

X. Kémiai gőzfázisú rétegleválasztás (CVD). Króm-karbid keménybevonat előállítása

1. BEVEZETÉS

A céltárgy felületének megfelelő módosításával annak állékonyságát és értékét is előnyösen lehet befolyásolni (lásd a festés, szurkozás, aranyozás, zománcozás stb. különféle formáit). A technológia fejlődésével a megfelelő módszerekkel sikerült magának a tömbfázis anyagának eltérő tulajdonságokat biztosítani a felületen: például edzéssel elérhető, hogy egy acéltárgy külseje üvegkeménységű legyen, de belseje megőrizze a szükséges rugalmasságot és szívósságot. Lényeges vonása az említett példának, hogy bennük külön válik a tárgy tömbfázisban mutatott sajátságainak kialakítása (alak, fizikai-kémiai jellemzők) a tárgy felületi tulajdonságainak kialakításától (szín, korrózióállóság, keménység, hő- és elektromos vezetőképesség és egyéb jellemzők).

A tudományos ismeretek gyarapodása következtében pontosan meghatározhatóvá váltak az elérni kívánt paraméterek, tervezhetővé vált a munkafolyamat, új eljárások és új célok jelentek meg. Csak néhány példa: az acélok klasszikus edzése kiegészült a felület kémiai módosításával: cementálás, nitridálás, boridálás különféle sók és gázok segítségével (ez már a CVD eljárások felé mutat), galvanizálással létrehozható dekoratív, korróziógátló és kemény bevonatok, párologtatással létrehozott vékony fémrétegek (pl. tükrök céljára), a mikroelektronika által megkívánt, különféle tulajdonságú vékonyréteg-mintázatok. A pirolízisnek is kialakult olyan változata, amelyben a pirolízis termék szilárd halmazállapotú. Fontos megemlíteni ebből a szempontból az 1899-től napjainkig alkalmazott Mond-eljárást, amelyben nikkelt-tetrakarbonil hőbontásával állítanak elő nagytisztaságú nikkelt. Ezzel egy időben indultak meg a különféle, különlegesen kemény anyagokra irányuló kutatások is.

Kemény anyagok

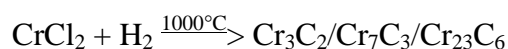
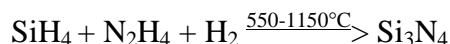
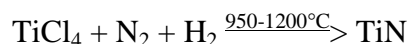
Az egyik legkorábban felfedezett ilyen anyag a szilícium-karbid (SiC), melyet először Edison kutatócsoportjában állítottak elő. Ezt követték sorban a további anyagok, mint például a bór-karbid, a bór-nitrid, az alumínium-oxid (korund), a szilícium-nitrid, az átmenetifém (és lantanoida) -karbidok, -nitridek, -boridok és -szilicidek. Széleskörű alkalmazásuk alapján utóbbiak közül a volfrám, a titán, a vanádium és a króm ilyen jellegű vegyületei emelhetők ki. Általában ezeket az anyagokat a kerámiák közé szokták sorolni, bár némelyikük, mint például a króm-karbid, fémesen vezet. Közös jellemzőjük a rendkívül nagy keménység. Összehasonlításképpen egy átlagos acél keménysége nagyjából $1000\text{--}2000\text{ N/mm}^2$, ez megfelelő edzéssel és egyéb eljárásokkal $4000\text{--}6000\text{ N/mm}^2$ értékig fokozható. Ez már eléri, sőt meghaladja az üveg keménységét. Elektrolitikus úton, úgynevezett keménykrómozással leválasztható 9000 N/mm^2 keménységű bevonat is. A fent említett kemény anyagok jellemző keménysége itt kezdődik, és elérheti a 35000 N/mm^2 értéket is (TiB_2). Ehhez még egyéb kedvező tulajdonságok is társulnak, ilyenek az igen magas olvadáspont, a kis súrlódás fémfelületeken, a jó hővezetés és a jó kémiai ellenálló képesség. Mindezek rendkívül alkalmassá teszik a szóban forgó anyagokat egy sor speciális alkalmazásra: fémmegmunkáló szerszámok, hő és vegyszerálló berendezések, turbina alkatrészek stb. Magától értetődik azonban, hogy éppen ezek a tulajdonságok teszik nagyon nehézé a megmunkálásukat. Például a sokszor poralakban rendelkezésre álló anyagokból a magas olvadáspont miatt csak szinterezéssel lehet a kívánt alakú tárgyat előállítani. Ráadásul eredendő ridegségük nem is mindig teszi kívánatossá, hogy a tárgy teljes egészében ilyen fajta anyagból készüljön. Az esetek többségében elegendő lenne a céltárgy felületén létrehozni egy pár mikron vastagságú *vékony réteget*, ez már biztosítaná a kívánt paramétereket. Ilyen bevonatok leválasztására alkalmasak többek között a PVD (Physical Vapour Deposition) eljárás különféle változatai és az alább ismertetendő CVD technika.

(Megjegyzendő, hogy a gyémánt továbbra is az egyik legszélesebb körben felhasznált kemény anyag. A nagy mennyiségben gyártott ipari gyémántokon túl (plazmával segített) CVD eljárással

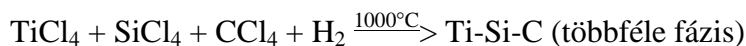
előállítanak úgynevezett gyémántszerű szén bevonatokat is („diamondlike carbon coating”), például propilén gázból kiindulva. Hasonlóan más kemény rétegekhez, nem csak a gyémánt keménysége, de kiváló hővezető-képessége (a vörösrézének ötszöröse) is fontos szempont az alkalmazásokban. Ezért használja például a NASA kiterjedten rakéták égésterének és fúvókáinak bevonására.)

CVD technikák

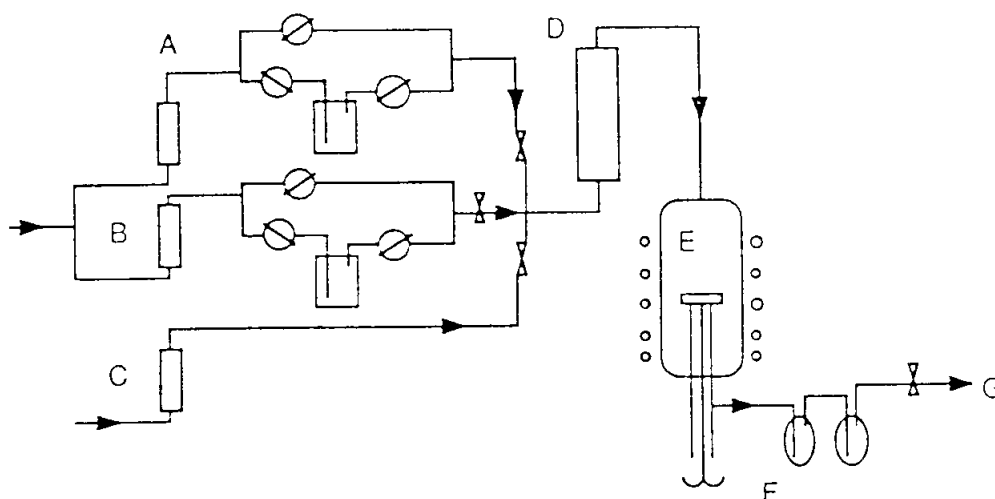
A klasszikus CVD eljárás a pirolízis egyik válfajának tekinthető, amennyiben valamilyen gáz vagy gázkeverék hőbontásával állítunk elő bevonatot a céltárgy felületén. A folyamat történhet melegfalú reaktorban, mint például a gyakorlaton is alkalmazott berendezés, vagy hidegfalú reaktorban, amikor is a szubsztrátot közvetlenül fűtjük (pl. indukciós úton). A legtöbb esetben vákuumban dolgozunk, a kiindulási (prekursor) anyagok mennyiségét gázáramlás-szabályozókkal, vagy, mint például a TiCl_4 esetében, gőznyomásuk változtatásával lehet kézben tartani. Íme néhány példa:



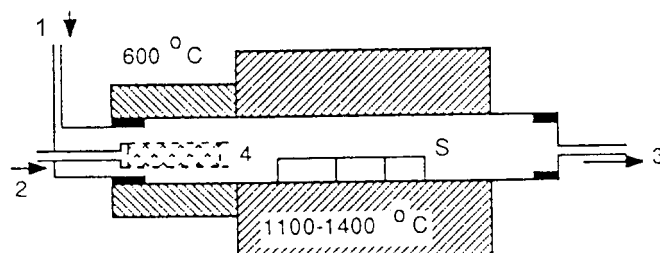
(utóbbi esetben az acél szubsztrát széntartalma biztosítja a szenet a karbidképzéshez.)



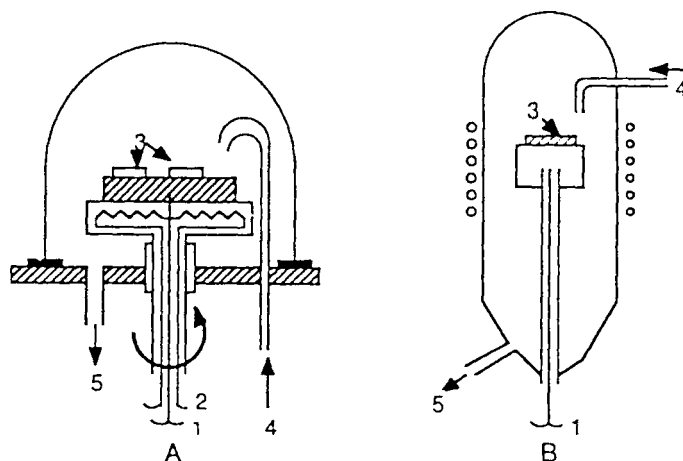
Az alábbiakban bemutatunk néhány CVD reaktort.



X./1. ábra Hidegfalú CVD berendezés Ti-B-N bevonatok leválasztására. A TiCl_4 párologtató H_2 vivőgázzal, B BCl_3 párologtató H_2 vivőgázzal, C N_2 bevezetés, D keverő egység, E indukciós fűtésű CVD reaktor, F kifagyasztó csapdák, G csatlakozás a vákuumrendszerhez



X./2. ábra $\text{ZrC}+\text{C}$ bevonat leválasztása melegfalú CVD berendezésben. 1 argon, hidrogén és metán bevezetés, 2 argon és bróm bevezetés, 3 csapda, 4 Zr háló, S hordozó (szubsztrát).



X./3. ábra Ellenállás fűtésű (A) és indukciós fűtésű (B) hidegfalú CVD reaktorok. 1 hőmérsékletmérés, 2 fűtőelemek, 3 szubsztrátok, 4 a prekursorok bevezetése, 5 kiáramlás/elszívás

Bevonatleválasztásnál alkalmazott technikai megoldások

Az eddig áttekintett eljárásoknak az az egyik nagy hátránya, hogy az alkalmazott prekursorok miatt a réteg leválasztása magas hőmérsékleten történik, ami például azt eredményezheti, hogy a hordozó acél hőkezelését meg kell ismételni a bevonat leválasztása után. Problémát okozhat továbbá a réteg és a hordozó eltérő hőtágulása is. A problémák nagy része kiküszöbölhető, ha a hőmérsékletet 500°C alá tudjuk csökkenteni. A mikroelektronikai felhasználás még alacsonyabb, maximum 300°C hőmérsékletet enged meg. Arra is ügyelni kell, hogy halogének ne épüljenek be a bevonatba, mert károsan befolyásolják annak jellemzőit.

A leválasztási hőmérséklet csökkentésére több út is kínálkozik. A PECVD/PACVD (Plasma Enchanced/Assisted CVD) a *hidegplazmának* azt a tulajdonságát használja ki, hogy abban az elektronok effektív hőmérséklete jóval nagyobb, mint az ionok/molekulák hőmérséklete, így a céltárgy hevítése nélkül is elérhető a prekursor molekulák bomlása és a bevonat kialakítása. Például a TiN már 550°C-on is leválasztható ezzel a módszerrel. A hidegplazma többek között mikrohullámú térrel állítható elő.

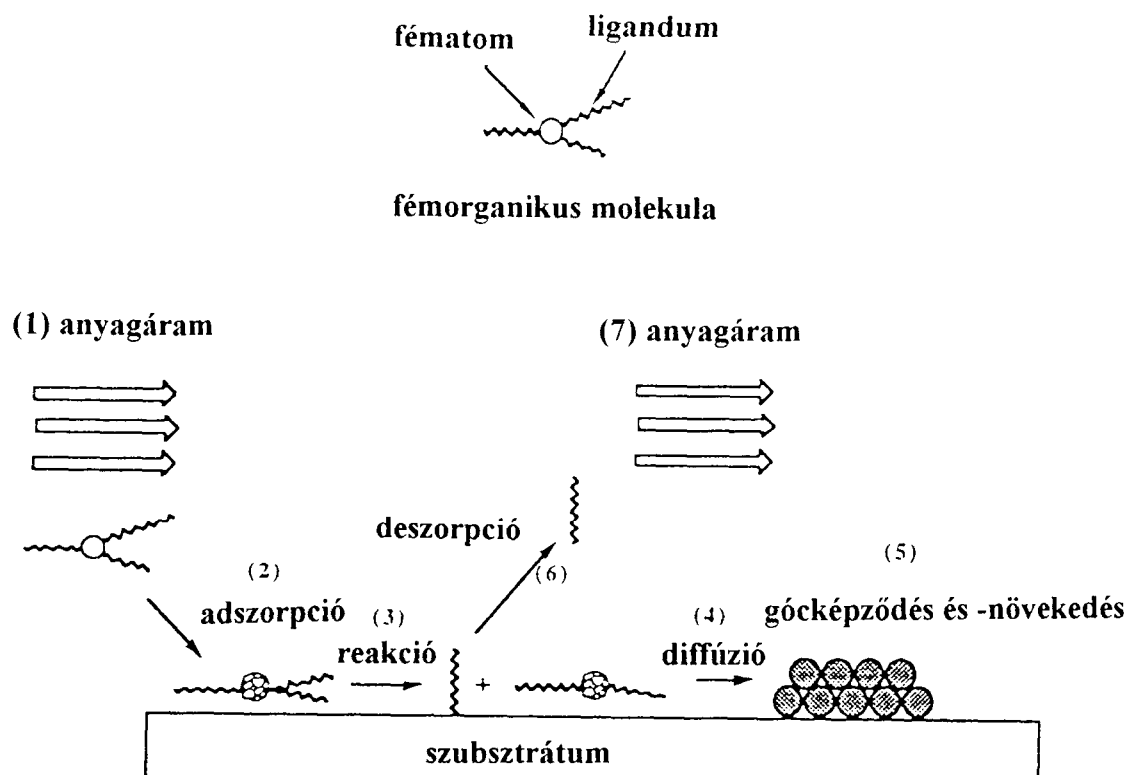
A PCVD (Photo CVD) eljárás során a prekursor molekulák megfelelő hullámhosszúságú fényvel történő megvilágítása eredményezi a bomlást és a bevonat kialakulását. Energetikailag sajnos ez sok esetben a vákuum-UV tartományt jelenti, annak minden nehézségével együtt.

A LACVD (Laser Assisted CVD) berendezésben nagyteljesítményű lézernyalábbal a szubsztrátnak csak egy kis felületdarabját melegítjük a szükséges hőmérsékletre, így mintázatok is előállíthatóak.

A probléma kémiai megközelítését jelenti az MOCVD (Metall Organic CVD) eljárás, melynek során fémorganikus anyagokat használunk prekursoroként. A módszer előnyei között elsősorban azt kell megemlíteni, hogy ezen molekulák hőbomlásához általában jóval kisebb hőmérséklet elegendő, mint a szervetlen prekursorokéhoz. Ezen túlmenően a bevonat jellemzőit károsan befolyásoló halogénideket is ki lehet küszöbölni. Megfelelő összetételű prekursor esetén csak egyetlen anyagot kell beengedni a reakcióterbe, ráadásul a beáramlás sebessége is egyszerűen szabályozható a gőznyomás változtatásával.

Az MOCVD fontosabb lépései

Tanszékünkön MOCVD eljárás alkalmazására folytak kísérletek. A jól illó $Zr/Hf(BH_4)_4$ és $Zr/Hf(BH_4)_2Cp_2$ molekulák tömegspektroszkópiás vizsgálata arra utalt, hogy a molekulák hőbomlása két BH_4 csoport távozásával kezdődik – ennek megfelelően az előbbiekből boridok, az utóbbiakból karbidok voltak előállíthatóak $400^\circ C$ alatti hőmérsékleten. Dibenzol-króm és dikumul-króm szendvics vegyületekből már régebben is állítottak elő króm karbid bevonatokat, azonban ehhez $600^\circ C$ -ra volt szükség. Egyszerű kémiai megfontolás alkalmazásával, alifás oldalláncok beépítésével a szükséges hőmérsékletet sikerült $400^\circ C$ alá csökkenteni pl. dixilol-króm használatával.



X./4. ábra Az MOCVD fontosabb lépései

Vékonyrétegek vizsgálati módszerei

A leválasztott réteg vastagsága megállapítható közvetlenül mikrométer csavarral, a felületnagyság és a bevonat sűrűségének ismeretében a tömegnövekedésből vagy egy törésfelületen (elektron)mikroszkóppal.

A kémiai összetétel megállapítására a klasszikus elemanalízisen túlmenően (pl. TiN ón(II) klorid segítségével Kjeldhal szerint feltárható, Zr/Hf borid királyvízben oldódik) sok felületvizsgáló módszer áll rendelkezésre. Ez utóbbiak között kell megemlíteni az XPS módszert (röntgengerjesztéses fotoelektron-spektroszkópia), az Auger-elektron spektroszkópiát, a TR-XFS módszert (totálreflexiós röntgenfluoreszcencia spektroszkópia), a totálreflexiós röntgendiffrakciót (a pordiffrakciós felvételekhez hasonló információt ad, ami alapján spektrumkönyvtár segítségével elvégezhető a levált fázis azonosítása) és az elektron-mikroszondát (általában elektronmikroszkópokban megtalálható).

A fizikai sajátságok vizsgálatára változatos módszereket dolgoztak ki. A keménység például a Vickers-féle mikrokeménység mérővel mérhető. Ez egy speciális, mikrométer skálával és gyémánttűvel felszerelt mikroszkóp. A gyémánttű különböző terhelésekkel egy adott ideig rá kell helyezni a kérdéses felületre, a kapott benyomódás nagyságából számolható a keménység.

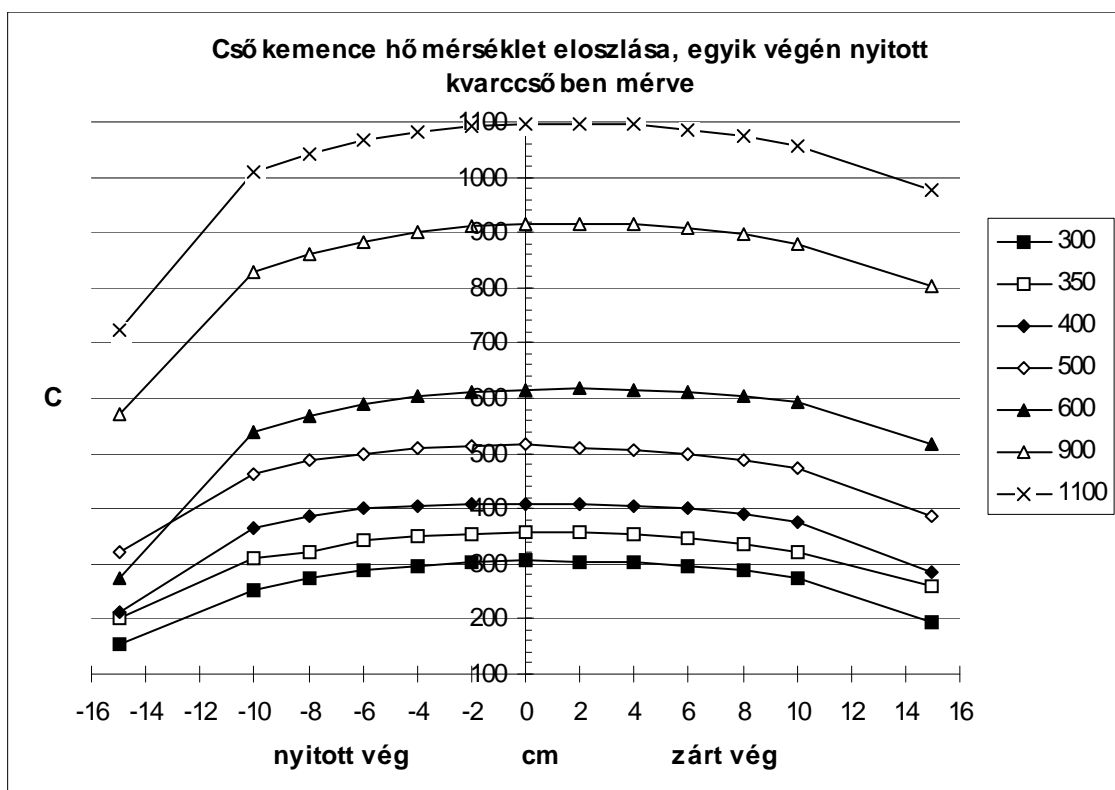
2. ELVÉGZENDŐ FELADAT

Jelen gyakorlaton króm karbid bevonat leválasztása a cél, bisz-arén-króm szendvics vegyületeket tartalmazó nyers reakcióelegyből, mint prekursorból, MOCVD módszerrel, melegfalú reaktorban, üveg hordozókra. A mintegy 400°C-n leváló réteg totálreflexiós röntgendiffrakciós fázisanalízis alapján Cr₇C₃ összetételű, sűrűsége 6,85g/cm³.

A gyakorlat időigénye 7-8 óra.

3. KÍSÉRLETI BERENDEZÉS

A felületi bevonat leválasztását melegfalú CVD reaktorban végezzük, amelynek felépítése a következő: olajfürdővel fűtött adagolólabda, csökemence és az abba elhelyezett boroszilikát üveg (kereskedelmi nevén: Pyrex) reaktorcső, folyékony nitrogénes csapda, rotációs szivattyú. A reaktorban uralkodó nyomást a gázok hővezetőképességének nyomásfüggésén alapuló Pirani-nyomásmérővel mérjük, amelynek mérőfejét a reaktorcsőnek az adagolólabda és a kemence közötti szakaszán elhelyezett kicsővelésre csatlakoztatjuk. A reaktorcsőnek az adagolólabda és a csökemence közé eső szakaszát körbe tekert ellenálláshuzallal melegítjük (fűtőköpeny). Az alkalmazott csökemence különböző hőmérsékleteken kimért hőmérsékleteloszlását a X/5. ábrán láthatjuk (a 0 cm a kemence termopárjánál található; vákuumban a zárt vég felőli oldal adatai a jellemzők mindkét irányban).



X./5. ábra Az alkalmazott csökemence különböző hőmérsékleteken kimért hőmérsékleteloszlása

4. FELHASZNÁLT ANYAGOK

A króm karbid bevonatot kb. 1x1 cm-es üveglapokra választjuk le bisz-arén-króm vegyületeket tartalmazó nyers reakcióelegyből, mint prekursorból. Az arén lehet mono-, di-, tri- és tetraetilbenzol. A prekursor levegőre érzékeny, a levegővel nagyobb felületen érintkezve meggyulladhat. Belélegezve, szembe, bőrre jutva mérgező. A csapdákat folyékony nitrogénnel hűtjük.

5. A GYAKORLAT MENETE

- 1 Előkészítjük a kísérleti berendezést: az üvegrészeket etanollal, majd acetonnal átöblítjük és megszáritjuk; a csapokat és csiszolókat vékonyan bekenjük vákuumszírral.
- 2 A üveghordozókat alakjuk alapján általában meg lehet különböztetni egymástól. Ennek segítségével tanulmányozhatjuk a kemence különböző helyein történő rétegleválást. Például körberajzolva őket, a jegyzőkönyvben rögzíthetjük az egyes hordozók alakját. Ha ezzel végeztünk, akkor a hordozók felületére tapadt szennyezéseket acetonos mosással távolítjuk el oly módon, hogy 10 percig kezeljük őket ultrahangos mosóban. Az így megtisztított hordozókat ezután csak tiszta csipesszel fogjuk meg!
- 3 A hordozók tömegét analitikai mérlegen megmérjük (legalább 4 tizedesjegy pontossággal!) és elhelyezzük azokat a pirolizátorcsőben, közép tájékra (a kemence kimért hőmérséklet eloszlása megtalálható a gyakorlat helyszínén).
- 4 A berendezés egyes részeit (az adagoló lombik kivételével) - reaktorcső, nyomásmérő, kifagyasztó, rotációs szivattyú - csatlakoztatjuk; a fűtőköpenyt feltekerjük a bevezető csőszakaszra.
- 5 Az adagolóba méregpipetta alkalmazásával betöltünk kb. 1 g prekuzort, és gondosan illesztjük a berendezéshez. A csapdát behűtjük, és a berendezést leszívátjuk.
- 6 Az adagolót olajfürdővel 150 – 160 °C-ra, a fűtőköpenyt 100 – 110 °C-ra melegítjük. Melegítés közben, amikor az olajfürdő hőmérséklete eléri a kb. 110°C hőmérsékletet, akkor felfűtjük a csökemencét 400 °C-ra. Mindezen műveletek 30 – 45 percet vesznek igénybe.
- 7 A pirolízist 4 órán keresztül végezzük, ezalatt 15 percenként feljegyezzük a nyomást, az adagoló és a köpeny hőmérsékletét, pótoljuk a csapdában a folyékony nitrogént.
- 8 4 óra elteltével kikapcsoljuk az olajfürdőt és kivesszük az adagoló alól.
- 9 15 perc múlva leállítjuk a csökemence és a fűtőküpeny fűtését. A kemence ettől számítva kb. 2 óra alatt hűl le 70°C alá (felnyitni nem szabad, ilyen gyors hőmérséklet változást nem viselne el a jól tapadó, ám az üvegtől jelentősen eltérő hőtágulású króm-karbiddal bevont üveg).
- 10 Leállítjuk a rotációs szivattyút, a csapda egyik gömbcsiszolatos csatlakozását megbontva fellevegőzzük a berendezést, levesszük és lezárjuk az adagolót.
- 11 Lemérjük a hordozók tömegét (ismét analitikai pontossággal!), megmérjük a hordozók felületét (két oldalasak!) és kiszámoljuk a keletkezett bevonat körülbelüli vastagságát.
- 12 A pirolizátorcsövet és a kifagyasztót elmosogatjuk (a prekuzor bomlásával a reaktor falán keletkező króm karbid és kisebb mennyiségű króm oxid gyakorlatilag eltávolíthatatlan).
- 13 A tapasztalatokat a jegyzőkönyvbe folyamatosan feljegyezzük.

6. BALESETVÉDELMI MEGFONTOLÁSOK

A prekuzor levegőre érzékeny, a levegővel nagyobb felületen érintkezve meggyulladhat. Belélegezve, szembe, bőrre jutva mérgező, ezért a kísérletet fülkében végezzük. A prekuzorral történő manipulációk során védőkesztyű, a gyakorlat teljes ideje alatt védőszemüveg használata kötelező.

A Pyrex-csővön, ha jól dolgoztunk, vastag és jól tapadó króm-karbid bevonat keletkezik. Mivel annak hőtágulása a Pyrex üvegének többszöröse, a kemence lehűlése folyamán jelentős mechanikai feszültség ébredhet a csőben. Ezért óvatosan kezeljük, és a vele való munka során viseljük védőszemüveget.

A folyékony nitrogén bőrre jutva komoly égési sérüléseket, szembe kerülve látáskárosodást

Szervetlen, fémorganikus és katalízis gyakorlatok

okozhat. Töltése közben védőszemüveg használata kötelező!

A Dewar-edények kettős falában vákuum van, elpattanásuk robbanásszerű szilánk-képződés miatt veszélyes.

7. IRODALOM

M.G. Hocking, V. Vasantasree, P.S. Sidky; *Metallic and Ceramic Coatings: production, high temperature properties and applications*, **1989**, Longman Scientific&Technical UK (BME-OMIKK)

J. G.Eden; *Photochemical vapor deposition*, **1992**, Wiley-Intersciences New York (BME-OMIKK)

T. Kodas, M. Hempen-Smith; *The Chemistry of Metal CVD*, **1994**, VCH Weinheim (ELTE Kari könyvtár – Kémiai gyűjtemény)

Az első könyv főleg kemény és hőálló rétegekkel foglalkozik, a második kettő inkább a mikroelektronikában használatos bevonatokat tárgyalja.

8. KÉRDÉSEK

1. Mi a *vidia*?
2. Miből és milyen körülmények között lehet wolfram karbidot felületi keménybevonat formájában előállítani?
3. Milyen színű a titán nitrid?
4. Mire használják a titán nitrid bevonatokat (a bizsukon túl) és miért?
5. Mi az előnye a hidegfalú reaktornak a melegfalúval szemben?