

# 化学气相沉积 (CVD) 碳化硅 厚膜的实验研究

金哲镐 马天驰 于传瑾

**摘要:** 本研究通过 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$ 体系, 温度在 $1100^\circ\text{C}$ — $1500^\circ\text{C}$ 范围内, 常压下, 在石墨基底上CVD—SiC厚膜实验, 观察了总流量、温度及 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ 浓度对沉积速率的影响。用扫描电镜及X射线衍射分析了沉积层的表面形貌及组织结构。结果发现当温度为 $1300^\circ\text{C}$ 、总流量为 $8\text{ l/min}$ 、 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ 浓度为 $12\text{ mmol/min}$ 时沉积层为择优取向 $[111]$ 的致密柱状 $\beta\text{-SiC}$ , 且沉积速率最高, 20分钟, 沉积量可达 $10\text{ mg/cm}^2$ 左右。

## 一、引言

SiC是一种高熔点无机材料, 它具有许多优良的特性, 利用它做成同步辐射高能粒子束的反射镜甚为理想<sup>[1~4]</sup>。国外利用CVD技术, 在SiC烧结体上或石墨基底上沉积SiC致密厚膜, 经超光滑表面加工制成光学反射镜。但CVD工艺过程复杂, 影响沉积层质量的因素众多(如温度、总流量、 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ 浓度、反应室压力及形状等), 所以工艺参数选择的好坏, 直接关系到沉积层的质量。因此弄清各参数对沉积层质量的影响, 找出最佳工艺参数是十分必要的。

本文通过 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$ 体系, 常压下, 在石墨基底上CVD SiC厚膜实验, 观察了总流量、温度及 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ 浓度对沉积速率的影响, 用扫描电镜及X射线衍射仪分析了沉积层的表面形貌及组织结构, 找出了生成致密厚膜的最佳工艺参数。

## 二、实验

### 1. 实验装置

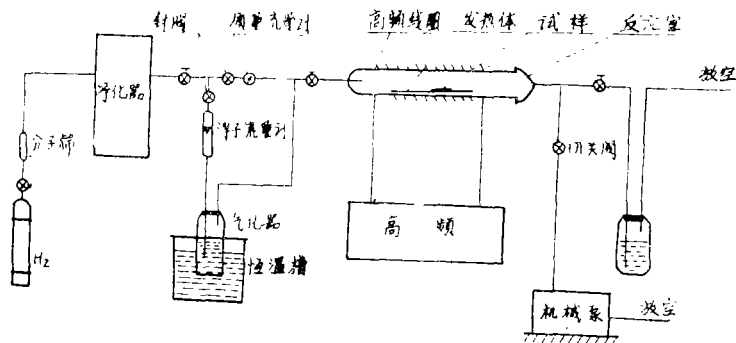


图1 实验装置

实验装置如图 1 所示，可分为以下几部分：

1. 反应剂： $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ （一甲基三氯硅烷）分析纯，以 $\text{H}_2$ 为载气。
2. 试样： $15 \times 15 \text{mm}^2$ 高纯热压石墨，沉积面抛光。
3. 反应室： $\phi 80 \text{mm}$ 石英玻璃管。
4. 加热系统：高频感应石墨发热体。
5. 供气系统： $\text{H}_2$ 经净化器后，一路直接进入反应室，一路进入气化器，携气相 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ 进入反应室。为了保证 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ 蒸气压始终不变，气化器使用恒液面瓶。 $\text{H}_2$ 净化后含水量及含氧量小于10PPM。气体流量由针阀控制，流量计指示。
6. 测温：由精密光学高温计直接测量试样温度。
7. 抽空：机械泵抽空，真空计指示。
8. 反应时间：20分钟。

### 2. 试样及发热体的预处理

为了防止试样和发热体中含有的杂质污染系统，对它进行如下处理：先在王水中浸泡数小时，取出后超声波清洗，再用去离子水清洗，最后放入烘箱烘干。

### 3. 检测

1. 用天平称实验前后试样的重量，其差值定为沉积量。
2. 用扫描电镜观察了沉积层的表面形貌。
3. 用X射线衍射仪分析了沉积层的组织结构，且用衍射仪配套的计算机标准物质衍射数据库，对试样的衍射曲线进行了检索。

## 三、实验结果与讨论

### 1. 总流量对沉积速率的影响

总流量对沉积速率的影响见图 2。当携带反应剂的总气流十分缓慢地输运至沉积区时，反应剂在该区停留时间足够长，使得气体与衬底表面达到平衡态，这时沉积速率与热力学计算值相近，所以它是受输入沉积区的反应剂速率控制。因此随流速的增加，沉积速率也线性增加（图中直线区）。当携带反应剂的总流量进一步增加时，气体在衬底表面停留的时间变短，只有部分气体达到平衡，这时反应受质量输运控制。增加流量时，由于滞流层减薄，反应剂输运到表面的速率亦加快，生长速率会缓慢增加（图中曲线区）。在此区随流量的增加，未反应气体的量也增加。在质量输运控制区内气体的流动状况（层流、湍流、漩涡）会对反应剂输运的分布发生影响，因此反应室的几何形状、衬底放置的相对位置对沉积速率的分布有影响。当总流量进一步加大时，输入气流中反应剂大部分未与衬底达

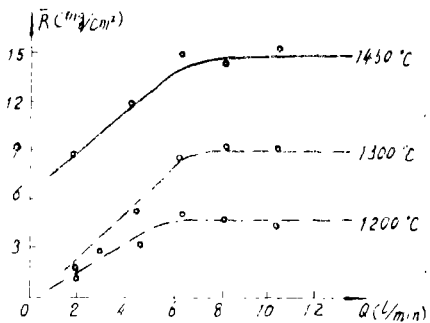


图 2 总流量 (Q) 与沉积速率 ( $\bar{R}$ ) 的关系

到平衡，而滞流层又进一步减薄，最后反应剂输运速率超过表面反应速率。这时由主气流扩散到达表面的反应剂浓度会逐渐加大，直到与主气流的浓度相等，此时沉积速率是由表面反应动力学控制（图中水平直线区）。此区沉积速率与总流量无关，也与反应器内衬底放置位置无关。

### 2. 温度及CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>浓度对沉积速率的影响

不同温度下CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>浓度对沉积速率影响见图3。在表面反应动力学控制区，温度对沉积速率有明显的影 响，因为在化学吸附、表面反应、解吸等过程中，它们的速率随温度升高而指数增大。因此沉积速率服从阿累乌斯方程

$$\bar{R} = A \exp(-\Delta E/RT)$$

A为常数，ΔE为过程的表现活化能，A. W. C. VanKemenade 等人<sup>[5]</sup>实验得出其值为16.3 ± 0.5 kcal/mol。由图中可以看出，当CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>浓度大于9mmol/min时，曲线满足阿累乌斯方程，是表面反应动力学控制区，其表现反应级数近似为-1/2。在该区

CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>浓度增加，沉积速率下降，这主要是由于HCl的浓度随CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>浓度的增加而增加，而HCl的强吸附作用<sup>[6]</sup>，阻碍了沉积层的生长。CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>浓度小于9mmol/min区，曲线不满足阿累乌斯方程，所以为非表面反应动力学控制区，在此区沉积速率随CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>浓度的增加而增加。这是由于该区CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>量较少，相应的HCl量也少，因此HCl的吸附作用可以忽略，所以气相中反应剂的量增加沉积速率也相应地上升。

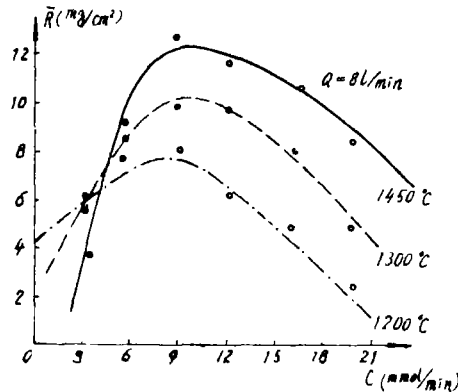


图3 不同温度下CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>浓度(c)与沉积速率( $\bar{R}$ )关系

### 3. 沉积层表面形貌及组织结构

图4为不同温度、不同CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>浓度下沉积层的扫描电镜照片。从中可以看出温度对沉积层的表面形貌有很大影响。

在1100℃低温区，沉积层晶粒细小，结构致密。但对试样的X射线衍射曲线检索表明，沉积层内含有大量的Si，见图5。这主要是由于温度低、H<sub>2</sub>浓度高，CH<sub>4</sub>的分解反应受到抑制，相反促进了SiHCl<sub>3</sub>的分解反应，使得沉积层内产生大量的Si。

当温度为1200℃时，沉积层为瘤状多晶结构。这主要是由于温度偏低，且反应剂的过饱和度 高，因此成核率上升。另外由于原子在晶体表面迁移速率小，原子不能顺利到达晶格正常位置排列，所以这些晶体粒子在表面杂乱堆积形成这种结构。

当温度升到1300℃时，沉积层为择优取向〔111〕的柱状致密β-SiC，见图6。温度进一步提高到1450℃以上时，沉积层为疏松的片状结构，其组织为择优取向〔111〕大大增强的β-SiC，见图7。发生这种变化的主要原因是在1300℃初始成核过程中，〔111〕取向的晶核最稳定（三键连接），因此〔111〕取向晶核数比其它取向的晶核数要多，而这初始晶核进一步生长就形成择优取向〔111〕的柱状结构。当温度进一步提高时（1450℃以上），初始成核中只有〔111〕取向的晶核稳定存在，而其它取向的晶核难以生成，因此初始成核绝大部分是〔111〕取向的

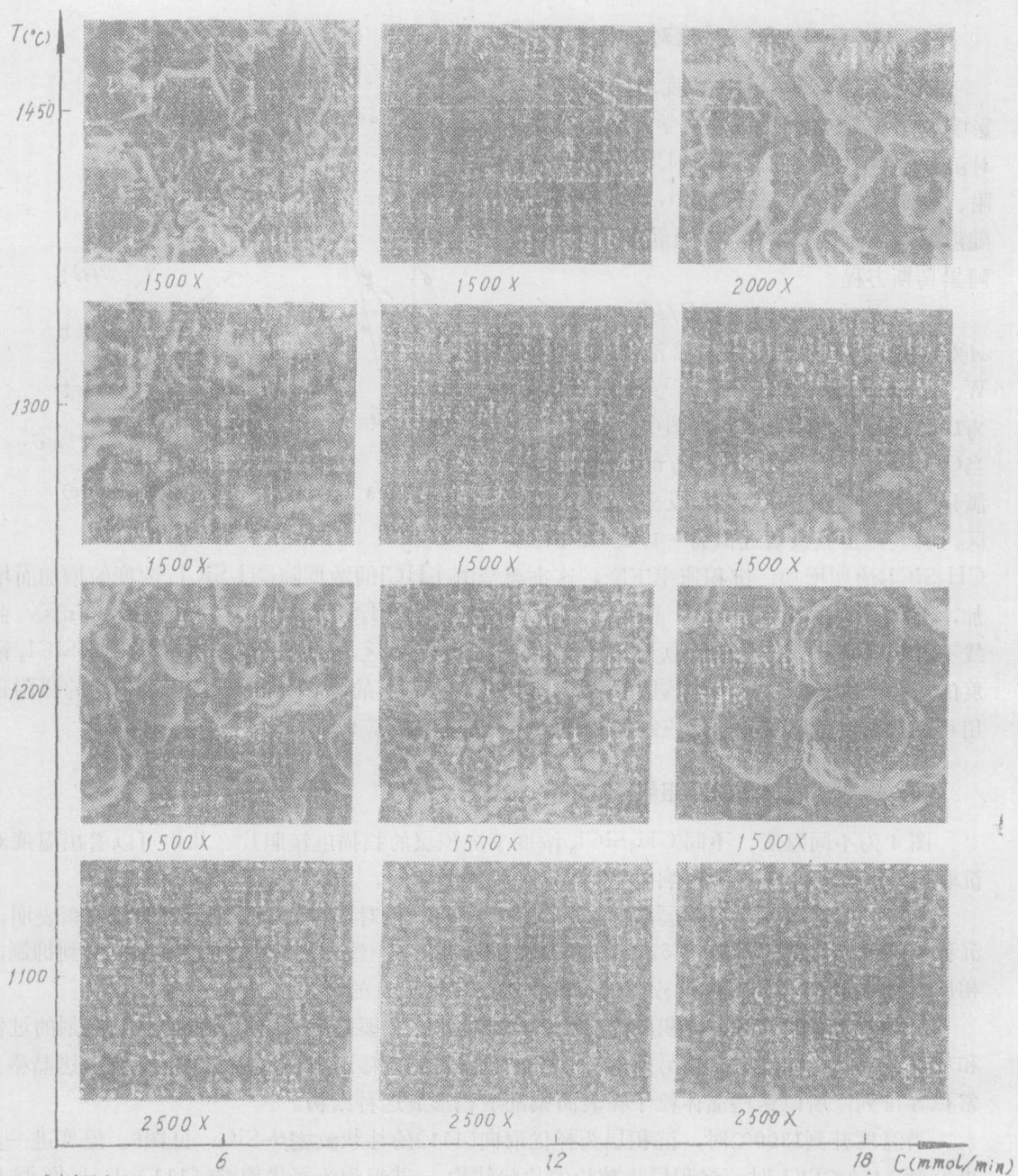


图4 在不同温度、 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  浓度 (c) 下沉积层的扫描电镜照片 ( $Q=8 \text{ l/min}$ )

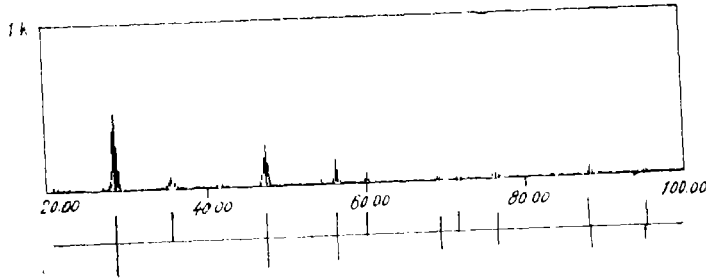


图5 1100℃,  $Q = 8 \text{ l/min}$ ,  $C = 12 \text{ mmol/min}$  试样X射线衍射图及检索图。图下方竖线的上半部分为试样的衍射峰位置, 下半部分为标准Si的衍射峰位置。

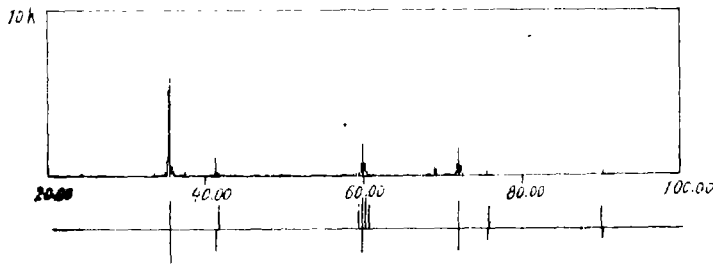


图6 1300℃,  $Q = 8 \text{ l/min}$ ,  $C = 12 \text{ mmol/min}$  试样X射线衍射图及检索图。图下方竖线上半部分为试样的衍射峰位置, 下半部分为标准β-SiC的衍射峰位置。

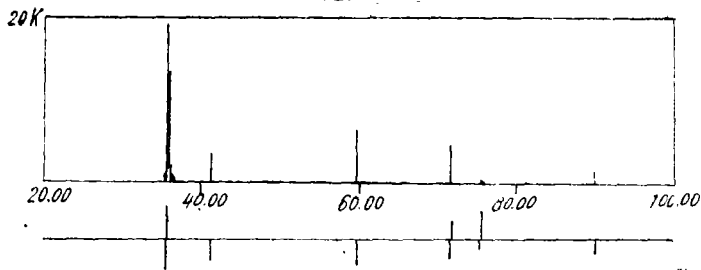


图7 1450℃,  $Q = 8 \text{ l/min}$ ,  $C = 12 \text{ mmol/min}$  试样X射线衍射图及检索图检索图与图6相同。

晶核, 而1450℃时的晶核数大大少于1300℃时的初始成核数。这种晶核进一步生长就形成择优取向[111]大大增强的片状结构。

$\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ 浓度对沉积层形貌的影响见图5。12mmol/min时沉积层晶粒尺寸要比6mmol/min、18mmol/min时的晶粒尺寸要小。此与沉积的层生长速率有关, 即生长速率高区晶粒小, 生长速率低区晶粒尺寸大。

## 四、结 论

1. 当总流量为8 l/min、 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ 浓度为12mmol/mic时，沉积速率最高，20分钟内，沉积量可达10mg/cm<sup>2</sup>左右。
2. 当温度为1300℃时，沉积层为择优取向[111]的致密柱状 $\beta$ -SiC。当1200℃时为瘤状结构，1450℃时为疏松的片状结构。

### 参 考 文 献

- [1] Richard E. Englahl, SPIE, 1981, 315, 123.
- [2] Richard I. Gentilman, Edward A. Maguire, SPIE, 1981, 315, 131.
- [3] Margaret M. Kelly, J. B. West: SPIE, 1981, 315, 135.
- [4] 马天驰: 光学机械, 1985, 3.
- [5] A. W. C. Van Kemenade, C. F. Stemfoort, Journal of Crystal Growth, 1972, 12, 13
- [6] F. J. Huegel et. al.; The 3th Inther. Confarence on CVD F. A. Glaski Editor, The American Nuclear Soc. Hinsdale, 1972. 145

## An Experimental Study of Chemical Vapour Deposition (CVD) of Silicon Carbide

Jin Zhegao    Ma Tianchi    Yu Chanjin

### Abstract

Through the experiment of CVD-SiC thick film on graphite Substrate, with system of  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$ , temperature in range 1100℃—1500℃, under 1 atm pressure, it was observed that the total flow, temperature and the Concentration of  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  greatly influenced the coating rate. With SEM and X-Ray diffraction techniques, the morphology and microstructure of the coating were analysed. It comes into that the coating was thick column-shaped  $\beta$ -SiC, with the preferred orientation[111], and the coating rate got the maximum, when the processing temperature was 1300℃, the total flow 8 l/min, and concentration of  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  12mmol/min. In the above condition the coating volume come up to 10mg/cm<sup>2</sup> or so, within 20 minutes.