

CH₃SiCl₃-H₂ 前驱体化学气相沉积法制备 SiC 涂层

孙佳庆^{1,2}, 李江涛¹, 张东生¹, 赵红亮², 魏庆渤¹, 杨红霞¹

(1. 巩义市泛锐熠辉复合材料有限公司, 河南 巩义 451200;

2. 郑州大学 材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘要: **目的** 在石墨基座表面制备碳化硅 (SiC) 涂层, 提高其抗氧化性和耐蚀性。**方法** 采用化学气相沉积 (CVD) 法在高纯石墨基体表面制备 SiC 涂层, 结合热力学分析、SEM、XRD 等分析测试方法, 分析了 SiC 沉积过程中气相平衡组成在不同 H₂/MTS 物质的量比时随温度变化的关系, 研究了工艺参数对涂层沉积速率和组织形貌的影响, 探讨了 SiC 涂层择优取向的形成机制。**结果** 随着沉积温度升高, SiC 沉积过程中主要含碳和含硅中间产物发生转变 (CH₄→C₂H₂, SiHCl₃、SiCl₄→SiCl₂)。涂层沉积速率随温度升高而快速增大, 受表面化学反应控制, 此时 β-SiC 易沿着 (111) 晶面生长, 从而形成<111>择优取向。随着沉积温度升高, 涂层平均晶粒尺寸增大, 同时晶粒尺寸的差异性增强, 导致涂层表面粗糙度增大。当 H₂/MTS 物质的量比较大时, 单位体积内的 MTS 浓度降低, 进而导致涂层沉积速率下降; 随着 H₂/MTS 物质的量比增大, 涂层平均晶粒尺寸减小, 同时晶粒尺寸的差异性降低, 导致涂层表面粗糙度减小; H₂/MTS 物质的量比较小时, 由于 H₂ 含量不足, 基体表面 C 活性位点增多, 易使涂层富碳。SEM 图显示涂层表面致密, 呈由砂砾状晶粒组成的菜花状形貌。**结论** 沉积温度为 1 150 °C、H₂/MTS 物质的量比为 15 时, 能够制备出高纯致密、表面粗糙度较小、沉积速率较快的 CVD-SiC 涂层。

关键词: CVD; SiC 涂层; 气相组分; 沉积速率; 组织形貌

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)02-0289-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.02.027

Preparation of SiC Coating from CH₃SiCl₃-H₂ Precursor by Chemical Vapor Deposition

SUN Jia-qing^{1,2}, LI Jiang-tao¹, ZHANG Dong-sheng¹, ZHAO Hong-liang²,
WEI Qing-bo¹, YANG Hong-xia¹

(1. Gongyi Van Yihui Composites Material Co., Ltd., Henan Gongyi 451200, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

ABSTRACT: Graphite substrate is prone to corrosion and oxidation, which severely limits its application. Herein, silicon carbide (SiC) coating is synthesized on graphite substrate by chemical vapor deposition (CVD) to improve the oxidation and

收稿日期: 2022-01-11; 修订日期: 2022-05-11

Received: 2022-01-11; Revised: 2022-05-11

作者简介: 孙佳庆 (1995—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为化学气相沉积碳化硅涂层。

Biography: SUN Jia-qing (1995-), Male, Postgraduate, Research focus: chemical vapor deposition of silicon carbide coating.

通讯作者: 张东生 (1983—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为化学气相沉积碳化硅涂层。

Corresponding author: ZHANG Dong-sheng (1983-), Male, Doctor, Senior engineer, Research focus: chemical vapor deposition of silicon carbide coating.

引文格式: 孙佳庆, 李江涛, 张东生, 等. CH₃SiCl₃-H₂ 前驱体化学气相沉积法制备 SiC 涂层[J]. 表面技术, 2023, 52(2): 289-296.

SUN Jia-qing, LI Jiang-tao, ZHANG Dong-sheng, et al. Preparation of SiC Coating from CH₃SiCl₃-H₂ Precursor by Chemical Vapor Deposition[J]. Surface Technology, 2023, 52(2): 289-296.

corrosion resistance. MTS, as carbon source and silicon source, was brought into the deposition chamber by bubbling H_2 , and H_2 was also used as a diluent gas in the reaction process. The substrate position was 350 mm during the coating preparation process, the deposition pressure was 2 kPa, the deposition temperature was 1 100, 1 150, 1 200 and 1 250 $^{\circ}C$, respectively; the H_2 /MTS molar ratio was 10, 15, and 20, respectively; the MTS flow rate was 440 g/h, and the deposition time was 3 h. Combined with the thermodynamic analysis, some characterization methods including scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) were employed to the relationship between the temperature and the gas phase equilibrium composition at different H_2 /MTS molar ratios. Then, the effects of process parameters on the deposition rates and microstructures of the coatings were studied. Finally, the formation mechanism of the preferred orientation structure of the SiC coating was further discussed. The results show that the composition of gas-phase species in the deposition process of SiC coating were mainly CH_4 , $SiHCl_3$ and $SiCl_4$ at low temperature, while $SiCl_2$ and C_2H_2 at high temperature, which verified that the pyrolysis of MTS firstly produced silicon-/carbon- chlorosilane compounds and alkane compounds, and then formed SiC film. The deposition rates of coatings increased rapidly with the increasing temperature, which were further controlled by the surface chemical reaction. Meanwhile, β -SiC tended to grow along the (111) crystal plane, forming the $\langle 111 \rangle$ preferred orientation when the activation energy of the reaction was 207.32 kJ/mol. With the increase of deposition temperature, the tendency of $\langle 111 \rangle$ growth direction of grains was gradually enhanced, resulting in enhanced the grain-like growth. Thus, the average grain sizes and the variability of the coatings increased, resulting in the increase of coating roughness. As the H_2 /MTS ratio increased, the deposition rate decreased due to the reduced MTS concentration. Then, the average grain sizes of the coatings and the variability of the grain sizes decreased, resulting in reduced surface roughness of the coatings. When the molar ratio of H_2 /MTS was small, the number of C active sites on the surface of the substrate increased due to insufficient H_2 , resulting in a decrease in the oxidation resistance of the coating. SEM showed that the surface of the coating exhibited a dense and cauliflower-like morphology composed of gravel-like grains. This was due to the fact that the deposition process of the SiC coating was controlled by the surface chemical reaction. When the deposition temperature was low, and the gas-phase precursor molecules can continuously nucleate on the surface, while the adsorption molecules on the surface had poor migration ability, so cauliflower-like morphology grew in all directions. It is concluded that when the deposition temperature is 1 150 $^{\circ}C$ and the H_2 /MTS molar ratio is 15, CVD-SiC coatings with high purity and density, low surface roughness can be prepared at a rapid deposition rate.

KEY WORDS: CVD; SiC coatings; gas-phase species; deposition rates; microstructure

石墨基座是 MOCVD 设备中的核心零部件之一,是衬底基片的承载体和发热体,直接决定薄膜材料的均匀性和纯度^[1]。然而,在实际生产过程中会有腐蚀性气体的产生和金属有机物的残留,使石墨基座产生腐蚀掉粉现象,大大降低石墨基座的使用寿命,同时掉落的石墨粉体也会对芯片造成污染,成为限制 MOCVD 设备应用范围和阻碍半导体行业发展的首要问题。

在石墨基座表面制备防护涂层是解决上述问题的有效手段之一。目前,石墨表面常用防护涂层材料体系^[2-3]主要分为玻璃涂层(B_2O_3 、 P_2O_5 、 ZnO 等)、陶瓷涂层(SiC 、 ZrB_2 、 BN 等)、金属涂层(Pt 、 Ir 、 Hf 、 Mo 等)等。根据石墨基座的应用环境及使用要求, SiC 因具有优异的高温稳定性、良好的导热性、低的介电常数、抗氧化、耐腐蚀、与石墨材料相近的热膨胀系数等诸多优异性能^[4-6],在众多涂层材料中脱颖而出,成为石墨基座表面用防护涂层材料的首选。 SiC 涂层的主要制备方法^[4,7]有溶胶-凝胶法(S-G)、等离子喷涂法(PS)、包埋法(PC)、电泳

沉积法(EPD)、化学气相沉积法(CVD)等,其中CVD法因其良好的覆盖性和可控性^[7-8],成为最常见的SiC涂层制备工艺。用于制备CVD-SiC涂层的前驱体体系有很多,一般可分为以下两类^[9-11]:

(1) Si-C-H/Ar系统,如 $SiH_4+CH_4+H_2$ 、 $SiH_4+C_2H_4+H_2$ 、 $Si_2(CH_3)_6+H_2$ 、 $SiH_4+C_3H_8+H_2$ 等;(2) 引入卤素元素Cl,构成Si-C-Cl-H/Ar系统,如 $SiCl_4+CCl_4+H_2$ 、 $SiCl_4+CH_4+H_2$ 、 $CH_3SiCl_3+H_2$ 、 $(CH_3)_2SiCl_2+H_2+Ar$ 、 $(CH_3)_3SiCl+H_2$ 等。甲基三氯硅烷(Methyl trichlorosilane,简称MTS,分子式为 CH_3SiCl_3)中 $x(Si):x(C)=1:1$,同时Cl元素的存在可抑制因局部前驱体浓度过高而导致硅原子间发生均相沉积的现象,更易制备出化学计量比的碳化硅^[12-13]。

通过化学气相沉积法制备碳化硅涂层已被广泛研究,主要涉及温度、基体位置、沉积压力、稀释气体种类、基体种类等因素对涂层组织结构和性能的影响^[14-18],但这些研究所得结论存在一定差异且大多停留在实验室阶段,为使CVD-SiC涂层工程应用于石墨基座表面,还需对其进一步研究。本文使用工业级

化学气相沉积炉, 以 MTS-H_2 为前驱体体系, 采用 CVD 法在高纯石墨表面制备 SiC 涂层, 分析了 SiC 沉积过程中气相平衡组成在不同 H_2/MTS 物质的量比时随温度变化的关系, 研究了工艺参数对涂层沉积速率和组织形貌的影响, 探讨了 SiC 涂层择优取向的形成机制, 以期对 CVD-SiC 涂层在石墨基座表面的工程应用提供理论指导。

1 试验

1.1 涂层制备

反应器采用经过改进的低压热壁均温立式化学气相沉积炉, 沉积室直径为 900 mm, 高度为 1 000 mm。MTS 作为碳源和硅源, 放置在自行改装的恒温水浴挥发容器中, 设置温度恒定为 40 °C。氢气充当载气, 以鼓泡的方式将 MTS 带入沉积室中, 同时氢气还作为反应过程中的稀释气体。基体为德国西格里有限公司生产的高纯高致密石墨片, 其密度为 1.83 g/cm³, 尺寸规格为 $\phi 25 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 。试验前先将石墨基体用去离子水和乙醇超声清洗, 之后放入 110 °C 恒温条件下的烘箱中烘干 0.5 h。沉积过程中, 基体悬挂在距布气盘的高度为 350 mm 的位置, 在沉积压力为 2 kPa、沉积温度为 1 100~1 250 °C、 H_2/MTS 物质的量比为 10~20、MTS 的流量为 440 g/h、沉积时间为 3 h 的条件下制备 SiC 涂层, 来研究沉积温度和 H_2/MTS 物质的量比对涂层生长过程的影响, 其中, 涂层沉积速率 v ($\mu\text{m/h}$) 的表达式为:

$$v = h / t \quad (1)$$

式中: h 为 SiC 涂层的厚度 (μm); t 为沉积时间 (h)。

1.2 分析检测

借助于 DETCHEM^{EQUIL} 程序及其热力学数据库计算 CVD 过程中的气相平衡组成, 分析不同 H_2/MTS 物质的量比条件下反应产物的种类和浓度随温度变化的规律。采用场发射扫描电子显微镜 (Quanta FEG

250 型) 观察涂层的表面微观形貌, 同时利用 Image J 测量 SiC 晶粒尺寸和涂层厚度。利用 X 射线衍射仪 (日本理学 Smartlab 9 kW 型) 分析涂层表面的物相成分和晶体结构。

1.3 涂层表面粗糙度测试

使用表面粗糙度仪 (SJ-210 型) 测量涂层表面粗糙度。在试样表面随机选取 5 个不同的点, 测量 SiC 涂层的表面粗糙度, 排除较大误差数据, 计算算术平均值, 得到表面粗糙度数值。

2 结果与讨论

2.1 MTS-H_2 体系生长 SiC 的热解过程

本研究热力学计算考虑的气相组分为 H_2 、 H 、 C_4H_6 、 CH_2 、 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_5 、 C_2H_6 、 C_3H_6 、 C_3H_8 、 C_6H_6 、 HCl 、 Cl_2 、 SiHCl_3 、 SiCl_2 、 SiCl_4 、 SiHCl 、 SiHCl_2 、 CH_3SiCl_2 、 CH_3SiCl_3 、 CH_3SiCl 、 C_2H_3 、 Si_2Cl_4 、 Si_2Cl_5 、 SiCl_3 等 68 种成分。凝聚相是 SiC、C 和 Si。忽略物质的量分数小于 $10^{-5}\%$ 的物质。通过计算得出不同 H_2/MTS 物质的量比时气相平衡组成随温度变化的关系, 如图 1 所示。

由图 1 可以看出, 除了充当载气和稀释气体的 H_2 、未裂解的 MTS 以及反应生成的气相副产物 HCl , 在不同 H_2/MTS 物质的量比时整个温度范围内浓度较高的物质均为 CH_4 、 SiHCl_3 、 SiCl_2 、 SiCl_4 和 C_2H_2 , 这也证实了 MTS 由高温裂解先生成含硅和含碳的氯硅烷化合物和烷烃化合物, 而后再生成 $\text{SiC}^{[19]}$ 。在 MTS 热解过程中, 温度低于 1 300 K 时, MTS 主要裂解产物为 CH_4 、 SiHCl_3 和 SiCl_4 , 而随着温度的升高, SiCl_2 和 C_2H_2 成为 SiC 沉积过程中主要的含硅和含碳中间产物。从图中还看到, MTS 的浓度随着温度的升高而急剧下降, 当其基本完全分解时, SiCl_2 、 C_2H_2 和 HCl 的浓度趋于平稳, 达到最大值; MTS 的基本完全分解温度点随着 H_2/MTS 物质的量比的增大而下降。

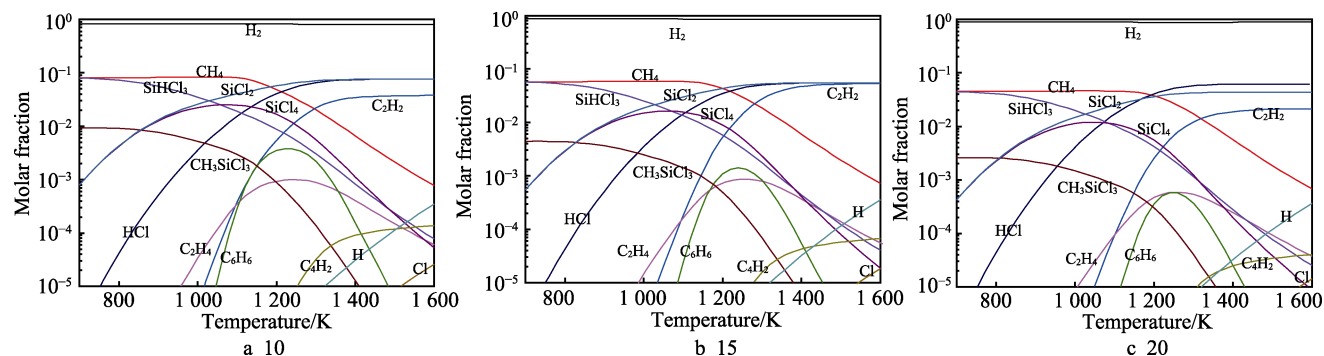


图 1 气相平衡组成在不同 H_2/MTS 物质的量比时随温度变化的关系

Fig.1 The relationship between the equilibrium composition of the gas phases and the temperatures at different H_2/MTS molar ratios

2.2 温度对 CVD-SiC 涂层沉积速率和组织形貌的影响

2.2.1 温度对 CVD-SiC 涂层沉积速率的影响

图 2 为沉积压力为 2 kPa、 H_2 /MTS 物质的量比为 15、不同温度 (1 100~1 250 $^{\circ}\text{C}$) 时制备的 SiC 涂层沉积速率。从图中可以发现,随着沉积温度升高,涂层沉积速率快速增大。根据化学反应原理,当沉积温度较低时,气体分子获得的能量较低,导致其活性较弱,参与化学反应的分子数目较少,因此化学反应较慢;随着温度升高,气体分子能够获得充足的能量来克服反应活化能,参与化学反应的活性气体分子数目显著增多,导致化学反应速率大大提高^[9]。

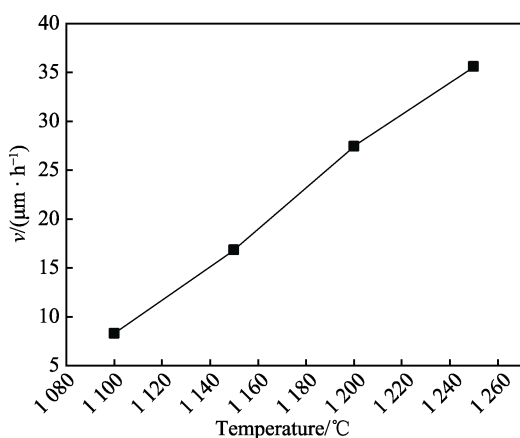


图 2 不同温度时制备的 SiC 涂层的沉积速率
Fig.2 Deposition rates of SiC coatings prepared at different temperatures

根据 Arrhenius 经验公式^[20], CVD-SiC 过程中的沉积速率与温度之间的函数关系式为:

$$V = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (2)$$

式中: V 为沉积速率; A 为速率常数; E_a 为活化能; R 为理想气体常数; T 为绝对温度。结合本试验结果及参考文献[20-24], 将 CVD-SiC 涂层的沉积速率与温度之间的关系表达为 Arrhenius 形式, 如图 3 所示。当沉积温度较低 (区域 I) 时, 随着沉积温度升高, 沉积速率快速增长, 受表面化学反应控制 (CRR), 如化学吸附、化学反应和晶格匹配等, 这些过程受沉积温度的影响较大, 反应活化能一般大于 100 kJ/mol。当沉积温度较高 (区域 II) 时, 随着沉积温度升高, 涂层沉积速率的增长趋势放缓, 这是因为表面化学反应的速率已经足够快, 这时沉积速率受温度的影响较小, 中间产物通过边界层向基体表面的扩散速率成为影响沉积速率的主要因素, 属于质量输运控制机制 (MTR), 反应活化能通常小于 50 kJ/mol。当温度进一步升高 (区域 III) 时, 由于基体表面反应物浓度降低、化学解吸加快和高温下 HCl 等反应副产物对 SiC 的蚀刻作用增强^[14,25], 导致沉积速率随温度

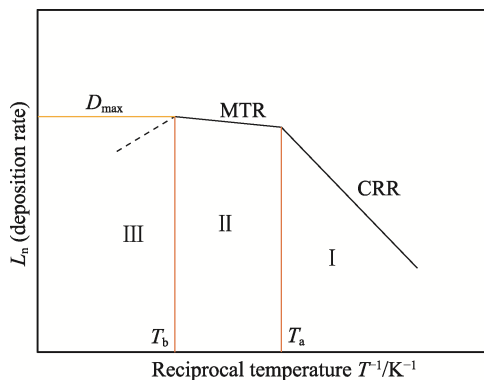


图 3 CVD 过程中沉积速率与温度的 Arrhenius 表达形式

Fig.3 Arrhenius expression form of deposition rates and temperatures in CVD process

升高而呈现下降的趋势。

将图 2 中的温度与沉积速率之间的关系表达成 Arrhenius 形式, 如图 4 所示。拟合直线斜率的大小表示活化能的大小, 通过计算得出沉积反应的活化能为 207.32 kJ/mol > 100 kJ/mol。因此, 在本试验条件下, SiC 涂层的沉积速率主要受表面化学反应控制, 沉积速率随温度升高而快速增大。

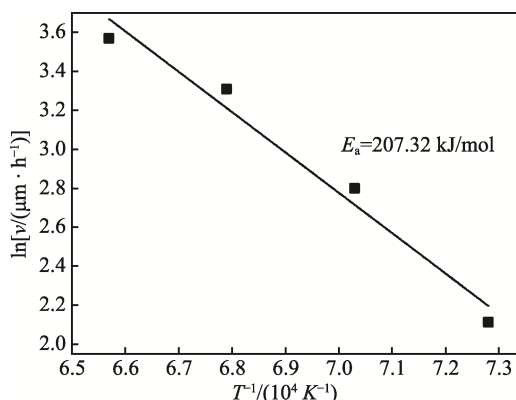


图 4 沉积速率与温度的 Arrhenius 表达形式
Fig.4 Arrhenius expression form of deposition rates and temperatures

2.2.2 温度对 CVD-SiC 涂层组织形貌的影响

图 5 为不同温度 (1 100~1 250 $^{\circ}\text{C}$) 下制备的 SiC 涂层的表面形貌 SEM 图。由图可知, 当温度为 1 100、1 150、1 200、1 250 $^{\circ}\text{C}$ 时, SiC 涂层均呈现紧密有序堆积的“菜花状”形貌, 表明 SiC 涂层的沉积生长过程符合凝固理论^[13]。由 2.2.1 节可知, 当沉积温度较低时, SiC 涂层的沉积过程受表面化学反应控制, 基体表面吸附的气相前驱体分子过饱和度较高, 可在表面连续形核, 而低温下吸附分子迁移能力差, 因此沉积出“菜花状”形貌^[26]。此外, 涂层的“菜花状”形貌又由细小的“砂砾状”晶粒组成, 随着沉积温度的升高, 晶粒的“砂砾状”生长特征愈加明显。

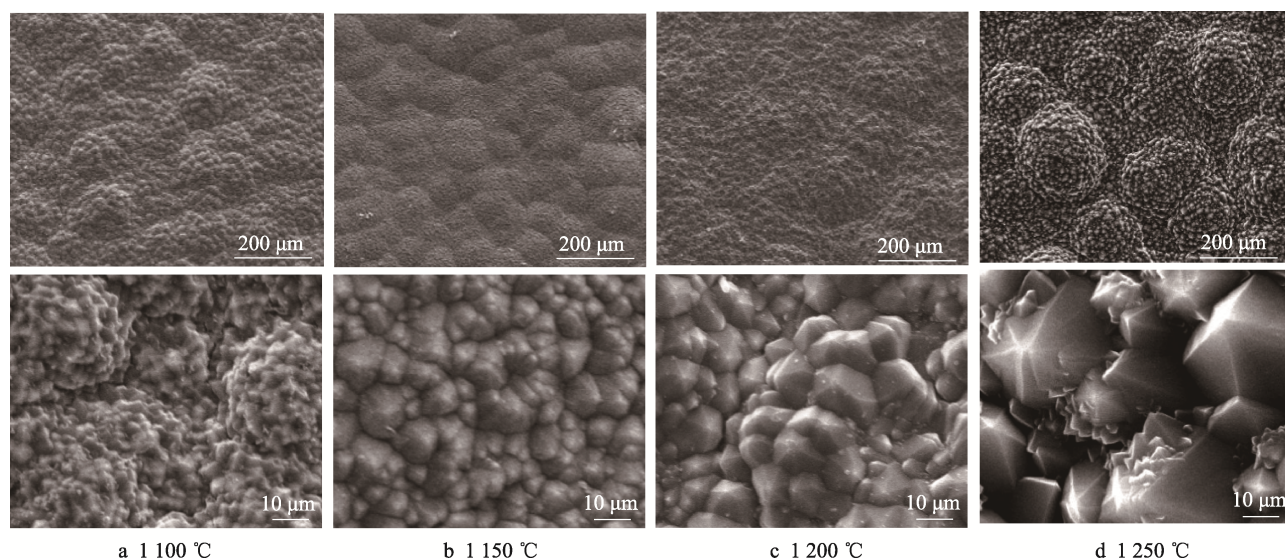


图 5 不同温度时制备的 SiC 涂层的表面形貌

Fig.5 Surface morphologies of SiC coatings prepared at different temperatures

图 6 为不同温度 (1 100~1 250 °C) 下制备的 SiC 涂层的 XRD 衍射图谱。可以观察到, 涂层主要由 β -SiC 相组成, 其 (111) 晶面对应的衍射峰最强, 说明 β -SiC 沿该晶面择优生长, 因此涂层晶粒形貌呈现为“砂砾状”^[10]。

根据 Langmuir 吸附理论, Komiyama 等^[27-28]提出了预测 CVD 过程中择优取向生长的模型, 认为当沉积过程中表面解吸附现象较弱和最大表面吸附速率远超过表面反应速率时, 生长速率 v 的表达式可简化为:

$$v = k_r N_{hkl} V \quad (3)$$

式中: k_r 为表面反应速率系数; N_{hkl} 为 (hkl) 晶面上 Si-C 原子对的密度; V 为 SiC 的摩尔体积。由式 (3) 可知, 在涂层沉积速率受表面化学反应控制区间内, v 正比于 N_{hkl} , 此时 SiC 易于沿着最密排晶面生长。由图 6 可知, 本研究制备的碳化硅为 β -SiC (四面体结构), (111) 晶面为原子最密排面。因此,

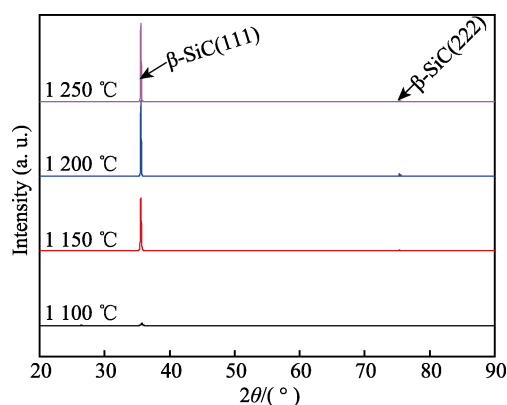


图 6 不同温度时制备的 SiC 涂层的 XRD 衍射图谱
Fig.6 XRD diffraction patterns of SiC coatings prepared at different temperatures

在本试验条件下 (111) 晶面为生长速率最快的晶面, 从而形成 $\langle 111 \rangle$ 择优取向。随着沉积温度升高, 气相分子在基体表面的反应速率加快, 晶粒沿 (111) 晶面的生长速率亦加快, 导致 (111) 晶面的衍射峰强度增强, 进而造成晶粒的“砂砾状”生长特征愈加明显。

从涂层的表面形貌看到, 不同温度下制备的 SiC 涂层的晶粒尺寸存在一定的差异, 其晶粒尺寸分布情况见图 7a。由图可知, 随着沉积温度的升高, SiC 涂层的平均晶粒尺寸逐渐增大, 这是因为当沉积温度较低时, 基体表面的气相过饱和度较高, 每一个吸附在基体表面的原子与其他吸附原子相结合都可能形成稳定的原子对而形成临界核, 临界形核自由能比较小, 形核数目较多, 临界形核尺寸较小, 易于形成细小晶粒; 随着沉积温度上升, 表面原子的迁移率升高, 形成的新相临界核心半径增大, 导致涂层的晶粒尺寸增大。

另外, 根据 Gibbs-Thomson 关系, 晶核尺寸 (B) 与过饱和度 ($\Delta\mu$) 的对应关系可以表示为^[29]:

$$B \propto 1/L_n(\Delta\mu) \quad (4)$$

由式 (4) 可知, 气体分子的化学反应速率随着沉积温度的升高而加快, 基体表面反应气体的气相过饱和度减小, 导致生成的 SiC 晶核尺寸增大, 因此当沉积温度较高时, 涂层晶粒尺寸相对较大, 涂层表面更粗糙。

此外, 从图 7a 中还观察到, 涂层晶粒尺寸分布的均匀性随着温度升高而降低, 导致涂层的表面粗糙度进一步增大。不同温度时制备的涂层的表面粗糙度如图 7b 所示, 根据石墨基座的应用要求, 涂层的表面粗糙度应低于 2.5 μm , 同时要保证较高的涂层沉积速率, 因此制备石墨基座表面用 CVD-SiC 涂层的适宜沉积温度应为 1 150 °C。

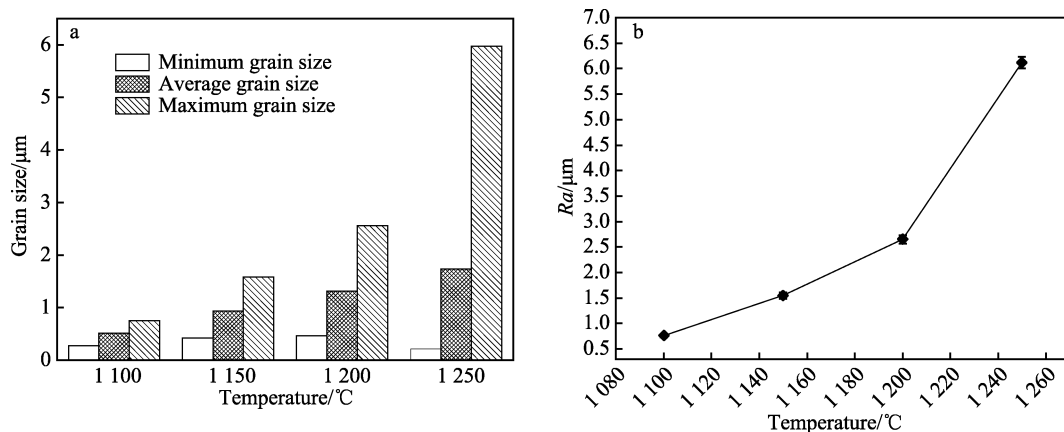


图7 不同温度时制备的 SiC 涂层的晶粒尺寸分布情况 (a) 及其表面粗糙度 (b)

Fig.7 The grain size distribution (a) of the SiC coatings prepared at different temperatures and their surface roughness (b)

2.3 H₂/MTS 物质的量比对 CVD-SiC 涂层沉积速率和组织形貌的影响

2.3.1 H₂/MTS 物质的量比对 CVD-SiC 涂层沉积速率的影响

图8为沉积压力为2 kPa、沉积温度为1150℃、不同 H₂/MTS 物质的量比 (10~20) 时制备的 SiC 涂层沉积速率。由图可知, 沉积速率与 MTS 浓度成正比, 随着 H₂/MTS 物质的量比的增大, 涂层沉积速率逐渐降低, 这是由于 H₂/MTS 物质的量比的增大导致单位体积内的 MTS 气体分子数目减少, 由 MTS 均相分解产生的含碳和含硅的中间反应物质随之减少, 因此涂层的生长速率也随之下降。

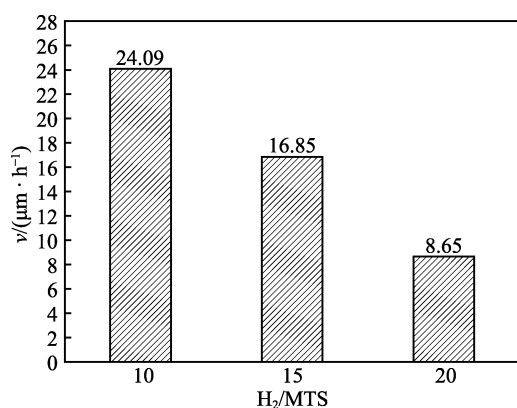


图8 不同 H₂/MTS 物质的量比时制备的 SiC 涂层沉积速率

Fig.8 The deposition rates of SiC coatings prepared at different H₂/MTS molar ratios

2.3.2 H₂/MTS 物质的量比对 CVD-SiC 涂层组织形貌的影响

图9为不同 H₂/MTS 物质的量比 (10~20) 时制备的 SiC 涂层的表面形貌 SEM 图。从图中可以看到, H₂/MTS 物质的量比为 10、15、20 时制备的 SiC 涂层均呈现由“砂砾状”晶粒构成的“菜花状”形貌, 且

表面致密。晶粒的“砂砾状”生长特征随着 H₂/MTS 物质的量比的增大呈现先增强后减弱的规律, 当 H₂/MTS 物质的量比为 15 时, 涂层晶粒的“砂砾状”生长特征较为明显。

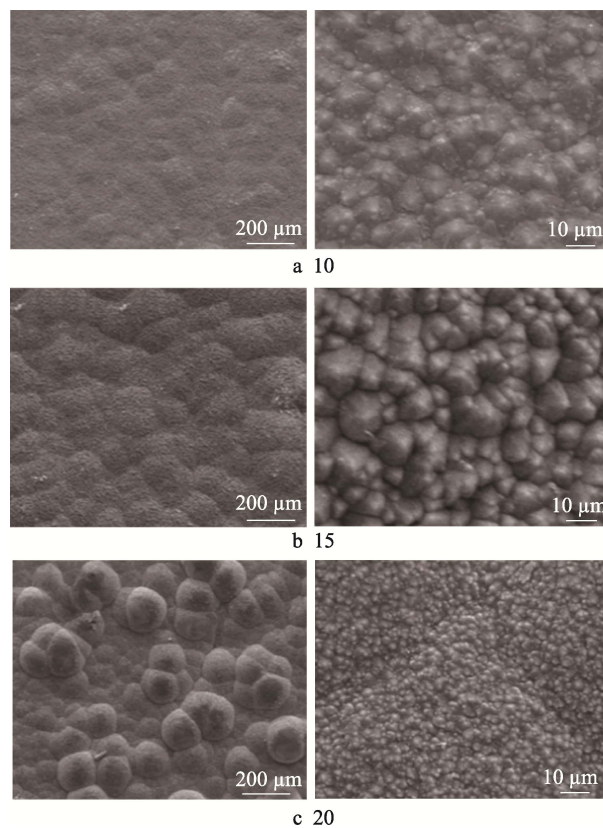


图9 不同 H₂/MTS 物质的量比时制备的 SiC 涂层的表面形貌

Fig.9 Surface morphology of SiC coatings prepared at different H₂/MTS molar ratios

图10为不同 H₂/MTS 物质的量比 (10~20) 条件下制备的 SiC 涂层的 XRD 衍射图谱。可以看到, 涂层主要由 C 和 β-SiC 两相组成, 其中 β-SiC 的 (111) 晶面对应的衍射峰强度较强, 说明 β-SiC 沿该晶面择

优生长。随着 H_2/MTS 物质的量比的增大, (111) 晶面的衍射峰强度先增强, 而后减弱, 意味着晶粒<111>生长方向的择优性也呈现先增强后减弱的变化趋势, 导致晶粒的砂砾状生长特征随之改变。

此外, H_2/MTS 物质的量比为 10 时制备的涂层出现了 C 的衍射峰, 表明该条件下制备的涂层富碳。CVD-SiC 过程中, MTS 是先经过一系列的反应生成含硅和含碳中间物质, 最终才生成 SiC, 这两种中间物质的相对沉积速率决定了涂层的纯度。当 H_2/MTS 物质的量比较小时 (H_2/MTS 物质的量比为 10), MTS 在高温裂解过程中会产生过量的烷烃, 如 C_2H_2 、 CH_4 、 C_2H_4 等, 这是由于 H^* 自由基是基体表面 C 活性位点的抑制剂^[30], 此时 H_2 的不足会使基体表面 C 的活性位点增多, 从而生成过量的烷烃, 而 C_2H_2 是本试验条件下沉积碳的前驱体(由 2.1 节可知), 过量的 C_2H_2 黏附在反应液滴表面, 最终导致生成的 SiC 晶粒含有较多的游离碳。而随着 H_2/MTS 物质的量比增大至 15 和 20 时, 混合气体中 H_2 的浓度增大, 反应生成的 C_2H_2 浓度减少, 同时 MTS 能够与 H_2 充分碰撞分解, 生成更多的氯硅烷类化合物, 此时更易形成纯度较高的 SiC 晶粒^[2]。

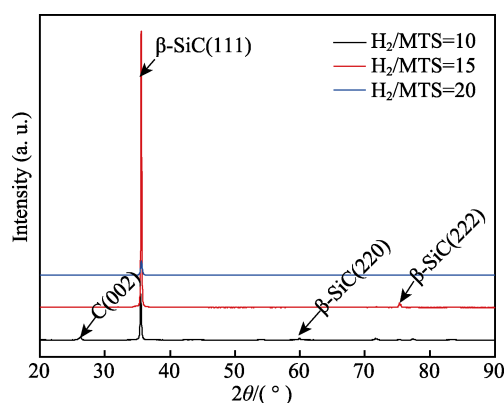


图 10 不同 H_2/MTS 物质的量比时制备的 SiC 涂层的 XRD 衍射图谱

Fig.10 XRD diffraction patterns of SiC coatings prepared at different H_2/MTS molar ratios

由涂层表面形貌还观察到, 不同 H_2/MTS 物质的量比条件下制备的 SiC 涂层的晶粒尺寸存在一定差异, 其晶粒尺寸分布情况如图 11a 所示。从图中可以看到, 随着 H_2/MTS 物质的量比增大, SiC 涂层的平均晶粒尺寸逐渐减小, 其表面粗糙度随之减小, 造成此变化规律的原因是当 H_2/MTS 物质的量比较大时, 基体表面的反应边界层减薄, 分子扩散速度加快, 形核速度加快, 形核数目增多, 因此生成较为细小的 SiC 晶粒^[9]。此外, 从图 11a 中还观察到, 涂层晶粒尺寸分布的均匀性随着 H_2/MTS 物质的量比的增大而升高, 这是因为当 H_2/MTS 物质的量比较大时, 单位体积内的 MTS 气体分子数目较少, 其分子扩散自由

程增大, 分子运动加快, 利于气体分子在反应室中的均匀分布, 从而使涂层晶粒大小的均匀性升高。不同 H_2/MTS 物质的量比时制备的 SiC 涂层的表面粗糙度如图 11b 所示, 可以看到所制备涂层表面粗糙度均满足石墨基座的应用要求, 然而由前期研究结果^[31]可知涂层富碳会降低其抗氧化性能, 同时要保证较高的涂层沉积速率, 因此制备石墨基座表面用 CVD-SiC 涂层的适宜 H_2/MTS 物质的量比应为 15。

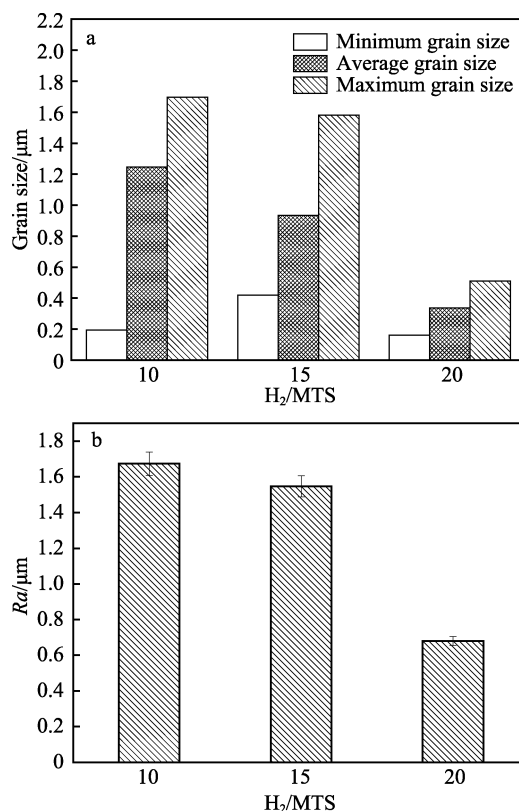


图 11 不同 H_2/MTS 物质的量比时制备的 SiC 涂层的晶粒尺寸分布情况 (a) 及其表面粗糙度 (b)

Fig.11 The grain size distribution (a) of the SiC coatings prepared at different H_2/MTS molar ratios and their surface roughness (b)

3 结论

1) 随着温度升高, SiC 沉积过程中主要含碳和含硅中间产物发生转变: $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$, SiHCl_3 、 $\text{SiCl}_4 \rightarrow \text{SiCl}_2$ 。

2) SiC 涂层表面致密, 呈由砂砾状晶粒组成的菜花状形貌, 其晶型为 $\beta\text{-SiC}$ 。 H_2/MTS 物质的量比较小时, H_2 不足使基体表面 C 活性位点增多, 易使涂层富碳。

3) 涂层沉积速率随温度升高而快速增大, 受表面化学反应控制, 此时 $\beta\text{-SiC}$ 易沿着 (111) 晶面生长, 从而形成<111>择优取向。随着 H_2/MTS 物质的量比增大, 单位体积内的 MTS 浓度降低, 进而导致涂层沉积速率下降。

4) 随着沉积温度升高, 涂层平均晶粒尺寸增大, 同时晶粒尺寸的差异性增强, 导致涂层表面愈加粗糙。随着 H_2 /MTS 物质的量比增大, 涂层平均晶粒尺寸减小, 同时晶粒尺寸的差异性降低, 导致涂层表面粗糙度减小。

参考文献:

- [1] 李西维, 黄建明. SiC 涂层石墨基座 Pocket 设计的研究[J]. 炭素, 2017(2): 30-34.
LI Xi-wei, HUANG Jian-ming. Design of SiC Coated Graphite Susceptor Pocket[J]. Carbon, 2017(2): 30-34.
- [2] 王少龙. 化学气相沉积 SiC 和 ZrC 涂层的制备及抗烧蚀性能[D]. 西安: 西北工业大学, 2015.
WANG Shao-long. Preparation and Anti-Ablation Properties of SiC and ZrC Coatings Through Chemical Vapor Deposition[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2015.
- [3] 王鹏. 石墨表面耐烧蚀抗氧化复合涂层制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
WANG Peng. Preparation and Properties of Ablation and Oxidation Resistant Multilayer Coatings on Graphite[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.
- [4] 周建光. C/C 复合材料抗氧化 SiC 涂层的制备与评价[D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
ZHOU Jian-guang. Preparation and Evaluation of Antioxidant SiC Coating for C/C Composite[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019.
- [5] YANG Hui, ZHOU Ping, ZHAO Hong-sheng, et al. SiC Coating on HTR Graphite Spheres Prepared by Fluidized-Bed Chemical Vapor Deposition[J]. Annals of Nuclear Energy, 2019, 134: 11-19.
- [6] JHA H S, AGARWAL P. Effects of Substrate Temperature on Structural and Electrical Properties of Cubic Silicon Carbide Films Deposited by Hot Wire Chemical Vapor Deposition Technique[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015, 26(5): 2844-2850.
- [7] 孙佳庆, 李江涛, 郭春文, 等. 沉积条件对 CVD-SiC 涂层组织形貌和抗氧化性能的影响[J]. 郑州大学学报(工学版), 2021, 42(6): 74-79.
SUN Jia-qing, LI Jiang-tao, GUO Chun-wen, et al. Effects of Deposition Conditions on Morphology and Oxidation Resistance of CVD-SiC Coatings[J]. Journal of Zhengzhou University (Engineering Science), 2021, 42(6): 74-79.
- [8] WU Qiang, YU Shu, ZHONG Hui, et al. Preparation of Silicon Carbide Coating by Chemical Vapor Deposition by Using Hexamethyldisilylamine Precursor[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 334: 78-83.
- [9] 霍艳丽. 化学气相沉积制备碳化硅致密膜层的研究[D]. 北京: 中国建筑材料科学研究总院, 2007.
HUO Yan-li. Studies on Dense Coating Preparing by Chemical Vapor Deposition[D]. Beijing: China Building Materials Research Institute, 2007.
- [10] 郑顶恒. 氯化物化学气相沉积法制备立方碳化硅涂层[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2017.
ZHENG Ding-heng. Preparation of Cubic Silicon Carbide Coatings by Chloride-Based Chemical Vapor Deposition[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2017.
- [11] SAIGAL A, DAS N. Effect of Deposition Parameters on the Strength of CVD B-SiC Coatings[J]. Advanced Ceramic Materials, 1988, 3(6): 580-583.
- [12] CHEN Ming-wei, QIU Hai-peng, JIAO Jian, et al. Thermodynamic Analysis of Chemical Vapor Deposition Progress for SiC Coatings[J]. Key Engineering Materials, 2014, 633: 183-188.
- [13] XU Y, CHENG L, ZHANG L, et al. Morphology and Growth Mechanism of Silicon Carbide Chemical Vapor Deposited at Low Temperatures and Normal Atmosphere[J]. Journal of Materials Science, 1999, 34(3): 551-555.
- [14] LONG Ying, JAVED A, SHAPIRO I, et al. The Effect of Substrate Position on the Microstructure and Mechanical Properties of SiC Coatings on Carbon/Carbon Composites[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 206(2-3): 568-574.
- [15] KIM H S, CHOI D J. Effect of Diluent Gases on Growth Behavior and Characteristics of Chemically Vapor Deposited Silicon Carbide Films[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(2): 331-337.
- [16] CHENG L F, XU Yong-dong, ZHANG Li-tong, et al. Preparation of an Oxidation Protection Coating for c/c Composites by Low Pressure Chemical Vapor Deposition[J]. Carbon, 2000, 38(10): 1493-1498.
- [17] LI Lu, LI He-jun, LIN Hong-jiao, et al. Comparison of the Oxidation Behaviors of SiC Coatings on C/C Composites Prepared by Pack Cementation and Chemical Vapor Deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 302: 56-64.
- [18] HUANG Jian-feng, ZENG Xie-rong, LI He-jun, et al. Influence of the Preparation Temperature on the Phase, Microstructure and Anti-Oxidation Property of a SiC Coating for C/C Composites[J]. Carbon, 2004, 42(8-9): 1517-1521.
- [19] 卢翠英, 成来飞, 赵春年, 等. MTS/ H_2 体系 CVD SiC 的气相分析[J]. 无机材料学报, 2010, 25(8): 845-850.
LU Cui-ying, CHENG Lai-fei, ZHAO Chun-nian, et al. Analysis of Gaseous Species in Chemical Vapor Deposition of SiC from MTS/ H_2 [J]. Journal of Inorganic Materials, 2010, 25(8): 845-850.
- [20] LOUMAGNE F, LANGLAIS F, NASLAIN R, et al. Physicochemical Properties of SiC-Based Ceramics Deposited by Low Pressure Chemical Vapor Deposition from $CH_3SiCl_3H_2$ [J]. Thin Solid Films, 1995, 254(1-2): 75-82.
- [21] CHOI B J, KIM D R. Growth of Silicon Carbide by Chemical Vapour Deposition[J]. Journal of Materials Science Letters, 1991, 10(14): 860-862.

(下转第 306 页)