытие» в качестве конструкционных материалов для узлов технологического оборудования микроэлектроники.*

Всевозрастающие в микроэлектронике требования к чистоте материалов, совершенству выращиваемых монокристаллов побуждают к разработке и использованию конструкционных материалов, которые создавали бы меньший примесный фон в рабочей среде ростовых установок, печей отжига и диффузионного насыщения, другого технологического оборудования. Это достигается за счет более быстрого и глубокого обезгаживания при выходе на рабочие температуры, более низкой упругости собственных паров, сведения к минимуму взаимодействия с активными компонентами среды или контактирующими с ними материалами. В то же время конструкционные материалы должны обладать комплексом определенных механических, электрофизических и теплофизических свойств, которые обеспечивали бы возможность их применения в энергоемких и, зачастую, достаточно сложных по конструкции узлах электровакуумного оборудования.

Одним из распространенных конструкционных материалов, которые используются в энергонапряженных узлах электровакуумного оборудования различного назначения, в том числе и в оборудовании для производства, обработки материалов и изделий микроэлектроники, является графит. Это обусловлено его электрофизическими свойствами, легкостью обработки, относительной дешевизной. Вместе с тем высокая степень газовой выделенности, достаточно высокий углеродный фон, являющийся основным источником загрязнения углеродом обрабатываемых или получаемых материалов, ограничивают его применение в современных технологиях и оборудовании микроэлектроники. Высокочистые же тугоплавкие металлы и соединения (BN, AlN и др.), которые используются для вышеупомянутых целей, достаточно дороги и сложны в обработке.

Одним из направлений, которое позволяет наиболее полно и оптимально реализовать возможности различных материалов, является разработка композиционных материалов, в частности, с использо-

ванием технологий нанесения покрытий. В данной работе проведены исследования, целью которых было изучение возможности создания и применения композиционных материалов на основе графита и других материалов с покрытиями для энергонапряженных узлов ростового и другого оборудования.

Для целей нанесения покрытий на графит был выбран метод осаждения тугоплавких материалов из газовой фазы, сопровождающийся химической реакцией (CVD) [1, 2].

Формирование покрытий CVD-методом происходит за счет протекания на нагретой поверхности изделий гетерогенных процессов разложения (водородного восстановления) металлсодержащих химических соединений, находящихся в реакционном объеме в газообразном состоянии.

Благодаря высокой подвижности и интенсивности процессов массопереноса, присущих газообразным средам, метод CVD-покрытий обладает исключительной «кроющей» способностью. Возможности перемещения металлсодержащего соединения в газообразном состоянии к покрываемой поверхности позволяют реализовать высокую производительность процессов нанесения покрытия, в которых скорость роста может достигать от нескольких сотен микрон до нескольких миллиметров в час.

Высокая поверхностная подвижность адсорбированных металлсодержащих соединений позволяет в CVD-процессах получать покрытия с плотностью, близкой к теоретической, при температурах  $\sim 0,15 - 0,3$  от температуры плавления материала (что недоступно для других методов нанесения покрытий), а также формировать совершенные эпитаксиальные покрытия.

Относительная простота очистки от большинства примесных элементов на стадии получения металлсодержащих соединений благодаря избирательности процессов химического взаимодействия исходных продуктов на нагретой поверхности, дополнительная дистилляция в процессе его испарения обуславливают высокую степень чистоты получаемых покрытий. Во многих случаях поверхность покрываемых изделий может быть очищена от загрязнений непосредственно в процессе осаждения материала, например, путем термообработки в присутствии водорода.

В качестве материала покрытия был выбран вольфрам. Вольфрам осаждали из металлсодержащего соединения  $W(CO)_6$  на горячей поверхности. Технологические параметры процесса осаждения воль-

фрама на графит выбирали исходя из требований обеспечения высокой адгезии, плотности и чистоты материала покрытия. Термообработку материалов при температурах 1300–2000°C проводили в вакууме не хуже  $5 \cdot 10^{-5}$  торр, нагрев образцов осуществляли прямым пропусканием тока.

Прочностные свойства материалов определяли с помощью трехточечной методики испытания на изгиб. Об адгезии судили по прочностным свойствам слоистых материалов на отрыв при растяжении.

Проведенные исследования показали, что вольфрамовые покрытия обладают столбчатой структурой. Микротвердость покрытий равняется  $H_M = 4509\text{--}4809$  МПа, а плотность и прочность соответственно равны  $\rho = 19,1\text{--}19,2$  кг/см<sup>3</sup> и  $\sigma_B = 300\text{--}400$  МПа.

Отжиг образцов из материала W–C при температурах 1300–2000°C в течение 1–10 ч приводит к росту среднего диаметра зерна в вольфрамовом покрытии и образованию на границе раздела W–C промежуточной карбидной прослойки с микротвердостью на уровне 20000 МПа. Толщина прослойки зависит от температуры и времени отжига (табл. 1). Данные о содержании основных примесей в вольфраме приведены в табл. 2.

Таблица 1

Толщина карбидной зоны на границе раздела графит–W после термообработки, мкм

T, °C	Время термообработки, ч			
	1	3	5	10
1550	–	4,5	6,82	8,45
1600	6 – 11,7	33,5 – 35,1	35,1 – 46,8	70,2 – 81,9
1700	40,4	69,6	135,2	156,76
1800	35,1 – 46,8	68,5 – 70,2	152,7 – 164	197,5
2000	216 – 234	333,5	–	–

Величина эффективной энергии активации процесса взаимодиффузии в системе "графит – вольфрам" равняется  $Q \approx 170$  кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель  $D_0 = 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с. Эти данные свидетельствуют о том, что в исследуемой системе W–C, в основном, происходит диффузия углерода в вольфрам [3, с. 125]. Более высокие, по сравнению с литературными данными, значения параметров, по видимому, обусловлены наличием повышенной концентрации вакансий в газофазном вольфраме по сравнению с вольфрамом, полученным традиционными металлургическими методами.

Прочность сцепления вольфрама с графитом определяется прочностью самого графита и превосходит 6 МПа. Расслоений и микротрещин в вольфрамовом покрытии и на границе раздела не обнаружено.

Прочностные свойства вольфрамового покрытия после термообработки при температурах 1300–1800°C практически не изменяются, адгезионные свойства после образования промежуточной прослойки толщиной более 20 мкм падают до значений  $\sigma_B \approx 1$  МПа.

Термоциклирование материала в режиме 200–1350°C (10 циклов) не приводит к образованию хрупких зон, микротрещин и расслоений на границе раздела W–C; прочность сцепления после данной термообработки не изменяется.

То есть проведенные исследования показали, что осаждением из газовой фазы возможно получение композиционных материалов "графитовая основа + вольфрам" с достаточно высокими адгезионными свойствами при температурах, характерных для процессов синтеза и выращивания монокристалла GaAs (МАГ).

По отработанным режимам были нанесены покрытия вольфрама на комплекты тепловых узлов из графита для печи синтеза арсенида галлия и выращивания монокристаллов арсенида галлия (рис. 1).

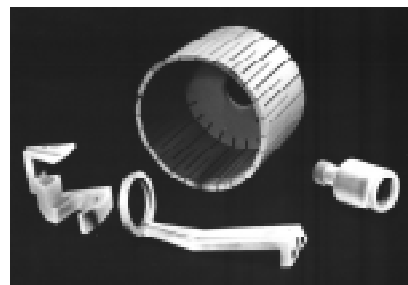


Рис. 1. Элементы теплового узла с покрытиями

Испытания тепловых узлов проводили на промышленной установке типа СЗЗ-01. Эффективность защитного слоя покрытия определяли по качеству синтезированного и затем выращенного МАГ. С этой целью из одной и той же партии галлия и мышьяка проводили синтез в графитовом реакторе и в реакторе, покрытом слоем вольфрама толщиной 30–70 мкм. Далее из синтезированных материалов выращивали монокристаллы в установке «Арсенид-1» с графитовым узлом и тепловым узлом с покрытием из вольфрама и определяли электрофизические параметры МАГ.

Сравнительные данные по примесям и электрофизическим характеристикам приведены в табл. 3–6.

В выращенных монокристаллах электрофизические характеристики и примеси определяли методом вторичной ионной эмиссии. Сравнительные данные по примесям в монокристаллах GaAs приведены в табл. 3. Здесь же представлены и данные о примесях исходного синтезированного GaAs. Электрофизические характеристики приведены в табл. 5.

Таблица 2

Содержание основных примесей в вольфраме

Примесь	Si	Al	Fe	Mg	Co	Cu	F
Содержание примеси, % вес.	0,0007	0,0005	0,0012	0,0006	0,0003	0,007	0,0015

Сравнительные данные по примесям в МАГ (в отн. ед.)

Примесь	W	Cu	C	Cr	Fe	Co	AlO	Si	K	Na	H <sub>2</sub>
Синтезированный GaAs	—	3	8	2	2,5	3	7	5	3	1,5	170
Монокристаллический GaAs, выращенный в графитовом тепловом узле	—	10	12	9	30	43	8	13	6,5	20	20
Монокристаллический GaAs, выращенный в графитовом тепловом узле с вольфрамовым покрытием	—	7	7	6,5	17	20	2	8	18	20	130

Таблица 4

Сравнительные данные по примесям в GaAs (в отн. ед.)

Примесь	W	C	Fe	AlO	K	Na	H <sub>2</sub>
МАГ, синтезированный в графитовом реакторе	—	10	3	8	2	1,5	130
МАГ, синтезированный в реакторе с вольфрамовым покрытием	—	7	2	2	2	1,5	160

Таблица 5

Сравнение электрофизических характеристик МАГ, выращенного в тепловом узле с вольфрамовым покрытием (GaAs<sup>W</sup>) и без покрытия (GaAs<sup>C</sup>)

МАГ	GaAs <sup>W</sup>	GaAs <sup>C</sup>
Подвижность электронов, см <sup>2</sup> /(В·с)	3036	3666
	2900	2620
Электросопротивление, Ом·см	7,84·10 <sup>8</sup>	4·10 <sup>8</sup>
	5,26·10 <sup>8</sup>	3,1·10 <sup>8</sup>

Сравнивая полученные данные по примесям (табл. 3, 4) и электрофизическим характеристикам (табл. 5, 6) GaAs, можно видеть, что графитовая оснастка загрязняет GaAs и ухудшает его электрофизические характеристики.

Как следует из приведенных данных, защитные покрытия из вольфрама на графите снижают концентрацию примесей в GaAs по углероду в ~1,7 раза, железу и кобальту — в ~2,1 раза, меди и хрому — в ~1,4 раза, кремния — в ~1,5 раза. Следует отметить, что вольфрам в виде примеси не обнаружен в GaAs (примесь вольфрама не обнаружена в монокристалле даже когда МАГ выращивали непосредственно в вольфрамовом тигле). Источником примесей щелочных металлов (Na, K) может быть борный ангидрид. Эти примеси обнаружены и в случае выращивания МАГ, когда тепловой узел не был защищен вольфрамовым покрытием. При синтезе GaAs в реакторе с покрытием примесный фон щелочных металлов оказался незначительным.

Снижение примесного фона путем защиты графита вольфрамом положительным образом сказалось на электрофизических характеристиках полупроводников. В ростовых установках это привело к возрастанию электросопротивления МАГ в ~2 раза. Подвижность электронов не снизилась.

В результате испытаний установлено, что эксплуатация тигельной оснастки с вольфрамовым покрытием при температуре до 1400°C в процессах синтеза и выращивания МАГ не приводит к образованию хрупких зон, микротрещин и расслоений на границе раздела, прочность сцепления не изменяется. При температурах ~1700°C (на основном графитовом нагревателе) наблюдали отслоения вольфрама на 2–3% площади.

Как показали лабораторные исследования, повышение надежности графитового нагревателя с вольфрамовым покрытием может быть достигнуто увеличением температуры отжига исходного графитового нагревателя перед нанесением покрытия с 1350 до 2000°C при давлении 10<sup>-5</sup> мм рт. ст. Защитное покрытие на фоновом нагревателе не нарушилось в процессе его эксплуатации. Кроме того, на этом нагревателе не было наслоений из борного ангидрида, как это имеет место в случае эксплуатации нагревателя без покрытия. Поэтому фоновые нагреватели с покрытием могут использоваться в процессах выращивания МАГ многократно без доработки.

По разработанной методике нанесения покрытий были изготовлены и испытаны в производственных условиях два полных комплекта теплового узла с покрытием 20Н61СБ и реактор 20В235СБ (всего около 150 деталей).

Проведенные исследования послужили основой для применения подобного подхода формирования композиционных материалов и для других приложений. Так, нанесение вольфрамового покрытия на графитовый корпус разрядной камеры ионного источника установки ионной имплантации позволило получать стабильные режимы работы ионного источника практически сразу после его установки без длительного, в течение нескольких дней, отжига в аргоновой плазме, как это требовалось раньше для графитового корпуса. Наличие вольфрамового покрытия не только предотвратило выход газообразных примесей из графита при разогреве корпуса ионного источника, но и исключило достаточно быстрое загрязнение поверхности изоляторов углеродом из-за процессов распыления стенок камеры. Это также положительно сказалось на работе ионного источника, поскольку резко снизилась вероятность высоковольтных пробоев по поверхности изолято-

Таблица 6

Сравнение электрофизических характеристик МАГ, синтезированного в реакторе с вольфрамовым покрытием ( $GaAs^W$ ) и без покрытия ( $GaAs^C$ )

МАГ	$GaAs^W$	$GaAs^C$
Подвижность электронов, $cm^2/(V \cdot c)$	6074	5500
	4910	5100
Электросопротивление, Ом·см	$5,55 \cdot 10^7$	$1,7 \cdot 10^8$
	$3,35 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^8$

ров, которые вызывали либо нарушение технологического процесса, либо выход из строя высоковольтных блоков питания ионного источника.

В качестве основы композиционных материалов для энергонапряженных узлов электровакуумного оборудования были опробованы, кроме графита, и другие материалы, в частности, различные тугоплавкие металлы и сплавы в сочетании с покрытиями из молибдена, вольфрама, дисилицида молибдена, нитрида бора и др.

Разработанные материалы открывают новые возможности для создания более совершенных теплотехнических устройств, в частности, тепловых узлов с использованием сверхвысокотемпературных тепловых труб (СВТТ) с литиевым теплоносителем, способных длительное время работать при температурах выше  $1300^\circ C$  в агрессивных средах (например, в ростовых установках получения монокристаллов арсенида галлия, других полупроводниковых материалов).

Такие тепловые трубы позволяют свести до минимума температурные градиенты зоны вытягивания монокристаллов, что исключительно важно для решения актуальной проблемы снижения структурных дефектов МАГ. Трудности создания сверхвысокотемпературных тепловых труб связаны с выбором конструкционных материалов для корпуса трубы, который должен не взаимодействовать с жидкометаллическим литиевым теплоносителем при высоких температурах эксплуатации, быть газонепроницаемым, а также технологичным при изготовлении.

На макетах тепловой трубы из стали 12X18H10T с вольфрамовым покрытием проведены исследования по сварке материала встык [4]. Установлено, что в зоне сварки нарушений в покрытии и по границе раздела «покрытие — основа» не наблюдается.

Были произведены также исследования процесса осаждения вольфрама на сварные швы ниобия. Установлено, что покрытия из вольфрама, осаждаемые по оптимальным режимам, и в месте сварки имеют хорошую адгезию, микротрещин и расслоений не обнаружено. Покрытия выдерживают термические удары, возникающие при сварке композиционного материала «Nb — W-покрытие», сохраняя сплошность и адгезию в областях, прилегающих к сварному шву.

Нанесение вольфрамового покрытия на ниобиевые сплавы по разработанным технологиям позволило создать опытные экземпляры высокотемпературных труб двух модификаций (цилиндрической и чашеобразной) диаметром до 180 мм и длиной до 120 мм с литиевым теплоносителем (рис. 2), способ-

ных работать в агрессивных средах выращивания МАГ при рабочих температурах  $1200\text{--}1450^\circ C$  [4].



Рис. 2. Высокотемпературные тепловые трубы с покрытиями

Проведенные испытания в ростовой установке показали, что такие тепловые трубы обеспечивают эффективное выравнивание температурного поля по всей длине и подтвердили работоспособность тепловых труб в условиях выращивания МАГ при температурах  $1250\text{--}1350^\circ C$ , что позволяет создать узел с улучшенными теплофизическими характеристиками и перейти к отработке технологии получения более совершенных монокристаллов арсенида галлия.

В экспериментальном порядке покрытия были получены также применительно к тигельным материалам выращивания монокристаллов кремния и др. [5].

\*\*\*

Таким образом, разработанным методом можно формировать различные композиционные материалы типа «основа — покрытие», выбирая их состав в зависимости от конкретных условий эксплуатации и других требований. При этом покрытия могут быть однокомпонентные, многокомпонентные или многослойные, например, «графит — вольфрам — нитрид бора», «кварц — нитрид бора» и др.

#### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

- Иванов В. Е., Нечипоренко Е. П., Криворучко В. М., Сагалович В. В. Кристаллизация тугоплавких металлов из газовой фазы. — М.: Атомиздат, 1974.
- Королев Ю. М., Столяров В. И. Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом. — М.: Металлургия, 1981.
- Самсонов Г. В., Виницкий М. М. Тугоплавкие соединения. — М.: Металлургия, 1970.
- Сагалович В. В., Дудник С. Ф., Кириухин Н. М. и др. Разработка методики изготовления высокотемпературных тепловых труб и изучение возможности нанесения защитных покрытий на элементы теплового узла печи выращивания полупроводниковых кристаллов. — Харьков: ХФТИ, 1990. — Отчет № 2241.
- Сагалович В. В., Чучкалов А. Г., Кардашов В. И., Тарасов М. Э. Физико-химические основы получения пиролитического нитрида бора. — Харьков: ХФТИ, 1991. — Отчет № 2412.