

CVD 过程中温度对 SiC 涂层沉积速率 及组织结构的影响

刘荣军, 张长瑞, 刘晓阳, 周新贵, 曹英斌

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 国防科技重点实验室, 湖南 长沙 410073)

摘要: 以 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ 体系在 1000~1300℃ 沉积了 SiC 涂层, 研究了温度对涂层沉积速率的影响, 应用自发形核理论解释了不同沉积温度下 CVD SiC 涂层的组织结构。结果表明, 随着沉积温度的提高, CVD SiC 涂层的沉积速率相应增大; 1000~1200℃ 沉积过程为化学动力学控制过程, 1200~1300℃ 沉积过程为质量转移控制, 1000℃ 和 1100℃ 沉积的 SiC 涂层表面光滑、致密; 1200℃ 和 1300℃ 沉积的 SiC 涂层表面粗糙、多孔; 随着沉积温度的提高, CVD SiC 涂层的晶体结构趋于完整, 当温度超过 1150℃ 时, 涂层中除 $\beta\text{-SiC}$ 外还出现了少量 $\alpha\text{-SiC}$ 。

关键词: 沉积温度; CVD; SiC; 沉积速率; 结构

中图分类号: TB323 文献标识码: A 文章编号: 1005-5053(2004-04-0022-05)

SiC 是 IV-IV 族二元共价化合物, 在其晶体结构中每个 Si(或 C) 原子被相邻 4 个 C(或 Si) 原子包围着, 它们通过定向的强四面体 SP^3 键结合在一起, 该结构决定了 SiC 晶体具有很高的硬度、高的弹性模量、突出的高温稳定性和化学稳定性、优异的导热系数和抗辐射性能。因此, SiC 材料在很多领域, 例如涂层(薄膜材料、航空航天结构材料、微电子领域、核能储备材料等方面具有广阔的发展前景。近年来, 随着制备工艺及技术的发展, SiC 材料又在卫星反射镜上得到了开发和应用, SiC 及其复合材料显示出比玻璃和金属 Be 反射镜越来越强的优势^[1~4]。SiC 基反射镜具有密度低、弹性模量高、导热系数高、热膨胀系数低、热稳定性好、减重效果好等优点。致密的 SiC 陶瓷光散射小、在宽的电磁波范围内反射率高。此外, SiC 陶瓷抗氧原子和电子束冲刷及辐射能力强。因此, SiC 材料非常适合用于反射镜体系。化学气相沉积(CVD 制备的 SiC 涂层具有高的导热系数、接近理论的密度、纯度可达 99.995%、优异的光学加工性能(表面粗糙度 $R_A < 0.3\text{nm}$, 因而, CVD SiC 能满足 SiC 反射镜表面致密涂层的光学加工及应用要求, 是目前制备 SiC 基反射镜表面涂层最有效方法之一。

在 CVD 过程中, 温度是很重要的参数之一^[5~9], 它对 SiC 涂层的沉积速率、涂层形貌、晶体结构等都有很大的影响。本工作目的是研究不同沉积温度下 SiC 涂层的沉积速率、涂层形貌、晶体结构, 同时从理论上初步分析沉积温度对 SiC 涂层组织结构的影响。

1 实验

实验工艺条件为: 温度 1000~1300℃, H_2 流量为 200~300ml/min, Ar 流量为 100~200ml/min, 沉积炉内压力小于 10kPa, 沉积时间为 5~50h, 沉积基体为先驱体浸渍-裂解转化(PIP 制备的 SiC_p/SiC 基体。实验以三氯甲基硅烷(MTS, CH_3SiCl_3) 为气相先驱体, 用 MTS 沉积 SiC 涂层的优点是分子式中 Si:C 为 1:1, 因而容易获得化学计量比的纯 SiC。用 H_2 通过鼓泡的方式将 MTS 带入反应器中。Ar 作稀释及保护气体。反应尾气通过真空泵抽走。气相沉积炉为热壁均温立式反应炉, 结构示意图如图 1。实验中试样分 4 层放置, 每层间隔为 15cm, 具体的实验过程参考文献[10]。采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-5600LV 型) 观察沉积涂层的微观形貌及结构, 用 X 射线衍射分析仪(XRD, SIEMENS D500 型) 测定涂层的晶体结构。

2 实验结果和讨论

2.1 沉积速率与温度的关系

图 2 为 1000℃, 1100℃, 1150℃, 1200℃ 和

收稿日期: 2003-10-30; 修订日期: 2004-02-27

基金项目: 国防预研基金(项目编号: 41312011002)

作者简介: 刘荣军(1978-, 男, 博士研究生, 主要从事 SiC 陶瓷基复合材料的研究。

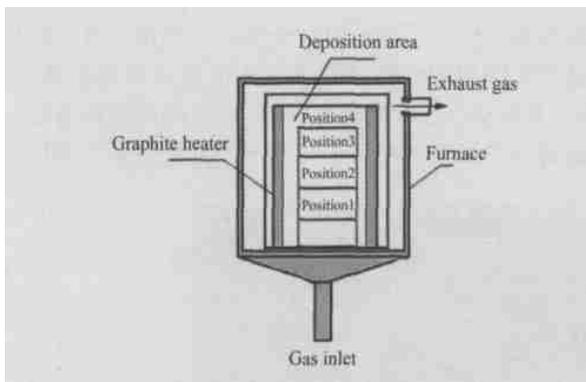


图 1 气相沉积炉结构示意图

Fig. 1 Scheme of CVD furnace

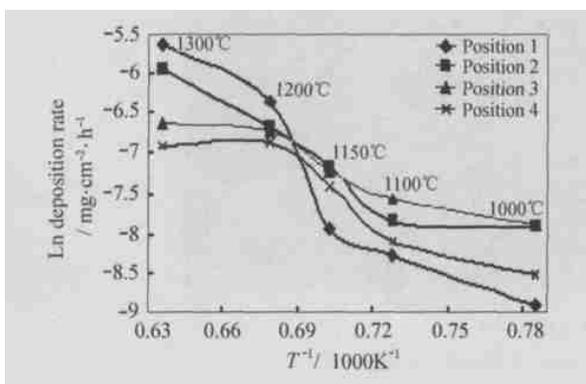


图 2 CVD SiC 涂层动力学曲线

Fig. 2 Kinetics plots of CVD SiC coatings

1300 °C 沉积时 CVD SiC 涂层沉积速率和放样位置的关系曲线即 CVD SiC 涂层的动力学曲线, 图中纵坐标为沉积速率的自然对数值, 横坐标为绝对温度的倒数。由图可以看出, 从放样位置 1~ 4, CVD SiC 涂层的沉积速率随着温度的升高而逐渐增大, 1000 °C 时沉积速率值最小, 1300 °C 时的沉积速率值最大。从动力学曲线中还可以知道, 在 1200 °C 附近动力学曲线存在一个拐点, 1000~ 1200 °C 区间 SiC 涂层的沉积速率随着温度的升高而增大的趋势大于 1200~ 1300 °C 沉积温度区间。在动力学控制的过程中, 化学吸附、解吸、表面反应等步骤限制着沉积速率, 这些步骤都需要有一定的活化能, 即通过一定的能垒才能进行, 因而这些过程也称为活化过程。温度对活化过程影响很大, 随着温度升高这些过程的速率按指数上升, 这可由 Arrhenius 公式表示:

$$\ln V = \ln A - \frac{\Delta E_a}{RT} \quad (1)$$

式中 V 是活化过程速率, A 为频率因子, R 为气体常数, T 为绝对温度, ΔE_a 是过程的活化能。由(1)式可知, 沉积速率和沉积温度的倒数存在线性关系,

动力学曲线的斜率正比于沉积过程的活化能, 在 1000~ 1200 °C 沉积区间的动力学曲线斜率大于 1200~ 1300 °C 沉积区间, 这说明 1000~ 1200 °C 沉积区间的过程活化能大于 1200~ 1300 °C 沉积区间, 由此可认为, SiC 涂层沉积动力学控制过程在 1200 °C 附近发生了变化。由于 MTS 沉积 SiC 的反应动力学很复杂, 虽然温度是影响其过程的最主要因素, 其他工艺参数如系统总压、载气和稀释气体的流量也可能对其造成一定的影响, 所以沉积动力学控制过程的转换温度点会有一些的漂移, 但总体趋势是相同的。

通常来说, 化学气相沉积包括以下几个步骤^[11]: (1) 参加化学反应的气体混合物向沉积区输运; (2) 反应物分子由沉积区主气流向晶体生长表面转移; (3) 反应物分子被表面吸附; (4) 吸附物之间或吸附物与气态物种之间在基体表面或表面附近发生反应, 形成成晶粒子和反应副产物, 成晶粒子经过表面扩散排入晶格点阵; (5) 反应副产物分子从基体表面解吸; (6) 副产物气体分子由表面区向主气流空间扩散; (7) 副产物和未反应的反应物分子离开沉积区, 从系统中排出。如果沉积是由(2)、(6)、(7)步骤控制过程的速率, 则可称化学气相沉积是由质量转移或扩散控制, 而与基体表面上发生化学反应有关的吸附表面反应和解吸附控制着过程的速率, 就称化学动力学控制。由图 2 可知, CVD SiC 涂层在 1000~ 1200 °C 为化学动力学控制, 而 1200~ 1300 °C 为质量转移控制过程。

从图 2 中还可以看出, 在同一沉积温度下, 不同放样位置的沉积速率也存在差异。1000 °C, 1100 °C 和 1150 °C 沉积时, 位置 2 和位置 3 的沉积速率大于位置 1 和位置 4。这是因为 CVD SiC 涂层在 1000~ 1200 °C 为化学动力学控制过程, 由于 MTS 分解是吸热反应, 所以在接近气体入口处的位置 1, 由于 MTS 分解大量吸热的缘故, 该处温度相对较低, 因而沉积速率也相对较低, 随着位置的增加, 沉积区内温度趋于恒定, 沉积速率逐渐增大(如 1000 °C, 1100 °C 及 1150 °C 位置 2 和 3 所示), 但到了位置 4, 虽然此处温度和位置 3 相同, 但是由于反应物的损耗, 此处的沉积速率相对又有所降低。1200 °C 和 1300 °C 沉积时, 位置 1 的沉积速率最大, 随着放样位置的增大, 沉积速率逐渐减小, 到位置 4 时, 沉积速率值降为最小, 这是因为 1200~ 1300 °C 为质量转移控制过程, 此时 MTS 分解很快, 化学反应已经不是主要因素了, 所以 1200 °C 和 1300 °C 沉积时位置 1 沉积速率是最大的, 随着沉积位置的增加, 反应物逐步被损耗, 相应地, CVD SiC 涂层的沉积速率也随之降低。

2.2 CVD SiC 涂层形貌

图 3a~d 分别为 1000℃、1100℃、1200℃ 和 1300℃ 沉积的 SiC 涂层表面 SEM 显微照片。对比照片可以发现, 1000℃ 和 1100℃ 时 CVD SiC 涂层表

面非常平整, SiC 颗粒间结合得相当紧密。当沉积温度达到 1200℃ 时, SiC 涂层表面逐渐变得粗糙, SiC 颗粒呈小丘状堆垛在一起, 而且随着沉积温度的进一步提高到 1300℃ 时, CVD SiC 涂层表面变得

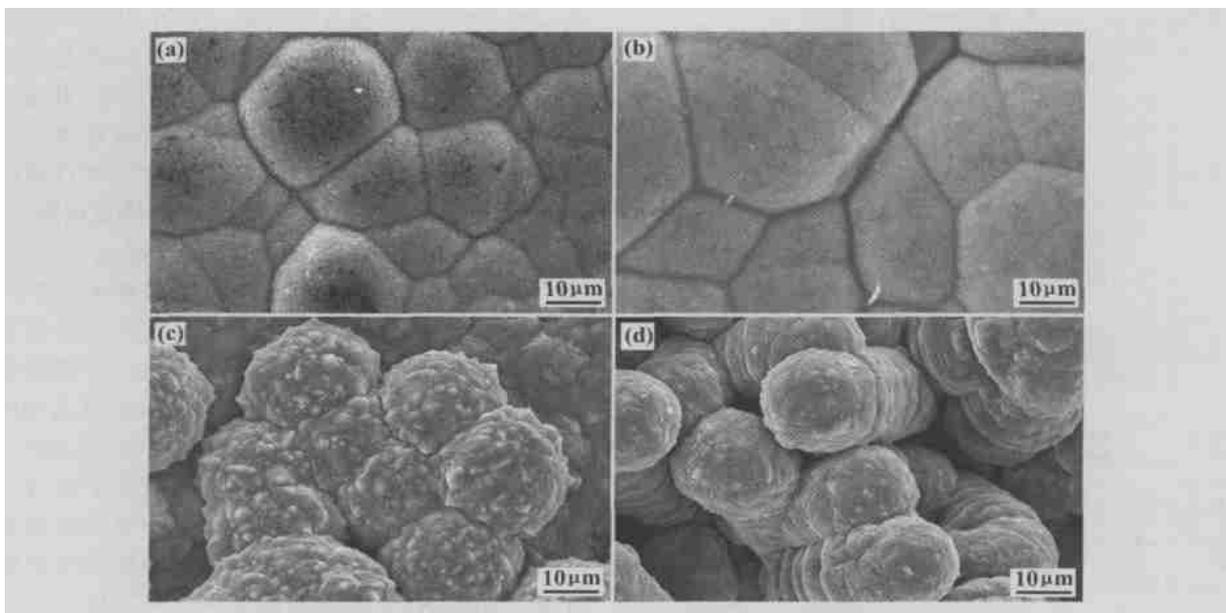


图 3 不同温度下沉积的 SiC 涂层 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of CVD SiC coatings at different temperatures

(a 1000℃; (b 1100℃; (c 1200℃; (d 1300℃

愈来愈疏松, 颗粒间有大量的孔隙存在。

2.3 CVD SiC 涂层 XRD 分析

图 4 为不同沉积温度下 CVD SiC 涂层 XRD 谱图, CVD SiC 的结晶表现出一定的规律性, 随着沉积温度的升高, SiC 的结晶由不完整趋于完整; 1000℃ 和 1100℃ CVD SiC 涂层全部为 β -SiC, 且 (111) 面衍射峰较强; 当沉积温度为 1200℃ 和 1300℃ 时, CVD SiC 涂层的 XRD 谱图中除 β -SiC 外还出现了少量 α -SiC。 α -SiC 的出现是由于涂层中含有少量的游离 C, 因为由 MTS 分解成 SiC 存在许多中间过程, 即 MTS 并不是直接分解成 SiC 的, 而是先形成含 Si 和含 C 的中间产物, 中间产物吸附在基体表面反应生成 SiC。Ha \ddot{r} Su Kim^[12] 等人认为, Ar 作为稀释气体时, 沉积温度高于 1150℃ 后, 中间反应过程之一 $C(s) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$ 很慢, 所以涂层中有少量剩余的游离态 C。

另外, 根据衍射峰的宽度, 利用 Scherrer 公式, 可以计算出不同沉积温度下 CVD SiC 涂层的微晶尺寸, 如:

$$D_{hkl} = \frac{0.89 \lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (2)$$

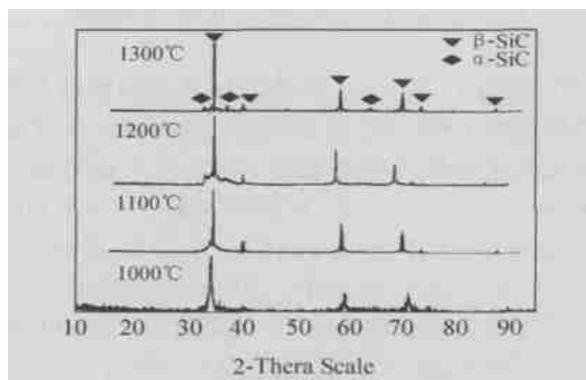


图 4 不同沉积温度下 CVD SiC 涂层 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of SiC coatings as a function of deposition temperature

上式中 D_{hkl} 为 (hkl) 面的微晶尺寸, λ 为 X 射线的波长, β_{hkl} 为 (hkl) 晶面衍射线的半高宽, θ 为 Bragg 角。

图 5 为 CVD SiC 微晶尺寸和沉积温度之间的关系曲线, 从图中可以看出, 在 1100~1300℃ 区间, SiC 微晶尺寸随着沉积温度的提高而逐渐增大, 1100℃ 沉积时 SiC 微晶尺寸为 20.6nm, 沉积温度为 1300℃ 时, 微晶尺寸迅速增大到 44nm。值

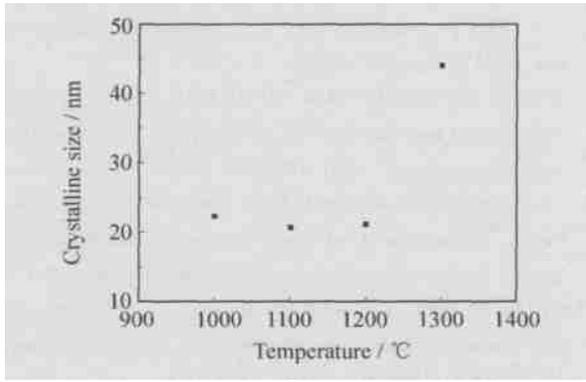


图 5 CVD SiC 微晶尺寸和沉积温度的关系

Fig. 5 Relationship between crystalline size versus deposition temperature

得注意的是, 沉积温度为 1000 °C 时, 根据公式 (1) 计算出的 SiC 微晶尺寸大于 1100 °C 沉积时的值, 这主要是因为 1000 °C 沉积时, SiC 结晶不完整, 导致衍射峰弥散, 从而计算出的微晶尺寸偏大。总而言之, 在 1000~1300 °C 沉积时, CVD SiC 涂层微晶尺寸在 20~50 nm 之间。

2.4 沉积温度对 SiC 涂层组织结构的影响

沉积温度 T 是影响涂层 (薄膜) 沉积过程和涂层 (薄膜) 组织的最重要因素^[13,14]。在自发形核情况下, 温度对临界核心半径 r_c 和临界形核自由能 ΔG^* 的影响能够说明其对整个形核过程及 SiC 涂层组织结构的影响。

对于自发形核, 从过饱和气相中凝结出一个球形的固相核心时体自由能变化为:

$$\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V \quad (3)$$

其中 ΔG_V 是单位体积的固相在凝结过程中的相变自由能之差:

$$\Delta G_V = \frac{-kT}{\Omega} \ln \frac{P_V}{P_S} \quad (4)$$

式中 P_S 和 P_V 分别是固相平衡蒸汽压和气相的过饱和蒸汽压, Ω 是原子体积, 界面能为 $4\pi r^2 \gamma$, 此处 γ 为单位面积的界面能。则系统的自由能变化为:

$$\Delta G_V = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma \quad (5)$$

将上式两边对晶核半径 r 求导, 令倒数为零可求出临界核心半径 $r_c = -2 \frac{\gamma}{\Delta G_V}$ 。当 $r < r_c$ 时, 在热涨落过程中形成的这个新相核心将处于不稳定状态, 可能再次消失, 相反, 当时, 新相的核心将处于可以继续稳定生长的状态, 并且生长过程将使得自由能下降。处于临界核心时, 系统的自由能变化 ΔG^*

$$= \frac{16 \pi \gamma^3}{3 \Delta G_V^2}$$

临界核心半径随温度的变化率取决于相变自由能 ΔG_V 和新相表面能 γ 两者随温度的变化情况。由于涂层 (薄膜) 核心的成长一定要有一定的过冷度, 即温度一定要低于 T_g , 其中 T_g 为涂层 (薄膜) 核心与其气相保持平衡时的温度, 令 $\Delta T = T_g - T$ 为涂层 (薄膜) 沉积时的过冷度, 则在平衡温度 T_g 附近, 相变自由能可以表达为:

$$\Delta G_V(T) = \Delta H(T) - T \Delta S(T) \approx \frac{\Delta H(T_g - \Delta T)}{T_g} \quad (6)$$

即随着温度上升, 或者说随着相变过冷度的减小, 新相临界核心半径增加, 因而新相核心的形成将更加困难。温度越高, 则需要形成的临界核心的尺寸越大, 形核的临界自由能势垒也越高。所以在 CVD SiC 过程, 沉积温度较高 (1200 °C, 1300 °C 时, 沉积的 SiC 涂层首先形成粗大的岛状组织, 涂层表面显得很粗糙, 同时 SiC 颗粒间有大量的孔隙。低温 (1000 °C, 1100 °C 沉积时, 临界形核自由能下降, 形成的核心数目增加, 这时有利于形成晶粒细小而连续的 SiC 涂层组织, 所以 1000 °C 和 1100 °C 沉积的 SiC 涂层很光滑、平整。当然, 这也不意味着沉积温度可以过低, 从热力学上讲, 以 MTS-H₂ 体系沉积 SiC, 温度必须在 900 °C 以上才能进行。

温度是 CVD 制备 SiC 涂层最重要的工艺参数, 它影响 SiC 涂层的沉积速率、显微结构及晶体结构, 当然, 其他工艺参数如系统总压、H₂ 与 Ar 相对流量等对沉积过程也会有影响, 从而影响涂层的组织结构。实验中发现, 以 H₂ 为稀释气体沉积的 SiC 涂层较以 Ar 为稀释气体制备的 SiC 涂层致密、晶粒尺寸也相对小些。但是, CVD SiC 技术各工艺参数对沉积过程的综合影响, 还有待于进一步研究完善。

3 结 论

(1) 随着沉积温度的提高, CVD SiC 涂层的沉积速率相应增大。

(2) 1000~1200 °C 沉积过程为化学动力学控制过程, 这时, 随着沉积位置的增大, SiC 涂层的沉积速率是先增加后减少; 1200~1300 °C 沉积过程为质量转移控制, SiC 涂层的沉积速率随着沉积位置的增大逐渐减小。

(3) 1000 °C 和 1100 °C 沉积的 SiC 涂层表面光滑、致密, 1200 °C 和 1300 °C 沉积的 SiC 涂层表面粗

糙、多孔, 这是由温度对 SiC 形核及生长过程的影响造成的。

(4 随着沉积温度的提高, CVD SiC 涂层的晶体结构趋于完整, 当温度超过 1150 °C 时, 涂层中除了 β -SiC 外还出现了少量 α -SiC。

参考文献:

- [1] THOMAS B PARSONAGE. Selecting materials for high performance optical systems [C]. SPIE Vol. 1335, 1990. 119- 126.
- [2] KISHNER S J. Large stable mirrors: a comparison of glass, beryllium and silicon carbide [C]. SPIE Vol. 1335, 1990. 127- 139.
- [3] ANAPPOL M I. Light weight 0.5-m silicon carbide telescope for a geostationary earth observatory mission [C]. SPIE Vol. 2543, 1995. 164- 172.
- [4] MICHAEL DEYERLER, STEFAN BAUEREISEN. Design, manufacturing and performance of C/SiC mirrors and structures [C]. SPIE Vol. 3132, 1997. 171- 182.
- [5] XU Y, CHENG L, ZHANG L. Morphology and growth mechanism of silicon carbide chemical vapor deposited at low temperatures and normal atmosphere [J]. Journal of materials science, 1999, 34: 551- 555.
- [6] WEIGANG G. ZHANG. CVD of SiC from methyltrichlorosilane. Part 1: deposition rates [J]. Chemical vapor deposition, 2001, 7(4): 167- 172.
- [7] BYUNG JIN CHOU, DAIR YONG KIM. Growth of silicon carbide by chemical vapor deposition [J]. Journal of materials science letters, 1991, 10: 860- 862.
- [8] BESMANN T M, SHELDON B W. Temperature and concentration dependence of SiC deposition on nicalon fibers [J]. Surface and coatings technology, 1990, 43/44: 167 - 175.
- [9] CHING YI TSAI. Kinetic study of silicon carbide deposited from methyltrichlorosilane precursor [J]. Journal of materials research, 1994, 9(1): 104- 111.
- [10] 刘荣军, 周新贵, 张长瑞. 化学气相沉积工艺制备 SiC 涂层 [J]. 宇航材料工艺, 2002, 32(5): 42- 44.
- [11] 孟广耀. 化学气相沉积与无机新材料 [M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [12] HAN-SU KIM, DOO JIM CHOI. Effect of diluent gases on growth behavior and characteristics of chemically vapor deposited silicon carbide films [J]. Journal of American Ceramic Society, 1999, 82(2): 331- 337.
- [13] 唐伟忠. 薄膜材料制备原理、技术及应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998.
- [14] 谈慕华, 黄蕴元. 表面物理化学 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1985.

The effects of deposition temperature on the deposition rates and structures of CVD SiC coatings

LIU Rong-jun, ZHANG Chang-rui, LIU Xiao-yang, ZHOU Xi-rui, CAO Ying-bin

(Key Laboratory of National Defense Technology, College of Aerospace & Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: CVD SiC coatings were prepared by $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ system at temperature from 1000~ 1300 °C. The effects of deposition temperature on the deposition rates of SiC coatings was studied and the micro-structures of CVD SiC coatings were accounted by using the principles of auto-nuclei. The results show that the control mechanism of CVD SiC coatings can be divided into two parts: chemistry reaction in the 1000~ 1200 °C region and diffusion reactions in the 1200~ 1300 °C region. SiC coatings deposited at 1000 °C and 1100 °C are dense as well as smooth, whereas those which deposited at 1200 °C and 1300 °C become loose and rough. The XRD diffraction peaks of the as-deposited coatings become integrate as deposition temperature increase, a small amount of α -SiC appear in the XRD patterns when the deposition temperature exceeds 1150 °C.

Key words: deposition temperature; CVD; silicon carbide; deposition rate; structure