

# 炉温对化学气相沉积 SiC 涂层组成及显微结构的影响\*

刘荣军, 周新贵, 张长瑞, 曹英斌

(国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南长沙 410073)

**摘要** 采用 SEM、EDX、XRD 测试手段对沉积炉壁产物进行了分析, 结果表明: 低温区沉积的 SiC 涂层全为  $\beta$ -SiC, 高温区 SiC 涂层中含有少量的游离态 Si 和  $\alpha$ -SiC, 高温区 SiC 颗粒的形核和生长速率大于低温区; 所以温度是影响化学气相沉积 SiC 涂层组成及显微结构的主要因素。

**关键词**: 炉温梯度; 化学气相沉积; SiC 涂层

**中图分类号**: TB332 **文献标识码**: A

## Effect of Furnace Temperature on the Composition and Microstructure of SiC Coatings by CVD

LIU Rong-jun, ZHOU Xin-gui, ZHANG Chang-ru, CAO Ying-bin

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract**: SEM, EDX and XRD were applied to analyze SiC coatings deposited on the CVD furnace wall. The results show that the coatings consist of pure  $\beta$ -SiC in the lower-temperature block; however, there exist a few Si and  $\alpha$ -SiC in the CVD SiC coatings within the higher-temperature block; the nucleation process and growth rate of SiC particles in the higher-temperature block are faster than that of the lower-temperature block; therefore, we can be sure that temperature is the main effect on the composition and microstructure of CVD SiC coatings.

**Key words**: furnace temperature gradient; CVD; SiC coatings

SiC 陶瓷材料具有许多优异的物理化学性能如高比强、高比模、密度低、硬度高、高导热系数、低的热膨胀系数(CTE)、耐腐蚀、抗氧化等, 因而在高温结构材料中倍受青睐。化学气相沉积(CVD)工艺制备的 SiC 涂层具有很高的致密度和纯度、抛光精度高( $< 3 \text{ \AA} \text{ RMS}$ )、对不同波长的光都具有很好的反射效果, 因而是新型轻质卫星反射镜的首选材料, 美国、法国、德国、日本等发达国家报道的 SiC 轻型卫星反射镜无一例外都是 CVD SiC 表面涂层<sup>[1~5]</sup>。

三氯甲基硅烷(Methyltrichlorosilane, MTS)是 CVD SiC 最常用的原料<sup>[6,7]</sup>, 常用  $\text{H}_2$  作载气、Ar 作为稀释气体, 其反应式如下:



MTS 作原料的优点是其分子中 Si:C 为 1:1, 可分解成化学计量的 SiC, 因而可制备出高纯 SiC, 而且 MTS 沉积的温区较宽, 在 900~1600°C 均可发生沉积。

由于炉区内存在温度梯度, 因而在不同区域沉积出的 SiC 涂层存在差异。本文通过对炉壁取样进行 SEM(Scanning Electron Microscopies)、EDX(Atomic Energy Spectrum)、XRD(X-Ray Diffraction)分析, 考察了在不同炉温区域中 SiC 涂层的组成及显微结构。

\* 收稿日期: 2002-07-19

基金项目: 国家部委重点项目资助(41312011002)

作者简介: 刘荣军(1978—)男, 博士生。

# 1 实验过程

## 1.1 CVD 炉结构

实验所用 CVD 炉为热壁气相沉积炉,如图 1 所示。用石墨发热体加热,发热体中间圆柱形石墨桶为沉积区,反应气体从炉体底部引入,残余气体通过真空泵从炉顶抽走,原料气体由下至上流动,用热电偶在炉体中部测量炉温。由于石墨发热体下部和中部温度存在差异,炉底温度约低于中部恒温区 10~50℃。

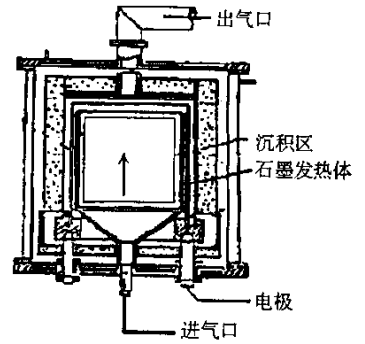


图 1 化学气相沉积炉结构

Fig.1 Structure of CVD furnace

## 1.2 工艺条件

CVD 温度为 1200℃, H<sub>2</sub> 通过鼓泡的方式将 MTS 带入沉积炉中, H<sub>2</sub> 流量为 400~600ml/min, 用水浴使 MTS 储罐保持恒温 43℃。

通过公式  $n = \frac{P_T F}{RT}$  可计算 MTS 的流量, 其中  $T$  为水浴温度、 $P_T$  为水浴温度为  $T$  时 MTS 的饱和气压、 $F$  为 H<sub>2</sub> 流量、 $R$  为气体平衡常数, 稀释气体 Ar 流量为 400ml/min, 炉压控制在 8 kPa, 沉积时间为 16h, 基体材料为石墨。

## 1.3 取样与分析测试

观察炉壁内不同区域 CVD 沉积物的表观形貌并取样进行分析, 用 JSM-5600LV 型扫描显微镜 (SEM) 观察涂层的微观结构(实验电压 20 kV); 用 SIEMENS D500 型 X 射线衍射分析仪 (XRD) 测定涂层的晶型 (CuK $\alpha$  = 0.5406 nm), 利用 Link ISIS 型 X 射线能谱仪 (EDX) 进行涂层微区成分分析。

# 2 结果与讨论

## 2.1 炉壁产物表观分析

实验发现沉积炉壁下端一小部分区域表面沉积的 SiC 和上端恒温区的沉积存在明显的外观差异。图 2 为炉壁气相沉积物 SiC 形貌的表观照片, A 区为恒温区, 沉积的 SiC 呈暗黑色, B 区为沉积炉下端, 沉积物呈灰白色, B 区沉积的 SiC 更接近于纯 SiC 晶粒的颜色, 这种差别主要是由温度不同形成的, 在这种结构的沉积炉中, 下端的温度要低于恒温区 10~50℃, 温度的差异导致沉积产物组成的差异从而使得沉积的 SiC 颜色存在差别。

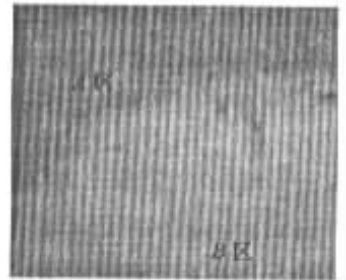


图 2 炉壁沉积物表观照片

Fig.2 Photograph of CVD SiC on the furnace wall

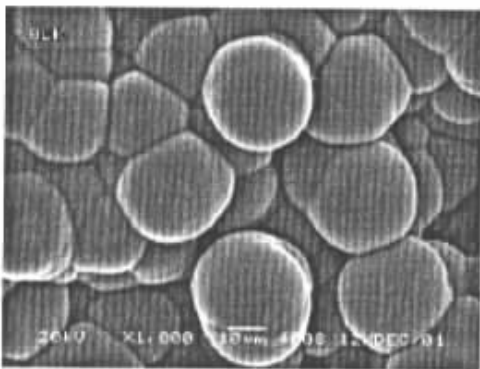


图 3 A 区沉积物 SiC SEM 照片

Fig.3 SEM image of deposited SiC on block A

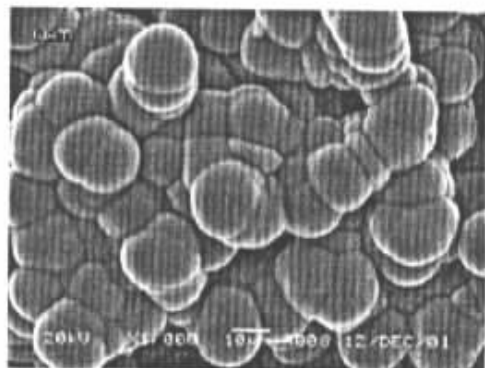


图 4 B 区沉积物 SiC SEM 照片

Fig.4 SEM image of deposited SiC on block B

## 2.2 CVD SiC SEM 及 EDX 分析

对 A 区和 B 区取样,分别进行 SEM 和 EDX 分析 SiC 涂层的显微结构和元素组成,图 3 和图 4 分别为 A 区和 B 区 SiC 沉积物微观扫描照片,放大倍数均为 1000 倍,以利于比较。从两图中可以看出:A 区 SiC 形核后颗粒尺寸明显大于 B 区,A 区的致密度也高于 B 区。这主要是因为,在高温区 SiC 微粒的沉积速率要高,形核速率也大,所以 A 区的 SiC 颗粒生长迅速,在相同的时间内 A 区 SiC 颗粒的尺寸大于 B 区。

图 5 和图 6 分别为 A 区和 B 区 SiC 沉积物的原子能谱扫描分析图谱。图 5 中含有 Si、C、O 三种元素,图 6 中含有 Si、C、O、Cl 四种元素。从图中可以看出 A 区沉积物中 C 元素含量低于 B 区,B 区沉积物中 Si 和 C 元素比接近于 1:1,而 A 区略约富含 Si,说明沉积物中含有少量的游离态 Si;A 区、B 区沉积物中都有微量 O 元素,这主要是来源于反应体系中残留的  $O_2$  和  $H_2O$ ,并以  $SiO_2$  薄膜的形式存在,值得注意的是,B 区中含有 Cl 元素,Cl 是来源于反应物中的气体,因为 A 区的温度高,Cl 的挥发性大、吸附性小,所以没有发现存在 Cl 元素。

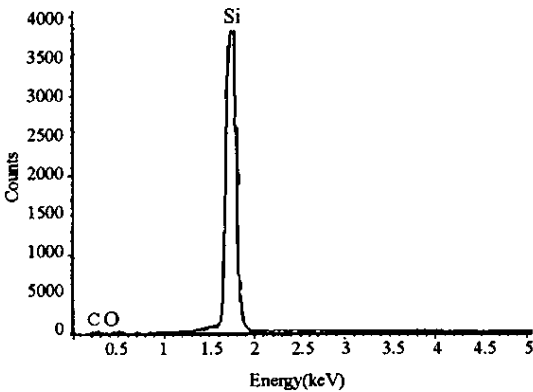


图 5 A 区沉积物原子能谱分析

Fig.5 EDS pattern of deposited SiC on block A

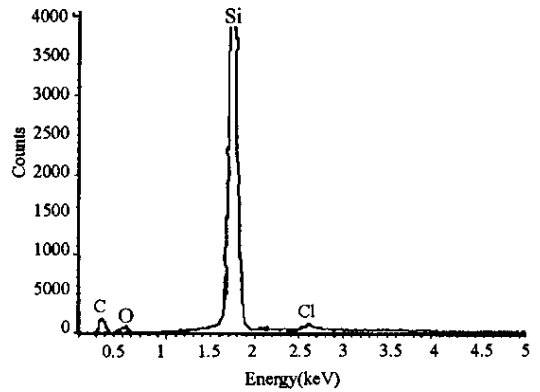
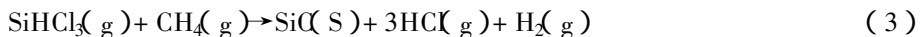


图 6 B 区沉积物原子能谱分析

Fig.6 EDS pattern of deposited SiC on block B

A、B 区 SiC 沉积物组成的差异是由温差造成的,因为 MTS 的分解机制随温度的变化会有很大的差异<sup>[8]</sup>。在低温时(B 区),MTS 将按照(1)式直接分解成 SiC,所以 B 区的沉积物中 Si:C 接近于 1:1。在温度升高时,反应的活化能提高,在  $H_2$  的作用下,MTS 将按以下方式分解:



由于存在中间过程,势必会出现少量的裂解碳及游离硅,碳的存在会使得沉积物中有少量的  $\alpha$ -SiC,从而造成 A 区和 B 区沉积物外观上的差异,从下面的 XRD 分析中也可以发现类似的现象。

## 2.3 CVD SiC XRD 分析

图 7 为 A 区、B 区涂层 XRD 分析曲线对比,B 区 SiC 涂层全为  $\beta$ -SiC;A 区以  $\beta$ -SiC 为主并含有少量的  $\alpha$ -SiC,这说明在 1200℃ 附近,沉积产物基本上都是结晶态的 SiC。造成 A 区、B 区沉积物颜色的差异主要是因为 A 区中含有少量的  $\alpha$ -SiC 和游离 Si(游离 Si 由于含量太少,所以在 XRD 图谱上并没有出现,但是结合前面的 EDS 分析可以肯定 A 区存在少量的游离 Si)。

## 3 结论

通过对炉壁沉积产物进行 SEM、EDX、XRD 分析可以看出,温度差别是造成 SiC 沉积物组成和显微结构差异的主要因素,虽然化学气相沉积过程是一个极为复杂的过程,影响因素非常复杂,如载气流量、稀释气体流量、炉压等参数都会对沉积产物有影响,这需要更深入的研究,但可以肯定的是,在这些工艺参数中,温度起着最为重要的作用,在 1100~1200℃ 之间可以沉积出高纯结晶态的 SiC 涂层。

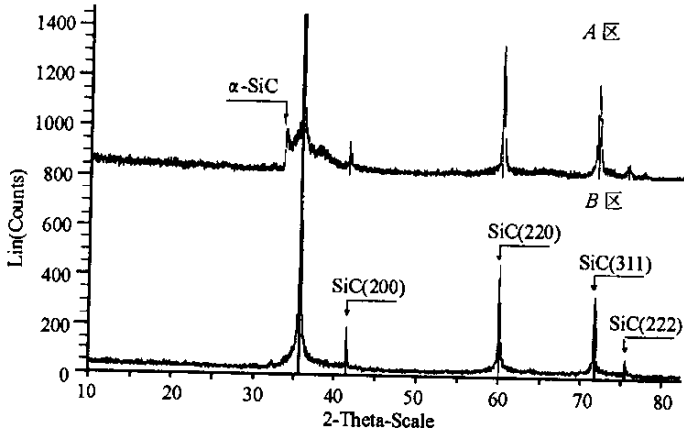


图7 炉壁 CVD 沉积物 XRD 图谱

Fig.7 XRD graph of deposited SiC on the furnace wall

## 参考文献：

- [ 1 ] 马文礼, 沈忙作. 碳化硅轻型反射镜技术[ J ]. 光学精密工程, 1999, 7( 2 ) : 8 - 12.
- [ 2 ] Frédéric SAFA. Silicon Carbide Technology for Submillimetre Space Based Telescopes[ C ]. 48<sup>th</sup> International Astronautical Congress, Turin, October, 1997.
- [ 3 ] Harnisch B, Kunkel B. Ultra-lightweight C/SiC Mirrors and Structures[ J ]. Esa Bulletin, 1998, 95( 8 ): 148 - 152.
- [ 4 ] Fortini, Arthurj. Open-cell Silicon Foam for Ultra-light Weight Mirrors[ C ]. Proceedings of SPIE—the International Society for Optical Engineering, 1999 : 440 - 446.
- [ 5 ] Hotate, et al. Mirrors for SOR[ P ]. US Pat. 5448418 ( 05 September 1995 ).
- [ 6 ] Stinton David P. Advanced Ceramics by Chemical Vapor Deposition Techniques[ J ]. American Ceramic Society Bulletin, 1988, 67( 2 ) : 350 - 355.
- [ 7 ] Byung Jin Chol. Growth of Silicon Carbide by Chemical Vapor Deposition[ J ]. Journal of Materials Science Letters, 1991, 10 : 860 - 862.
- [ 8 ] Besmann Theodore M. Depletion Effects of Silicon Carbide Deposition from Methyltrichlorosilan[ J ]. Journal of American Ceramic Society, 1992, 75( 10 ) : 899 - 903.



