

УДК 666.7

Д.В. Сидоров<sup>1</sup>, А.А. Шавнев<sup>1</sup>, А.А. Мелентьев<sup>1</sup>

## ФОРМИРОВАНИЕ КАРБИДОКРЕМНИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ (обзор). Часть 1

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-6-100-111

*Представлен обзор научно-технической литературы в области формирования карбидокремниевых покрытий методом химического осаждения из газовой фазы (ХГО). Этот метод является сложным процессом, подходы к которому варьируются в зависимости от решаемых задач. В зависимости от технологических параметров, исходных реагентов, подложки для осаждения, типа и конструкционного исполнения реакторов ХГО можно добиться как осаждения чистого карбида кремния, так и совместного осаждения кремния и/или углерода.*

*В первой части статьи уделено внимание изучению ХГО с точки зрения механизмов химических реакций, конструктивному исполнению аппаратов осаждения, подложкам для осаждения.*

**Ключевые слова:** химическое газофазное осаждение, карбид кремния, покрытие, литературный обзор, химическая реакция, реагент.

D.V. Sidorov<sup>1</sup>, A.A. Schavnev<sup>1</sup>, A.A. Melentev<sup>1</sup>

## FORMATION OF SILICON CARBIDE COATINGS BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION (review). Part 1

*The article provides an overview of the scientific and technical literature in the field of the formation of silicon carbide coatings by chemical vapor deposition (CVD). CVD is a complex process, approaches to which vary depending on the tasks being solved. Depending on the technological parameters, the initial reagents, the substrate for deposition, the type and design of the CVD reactors, it is possible to achieve both the deposition of pure silicon carbide and the co-deposition of silicon and/or carbon.*

*In the first part of the article, attention is paid to the study of CVD from the point of view of the mechanisms of chemical reactions, the design of the deposition apparatus, the substrates for deposition.*

**Keywords:** chemical vapor deposition, silicon carbide, coating, literature review, chemical reaction, reagent.

---

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

### Введение

Постоянное развитие технологий и совершенствование методов для изготовления новых материалов с уникальными свойствами требует более глубокого понимания свойств веществ, физических и химических процессов, структурных особенностей и морфологии как при изготовлении материалов, так и при их эксплуатации и переработке [1–3].

Особый интерес для высоконагруженных и ответственных деталей в авиационной технике, машиностроении, микроэлектронике, космических технологиях представляют карбидокремниевые покрытия на различных материалах [4–6]. Это обусловлено

высокими эксплуатационными характеристиками карбида кремния за счет его химической и термоокислительной стойкости, совокупностью термомеханических и электрофизических характеристик.

Для формирования карбидокремниевых покрытий используют различные методы осаждения – в газовой, жидкой и твердых фазах, которые также связаны с выбранными исходными компонентами и их агрегатным состоянием. Наиболее распространенными способами формирования таких покрытий являются: химическое газофазное осаждение (ХГО), химическая газофазная инфильтрация, физическое паровое осаждение, пропитка и пиролиз, золь-гель процесс.

Метод ХГО для покрытий и пленок включает в себя протекание химических реакций в газовой фазе на нагретой поверхности и обеспечивает осаждение высококачественных покрытий с контролируемой структурой на атомном или наноуровнях. За счет этого возможно получение однослойных и многослойных структур, наноструктурированных и функциональных градиентных покрытий, а также композиционных материалов с контролируруемыми размерами при относительно низких температурах проведения процесса [7, 8].

Метод ХГО представляет собой сложную систему химических реакций и обладает следующим рядом преимуществ:

- изготовление высокоплотных и чистых материалов;
- формирование однородных покрытий с хорошей воспроизводимостью свойств, высокими адгезией и скоростью осаждения;
- возможность контролирования кристаллической структуры, морфологии и ориентации за счет варьирования технологических параметров;
- использование простого метода контроля за скоростью осаждения;
- высокие технико-экономические показатели;
- гибкость в использовании широкого спектра химических реагентов разных типов (гидриды, галиды, элементоорганические соединения и т. п.);
- использование относительно невысоких температур при проведении процесса, что обусловлено низкими энергетическими затратами для протекания химических реакций, нуклеации и формирования покрытия.

К недостаткам метода ХГО можно отнести следующие:

- необходимость соблюдения специальных требований и правил безопасности при работе с исходными химическими реагентами, которые могут быть коррозионно-активными, токсичными и пожароопасными газами;
- использование исходных газов высокой степени очистки;
- сложность формирования многокомпонентных покрытий заданного стехиометрического состава из разнородных реагентов с разными температурой кипения и скоростью испарения;
- использование сложных аппаратов, газовых и вакуумных систем, совмещенных технологических процессов (при пониженном давлении, ультравысоком вакууме, плазменном и фотовоздействии, токах высокой частоты, лазерной обработке и т. п.), которое ведет к увеличению производственных затрат.

Формирование карбидокремниевых покрытий методом ХГО происходит за счет разложения химических соединений, служащих источником углерода и кремния: моносилан, метан, пропан, метилсилан, метилтрихлорсилан, метилдихлорсилан, диметилдихлорсилан, тетрагидрид кремния, тетраметилсилан и т. п.

Как правило, изучение данного процесса, приведенного в научно-технической литературе, сводится авторами к какому-либо одному аспекту из следующих: скорость осаждения, микроструктура и морфология покрытия, химические реакции. Это обусловлено в большей степени областью применения разрабатываемых материалов.

Цель данного научно-технического литературного обзора – демонстрация возможных подходов к изучению и вариантов осуществления процесса ХГО для формирования SiC покрытий.

### Формирование карбидокремниевых покрытий методом ХГО

В работе [9] изучено влияние параметров ХГО на микромеханические свойства карбидокремниевых покрытий. Покрытие SiC получено на подложке из поликристаллического кремния при использовании в качестве основного газа метилтрихлорсилана и вспомогательных газов – водорода и аргона. Метилтрихлорсилан из емкости с постоянной температурой (34,5 °С) подавался в аппарат осаждения (далее – реактор) с помощью газа-носителя водорода. Для проведения экспериментов расход водорода составлял от 130 до 350 мл/мин. Подложка для осаждения располагалась на расстоянии от 50 до 200 мм от точки ввода газовой смеси. При помощи Рамановской спектроскопии установлено, что покрытие характеризуется двумя пиками в области длин волн 790 и 970 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют модификации 3С–SiC (β-SiC). Покрытие содержит также определенное количество гексагонального карбида кремния (α-SiC) с характерным пиком в области длины волны 770 см<sup>-1</sup> и свободного углерода при длинах волн 1360 и 1580 см<sup>-1</sup>. Установлено, что только при соотношении водорода к метилтрихлорсилану, равном 10, можно сформировать покрытие β-SiC без дополнительных включений углерода и α-SiC. Технологические параметры осаждения при этом следующие:

Температура осаждения $T$ , °С	1200
Давление $P$ , Па	300
Расход, мл/мин	
водорода-разбавителя	400
водорода-носителя	130
аргона	300
метилтрихлорсилана	53,1
Продолжительность осаждения, ч	8

Показано, что размер зерен SiC увеличивается с увеличением расхода водорода, а микроструктура покрытия зависит от соотношения водорода и метилтрихлорсилана:

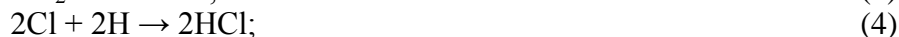
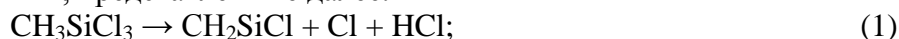
– при значении 8,89 – поверхность покрытия гладкая и состоит из сферических частиц без явной предпочтительной ориентации, покрытие неплотное, имеются поры и дефекты; содержание свободного углерода 0,025–0,065 % (по массе);

– при значении 7,97 – поверхность покрытия шероховатая, зерна начинают расти с некоторой предпочтительной ориентацией; содержание свободного углерода 0,10–0,80 % (по массе);

– при значении 7,32 – покрытие шероховатое и состоит из зерен многогранной конической формы с предпочтительной ориентацией, покрытие плотное и имеет хорошую адгезию с подложкой; содержание свободного углерода 0,005–0,035 % (по массе).

На рис. 1 показана морфология покрытия SiC в зависимости от соотношения водорода и метилтрихлорсилана.

В работе [9] также предложены химические реакции разложения метилтрихлорсилана до карбида кремния, представленные далее.



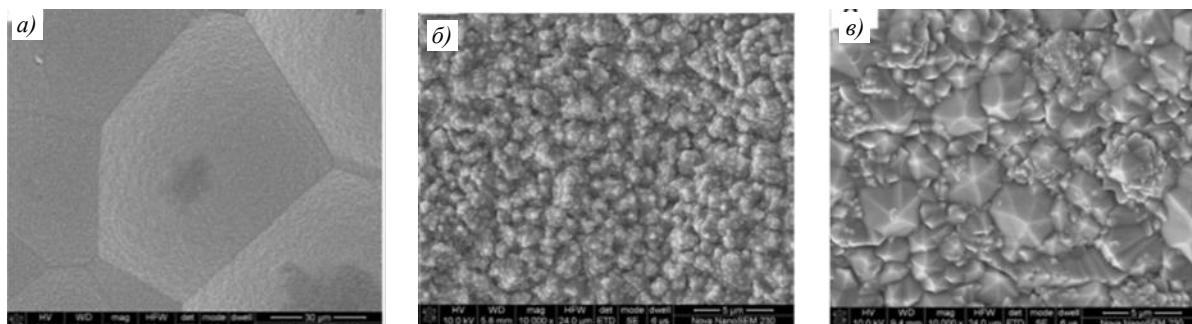


Рис. 1. Микрофотографии покрытия SiC в зависимости от соотношения водорода и метилтрихлорсилана: 8,89 (а); 7,97 (б) и 7,32 (в) [9]

В работе [10] исследовано влияние соотношения метилтрихлорсилана и водорода в процессе ХГО при осаждении карбида кремния в реакторе вертикального типа с горячими стенками. Трубка реактора выполнена из керамики (оксид алюминия) размером 400×700 мм. В качестве подложки для формирования покрытия SiC использовали пористый кордиерит толщиной 5 мм. Предварительно на подложку наносили пиролитический углерод из метана при температуре 1100 °С в течение 24 ч. Нанесенный пироуглерод имел значение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР)  $\alpha = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , схожее с аналогичным значением для карбида кремния. Процесс ХГО проводили при температурах от 850 до 1100 °С, давлении 101,3 кПа, мольном соотношении водорода и метилтрихлорсилана: 4/1 и 8/1, общая продолжительность осаждения составила 1 с. Подложку из кордиерита располагали в изотермической зоне реактора на графитовом держателе. Реактор предварительно продували чистым аргоном, затем нагревали до заданной температуры и в него подавали газовую смесь. Проведенный термодинамический расчет равновесного состава газа позволил сделать вывод, что при увеличении соотношения водорода к метилтрихлорсилану повышается концентрация углерода и карбида кремния в твердой фазе, в то время как концентрация кремния снижается. В газовой системе могут находиться следующие соединения:  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ ,  $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_3$ ,  $\text{SiCl}_2$ ,  $\text{SiCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; в твердой фазе – SiC, C, Si.

Полученные экспериментальные результаты по скорости осаждения покрытия в зависимости от температуры позволили сделать следующие выводы:

- при температуре 850 °С скорость осаждения увеличивается в начале подложки со стороны ввода газовой смеси и затем снижается; при мольном соотношении водорода с метилтрихлорсиланом, равном 8, наблюдается дополнительный пик увеличения скорости осаждения, который связан с осаждением кремния;
- при температурах 950 и 1000 °С скорость осаждения покрытия снижается по длине подложки по мере прохождения газовой смеси, что связано с осаждением кремния;
- при температуре 1050 °С скорость осаждения снижается и затем увеличивается по длине подложки, что объясняется началом осаждения SiC;
- при температуре 1100 °С скорость осаждения увеличивается в начале подложки и затем снижается; при мольном соотношении водорода с метилтрихлорсиланом 4, скорость осаждения в 2 раза больше по сравнению с соотношением, равным 8.

Таким образом, при относительно низких температурах имеет место соосаждение Si и SiC, а чистый карбид кремния формируется при температурах ~1100 °С. На рис. 2 показана морфология покрытия SiC при температуре осаждения 1100 °С в зависимости

от соотношения водорода и метилтрихлорсилана. Данное покрытие представляет собой шестиугольную кристаллическую структуру карбида кремния  $\beta$ -SiC с высокой степенью кристаллизации. Размер каждого шестиугольника фасеточной структуры составляет  $\sim 200$  нм при соотношении, равном 4, и  $\sim 400$  нм – при соотношении, равном 8. Кроме того, с увеличением количества водорода размер кристаллов растет, граница кристаллизации лучше развивается.

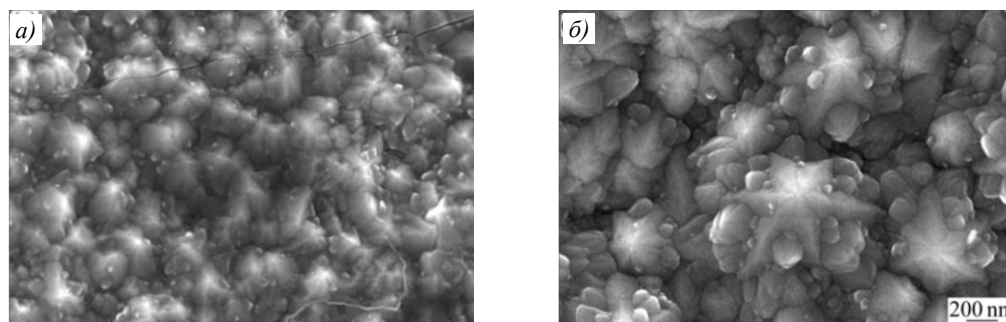
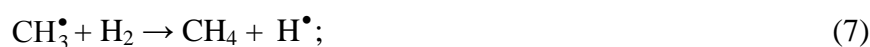


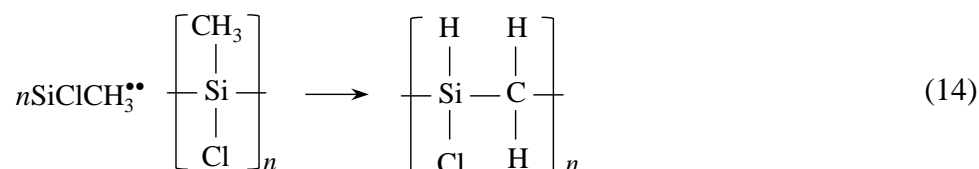
Рис. 2. Микрофотографии покрытия SiC в зависимости от мольного соотношения водорода и метилтрихлорсилана: 4 (а) и 8 (б) [10]

С помощью метода газовой хроматографии установлено, что с ростом температуры осаждения концентрация в газовой смеси метилтрихлорсилана снижается, концентрация соединений  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiHCl}_3$  и  $\text{SiCl}_4$  сначала нарастает до температуры  $900^\circ\text{C}$ , а затем снижается. Образование этих соединений происходит по следующим химическим реакциям:



Содержание HCl постоянно увеличивается, начиная с температуры  $800^\circ\text{C}$ . Выдвинуто предположение, что при температурах  $<900^\circ\text{C}$  будет протекать основная реакция (8), а образование радикала  $\text{SiCl}_2^{\bullet\bullet}$  ускоряет осаждение карбида кремния. При температуре осаждения  $1100^\circ\text{C}$  протекает реакция (13), которая ведет к образованию карбохлорсилана и последующему осаждению SiC.

В работе [11] изучены кинетика и микроструктура осаждения карбида кремния методом ХГО из тетрахлорсилана и метана в ранее описанном реакторе с подложкой из кордиерита [10]. Осаждение проводили при температурах от  $900$  до  $1100^\circ\text{C}$  и давлении  $101,3$  кПа, общая продолжительность осаждения составила  $1$  с. Мольное соотношение газовой смеси  $\text{SiCl}_4/\text{CH}_4/\text{H}_2$  составляло  $1:1:8$ . Основными химическими реакциями являются (11)–(13), а также реакция образования карбосилана по реакции (14), которая приводит к образованию SiC на поверхности подложки при высокой температуре:

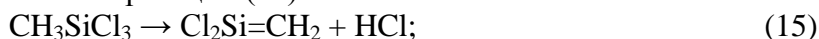


Кажущаяся энергия активации процесса составляет ~152 кДж/моль. В случае если разложение соединений  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{CH}_4$  происходит с нуклеацией в газовой фазе, то образуется порошок. Если химическая реакция или нуклеация идет на поверхности подложки, то покрытие формируется на ней. При температурах 1050 и 1100 °С формируется шестигранная фасеточная структура кубического  $\text{SiC}$  со средним размером кристаллитов 200 нм. При более низких температурах (900 и 1000 °С) формируется зернистая структура с размером зерен от 30 до 50 мкм. Отмечается, что фасеточная структура карбида кремния образуется из более реакционноспособных соединений в газовой фазе.

В работах [12, 13] изучено формирование  $\text{SiC}$  методом ХГО из метилтрихлорсилана при различных соотношениях «площадь поверхности/объем подложки». Процесс ХГО проводили при температурах от 800 до 1100 °С и давлении 90 кПа, соотношение водорода к метилтрихлорсилану составляло 4:1, общая продолжительность осаждения: 0,9 и 0,4 с, соотношение «площадь поверхности/объем подложки» составляло от 0,78 до 3,55  $\text{мм}^{-1}$ . Реактор включает цилиндрическую область осаждения диаметром 22 мм и длиной 38 мм, вход и выход газов осуществляется через трубки диаметром 8 мм. На входе в реактор и выходе из него трубки соединены с коническими соплами (угол наклона 60 градусов) для снижения разложения метилтрихлорсилана и прохождения других реакций после рабочей зоны реактора. Изотермическая зона реактора составляет в длину 45 мм при максимальной температуре 1100 °С.

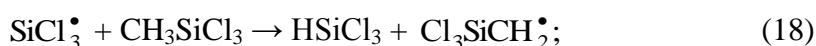
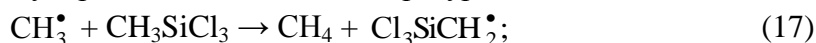
Установлено, что скорость осаждения на поверхности зависит от температуры и уменьшается с увеличением соотношения «площадь поверхности/объем подложки». При температурах от 850 до 1100 °С скорость осаждения изменялась с 15,5 до 115,2  $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  соответственно при продолжительности осаждения 0,4 с, соотношение «площадь поверхности/объем подложки» составляло 0,78  $\text{мм}^{-1}$ . Показано, что соотношение  $\text{C}/\text{Si}$  в сформированном покрытии зависит от длины подложки и температуры осаждения. При температуре в реакторе 1100 °С удалось добиться осаждения практически стехиометрического карбида кремния модификации  $\beta\text{-SiC}$  с небольшим включением  $\alpha\text{-SiC}$ . При температуре 900 °С наблюдается максимальная скорость соосаждения  $\text{Si}$  (до 10  $\text{мг}/\text{ч}$ ), при повышении температуры до 1000–1050 °С образование кремния прекращается.

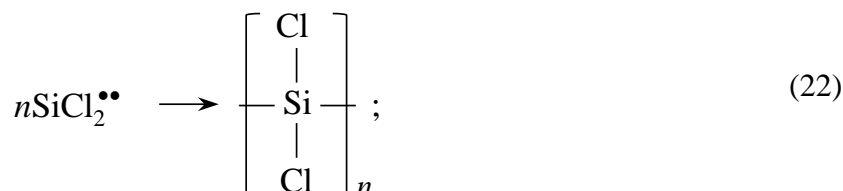
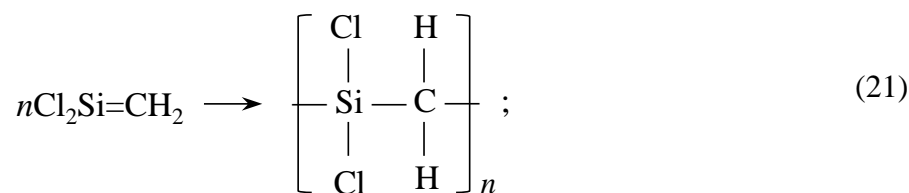
Авторы работы [13] считают, что при разложении метилтрихлорсилана вначале образуются радикалы  $\text{CH}_3^{\bullet}$  и  $\text{SiCl}_3^{\bullet}$  по химической реакции (8), неопредельные соединения по реакции (15) и бирадикалы по реакции (16):



Данные реакции протекают при относительно низких температурах.

Возможно также протекание последовательных взаимодействий по реакциям (7), (17)–(23), которые, по-видимому, происходят в низкотемпературной области осаждения:





Для высокотемпературной области характерны превращения по реакциям (11)–(14).

В работе [13] сделан вывод, что формирование SiC происходит через образование в результате высокотемпературных химических реакций в газе промежуточных соединений – карбосиланов. Проведенные в работе [14] дополнительные исследования полученной микроструктуры позволили установить следующее: при температуре 1100 °С формируется столбчатая кристаллическая структура β-SiC с сильными искажениями, средний размер кристаллита 150 нм, дезориентация между кристаллитами составляет 5–10 градусов, в небольшом количестве также присутствует другая кристаллическая структура α-SiC; при температуре 1000 °С образуется гомогенно распределенная кристаллическая структура β-SiC, размер кристаллитов – от 0,7 до 5 нм, присутствует Si; при температуре 900 °С образуется смесь более разупорядоченных кристаллитов β-SiC и Si с размерами до 20 нм. После нагрева до 1100 °С образцов, полученных при температуре 1000 °С, происходит рекристаллизация с увеличением размеров кристаллитов до 10–30 нм. Кроме того, во всех образцах обнаружено присутствие хлора, что связывают с образованием высокомолекулярных хлорсиланов по химической реакции (22).

Для исследования химических реакций и стабильности соединений при формировании карбида кремния методом ХГО использовались теоретические методы квантово-химических расчетов. В работе [15] изучали термодинамические характеристики в молекулах системы Si–C–Cl–H. Установлено, что 70 % метилтрихлорсилана расходуется по реакции (8), 30 % – по реакции (15).

В работе [16] проведено определение структур и термодинамических характеристик наиболее стабильных кластеров системы Si–C неэмпирическим методом расчета.

Интересные экспериментальные данные по изменению концентрации соединений в промышленном реакторе ХГО представлены в работе [17]. Измерение концентрации проводили методом ИК-Фурье-спектроскопии непосредственно в реакторе для осаждения SiC. Параметры технологического процесса:

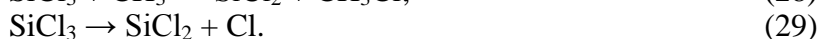
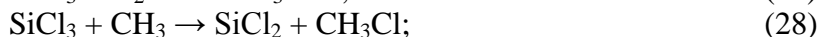
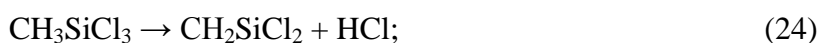
Расход, мл/мин	
метилтрихлорсилана в жидком виде	17
водорода	10
Температура осаждения $T$ , °С	1197
Давление $P$ , гПа	50

По результатам проведенного анализа в реакторе обнаружены соединения: метилтрихлорсилана,  $\text{SiCl}_2$ ,  $\text{SiCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{CH}_4$ . В таблице представлены данные по содержанию идентифицированных соединений в зависимости от технологических параметров.

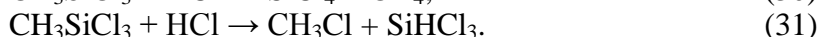
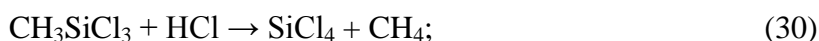
Содержание идентифицированных соединений [17]

Технологические параметры				Содержание соединений, отн. ед.					
T, °C	P, гПа	Расход, л/мин		$\text{SiCl}_2$	$\text{SiCl}_3$	$\text{SiCl}_4$	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_4$	$\text{HCl}$
		метилтрихлорсилана	водорода						
497	10	10,5	7,5	–	–	–	–	–	–
797	10	10,5	7,5	–	–	–	–	–	7,6
1047	10	10,5	7,5	46	5	–	–	9	18,7
1047	10	21	7,5	90	23	3	1	17	19
1047	10	10,5	0	90	110	10	12	42	42
1047	10	10,5	15	39	–	–	–	7,5	39
1047	20	10,5	7,5	86	10	3	–	13	40

Основываясь на полученных данных, сделаны выводы о наиболее вероятных начальных реакциях разложения молекулы метилтрихлорсилана – (8), (15), (24). Скорость протекания начальных реакций значительно возрастает с увеличением общего давления в системе. Так, при изменении давления с 1 до 100 кПа реакция ускоряется в 20 раз. Распад метилтрихлорсилана до хлорида кремния (II) и хлорметана по реакции (25) считают менее вероятным из-за высокой энергии активации [15]. После образования продуктов первичного разложения метилтрихлорсилана становится возможным также протекание реакций (26)–(29):



В работе [18] представлены экспериментальные данные по изучению реакций ХГО в измерительной ячейке ИК-Фурье-спектрометра. Метилтрихлорсилан подавали в измерительную ячейку при концентрации  $0,27 \text{ моль/м}^3$  (5 % (объемн.)); в качестве газоразбавителя применяли аргон, температура ячейки – до 1000 °С, давление – атмосферное. Установлено, что небольшое количество  $\text{HCl}$  в реакционной смеси (до 5 % (объемн.)) увеличивает скорость осаждения  $\text{SiC}$ , тогда как более высокие концентрации  $\text{HCl}$  снижают ее. Вероятнее всего, что в этих условиях реакция в газовой фазе идет быстрее, чем образование  $\text{SiC}$ , что приводит к расходованию  $\text{HCl}$  по следующим реакциям:



Существенное значение в этом процессе имеет повышение концентрации метана и четыреххлористого кремния до максимального значения в начальный момент времени, после чего их концентрация снижается, а содержание хлорида водорода увеличивается по мере участия этих соединений в формировании карбида кремния на поверхности по реакции



При росте слоя SiC поверхность поочередно покрывается атомами углерода и водорода, которые рассматриваются как активные центры в последовательных процессах добавления молекул метана и четыреххлористого кремния.

Экспериментальные исследования осаждения SiC при атмосферном давлении представлены в работе [19]. Авторы использовали трубчатый реактор ХГО с горячими стенками вертикального типа. Исходным сырьем служил метилтрихлорсилан (с чистотой 99,8 %), также использовали водород (с чистотой 99,9995 %) и хлорид водорода электронной чистоты. Реактор представляет собой трубку из муллита с внутренним диаметром 15 мм, реакционной зоной длиной 23 см и максимальной температурой осаждения 1600 °С. В качестве подложки использовали молибденовую проволоку диаметром 127 мкм при скорости осаждения газовой смеси 200 и 400 см<sup>3</sup>/мин с соотношением водорода к метилтрихлорсилану, равным 10. Установлено, что при температурах осаждения 1000–1300 °С основным продуктом реакций является стехиометрический карбид кремния, небольшой избыток кремния идентифицирован в точке ввода газовой смеси. Скорость осаждения по длине подложки вначале увеличивается до 0,9 мг/(см<sup>2</sup>·мин) при температуре 1300 °С, проходит один или два максимума, а затем снижается. При высоких температурах на значение кажущейся энергии активации влияет место осаждения. Добавление HCl в газовую смесь при высоких концентрациях ведет к практически полному подавлению осаждения кремния, при более высоких – к полному прекращению осаждения SiC.

В работе [20] исследована скорость роста SiC в процессе ХГО. Для осаждения карбида кремния использовали тетрахлорид кремния, пропан и вспомогательные газы – водород и аргон. Осаждение проводили в реакторе вертикального типа с отдельным вводом газов снизу реактора через два концентрических инжектора из графита: первый от центра – для подачи смеси C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + H<sub>2</sub>, второй – SiCl<sub>4</sub> + Ar. Такое конструктивное исполнение реактора выбрано для сокращения времени пребывания пропана в горячей зоне с целью минимизации его пиролитического разложения. При линейной скорости прохождения газов ~500 см/мин расход компонентов составил, см<sup>3</sup>/мин:

SiCl <sub>4</sub>	SiCl <sub>4</sub> +Ar	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	H <sub>2</sub>
222	3000	8,5	3000

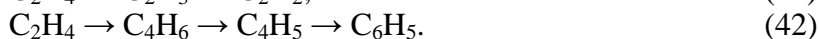
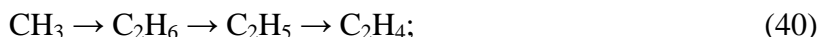
Выход газов происходил снизу реактора. Осаждение проходило на полужке – затравочном кристалле, нагрев которого осуществлялся индуктивным током при помощи высокочастотного генератора мощностью 50 кВт с частотой 10 кГц. В ходе экспериментов температура подложки находилась в интервале 2000–2150 °С. Скорость формирования чистого карбида кремния модификации 6H-SiC составила ~150 мкм/ч при температуре 2050 °С и давлении 22,6 кПа.

В работе [21] исследована зависимость осаждения SiC от технологических параметров ХГО (температура, парциальное давление). Для формирования карбида кремния использовали метилтрихлорсилан (с чистотой 98 %), водород (с чистотой 99,99 %), в качестве подложки применяли графит высокой чистоты размером 3×50 мм. Реактор ХГО с горячими стенками вертикального типа содержит трубку из оксида алюминия (длина 1000 мм, внутренний диаметр 28 мм), нагрев подложки осуществляется встроенной печью через графитовый держатель длиной 220 мм, длина изотермической зоны ~100 мм. Метилтрихлорсилан подается в реактор вместе с водородом. Проведенные эксперименты показали, что при температурах осаждения <1000 °С покрытие SiC содержит избыток кремния, при температурах 1100–1300 °С формируется покрытие стехиометрического состава. Максимальная скорость осаждения покрытия при температуре 1000 °С (при парциальном давлении метилтрихлорсилана 1400 Па, водорода 4000 Па) составила 0,08 (мг·см<sup>2</sup>)/мин. Авторы работы [21] полагают, что разложение метилтрихлорсилана в данном случае идет по следующим реакциям:



где  $S$  – обозначает поверхность твердой фазы, а индекс адсорб – обозначает адсорбированное соединение на поверхности.

Интересные результаты по изучению переходных состояний после процесса ХГО карбида кремния представлены в работе [22], авторы которой использовали ИК-Фурье-спектрометр (Nicolet 550), установленный в реакторе осаждения для идентификации полупродуктов, продуктов химических реакций и полуколичественного определения концентрации газов. Полученное покрытие исследовали Оже-спектроскопией (VG MicroLab 310-F). Для ХГО использовали реактор вертикального типа с горячими стенками с кварцевой трубкой с внутренним диаметром 100 мм. Нагрев зоны осаждения (длина 100 мм) осуществлялся радиочастотным излучением с точностью  $\pm 5$  °С. Подложкой служил монокристалл кремния размером  $20 \times 10 \times 0,5$  мм, предварительно обработанный этанолом и чистым водородом. Параметры осаждения: температура 750–1050 °С, давление 5–10 кПа, суммарный расход газа 100–400 см<sup>3</sup>/мин. Экспериментально показано, что при варьировании температуры и постоянном давлении 5 кПа для соотношения водорода с метилтрихлорсиланом, равного 3 и 20, в ИК-спектрах газовой среды идентифицированы соединения: метилтрихлорсилан, SiHCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>, HCl, что соответствует представлениям, приведенным в работе [18]. Деструкция метилтрихлорсилана начинается при температуре ~750 °С с ростом концентрации соединений SiHCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>, HCl, при этом SiCl<sub>2</sub> отсутствует. При температуре 900 °С содержание соединений SiCl<sub>4</sub> и CH<sub>4</sub> снижается в связи с гетерогенными химическими реакциями на поверхности подложки. При соотношении водорода с метилтрихлорсиланом, равном 0, наряду с ранее обнаруженными соединениями идентифицированы углеводороды: C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, что можно объяснить протеканием следующих химических реакций за счет образования и рекомбинации метильного радикала при распаде метилтрихлорсилана:



Считается возможным также образование полициклических ароматических углеводородов, не определяемых ИК-спектроскопией.

Концентрация этих углеводородов увеличивается с ростом температуры, а после 900 °С содержание C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> снижается, за исключением углеводорода C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, содержание которого продолжает резко возрастать.

Анализ полученного покрытия (при температуре 1000 °С, давлении 5 кПа, соотношении водорода к метилтрихлорсилану, равном 3) показал близкое соотношение к стехиометрическому составу карбида кремния без включений свободного кремния или углерода. Скорость осаждения SiC составила ~0,5 мг/(см<sup>2</sup>·мин). С использованием Рамановской спектроскопии для полученного покрытия обнаружено присутствие в спектре двух оптических фононов (продольных – на длине волны 700 см<sup>-1</sup> и поперечных – на длине волны 1000 см<sup>-1</sup>), характерных для кристаллических фаз. Покрытие представляет собой β-SiC кристаллиты нанометрового размера (~3 нм) без определенной ориентации. Полученное при температуре 1010 °С, давлении 5 кПа и соотношении водорода к метилтрихлорсилану, равном <0,5, покрытие SiC содержит свободный углерод, количество

которого увеличивается по мере снижения соотношения газов. Для соотношения водорода к метилтрихлорсилану, равного от 1 до 20, покрытие является стехиометрическим по составу, при этом с уменьшением содержания водорода улучшается кристаллическая структура карбида кремния, увеличивается размер зерен и снижается количество структурных дефектов. При проведении процесса ХГО при температуре 940 °С и давлении 10 кПа покрытие на подложке содержит свободный кремний, содержание которого возрастает по мере увеличения соотношения углерода к метилтрихлорсилану. Это связывают со снижением реакционной способности содержащих углерод соединений и с повышением реакционной способности кремнийсодержащих соединений.

В работе [23] изучен эффект снижения концентрации метилтрихлорсилана на осаждение SiC методом ХГО в горизонтальном реакторе с горячими стенками. Для формирования карбида кремния использовали метилтрихлорсилан, а в качестве подложки – графит. Параметры осаждения: температура 900–1350 °С, давление 666 Па, суммарный расход газа 500 см<sup>3</sup>/мин. В качестве газов-разбавителей применяли водород и азот. Следует отметить существенную разницу в физических свойствах (теплоемкости и теплопроводности) этих газов, выбранных для процесса ХГО. Для соотношения в газовой смеси метилтрихлорсилана с водородом, равного 1:4, при температуре 1100 °С максимальная скорость осаждения покрытия составила ~0,5 (мг·см<sup>2</sup>)/мин, а при 1350 °С: 0,48 (мг·см<sup>2</sup>)/мин. Для соотношения в газовой смеси метилтрихлорсилана, водорода и азота, равного 1:1:3, при температуре 1100 °С максимальная скорость осаждения покрытия составила ~0,06 (мг·см<sup>2</sup>)/мин, а при 1350 °С – около 0,5 (мг·см<sup>2</sup>)/мин. Кажущаяся энергия активации в этом диапазоне температур находится в интервале от 183,1 до 200,6 кДж/моль. Показано, что морфология осажденного покрытия карбида кремния зависит не только от температуры осаждения, но и от типа выбранного газа-разбавителя.

### Заключения

По результатам проведенного обзора научно-технической литературы в области формирования карбидокремниевых покрытий методом ХГО видно, что такой процесс обеспечивает осаждение высокочистых покрытий с контролируемой кристаллической структурой.

Химическое осаждение из газовой фазы является сложным процессом, подходы к которому варьируются в зависимости от решаемых задач и опыта исследователей. В зависимости от технологических параметров, исходных реагентов, подложки для осаждения, типа и конструкционного исполнения реакторов ХГО можно добиться как осаждения чистого карбида кремния, так и совместного осаждения кремния и/или углерода.

В первой части статьи уделено внимание изучению процесса ХГО с точки зрения механизмов химических реакций, конструктивному исполнению аппаратов осаждения и подложкам для осаждения.

Во второй части статьи будет уделено внимание подходам к изучению процесса формирования карбида кремния с кинетической точки зрения.

### Библиографический список

1. Каблов Е.Н., Ечин А.Б., Бондаренко Ю.А. История развития технологии направленной кристаллизации и оборудования для литья лопаток газотурбинных двигателей // Труды ВИАМ. 2020. № 3 (87). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.04.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12.
2. Каблов Е.Н., Семенова С.Н., Сулейманов Р.Р., Чайкун А.М. Перспективы применения этиленпропилендиенового каучука в составе морозостойкой резины // Труды ВИАМ. 2019. № 12 (84). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 29.12.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-29-36.

3. Каблов Е.Н., Валуева М.И., Зеленина И.В., Хмельницкий В.В., Алексашин В.М. Углепластики на основе бензоксазиновых олигомеров – перспективные материалы // Труды ВИАМ. 2020. № 1 (85). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 29.12.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
4. Matovic B., Yano T. Handbook of Advanced Ceramics. Oxford, 2013. P. 225–244.
5. Сидоров Д.В., Стороженко П.А., Шутова О.Г., Кожевников Б.Е. Получение алкилсиланов высокой чистоты // Химическая технология. 2006. № 7. С. 22–24.
6. Сидоров Д.В., Шавнев А.А., Солодкин П.В., Кирилин А.Д. Квантово-химический расчет межмолекулярного взаимодействия метилсилана в процессе пиролиза // Труды ВИАМ. 2019. № 11 (83). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.01.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-44-52.
7. Choy K. Chemical vapour deposition of coatings // Progress in material science. 2003. Vol. 48. P. 57–170. DOI: 10.1016/S0079-6425(01)00009-3.
8. Hishimone P., Nagai H., Sato M. Methods of Fabricating Thin Films for Energy Materials and Devices // Lithium-Ion Batteries – Thin Film for Energy Materials and Devices. Intechopen Limited. London, 2020. P. 6. DOI: 10.5772/intechopen.85912.
9. Wang L., Zhang W. Effect of free carbon on micro-mechanical properties of a chemically vapor T deposited SiC coating // Ceramics International. 2018. Vol. 44. P. 17118–17123.
10. Yang L., Chen Z., Wang B. Chemical vapor deposition of SiC at different molar ratios of hydrogen to methyltrichlorosilane // Journal of Central South University of Technology. 2009. Vol. 16. P. 0730–0737. DOI: 10.1007/s11771-009-0121-4.
11. Yang L., Zhang W. Kinetic and Microstructure of SiC Deposited from  $\text{SiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$  // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2009. Vol. 17. P. 419–426. DOI: 10.1016/S1004-9541(08)60226-8.
12. Zhang W., Huttinger G. CVD of SiC from Methyltrichlorosilane. Part I: Deposition Rates // Chemical Vapor Deposition. 2001. Vol. 7. P. 167–172.
13. Zhang W., Huttinger G. CVD of SiC from Methyltrichlorosilane. Part II: Composition of the Gas Phase and the Deposit // Chemical Vapor Deposition. 2001. Vol. 7. P. 173–181.
14. Reznik B., Gerthsen D., Zhang W., Huttinger G. Microstructure of SiC deposited from methyltrichlorosilane // Journal of the European Ceramic Society. 2003. Vol. 23. P. 1499–1508.
15. Allendorf M., Mellus C. Theoretical Study of the Thermochemistry of Molecules in the Si–C–Cl–H System // Journal of Physical Chemistry. 1993. Vol. 97. P. 720–728.
16. Deng J., Su K., Wang X. Thermodynamic properties of the most stable gaseous small silicon-carbon clusters in their ground states // The European Physical Journal D. 2008. Vol. 49. P. 21–35.
17. Mosebach H., Hopfe V., Erhard M., Meyer M. Monitoring of SiC Deposition in an Industrial CVI/CVD Reactor by In-Situ FTIR Spectroscopy // Journal de Physique IV Colloque. 1995. Vol. 05. P. 97–104.
18. Jonas S., Ptak V., Sodowski W. FTIR In situ studies of the gas phase reactions in chemical vapor deposition of SiC // Journal of the Electrochemical Society. 1995. Vol. 142. P. 2357–2362.
19. Papasouliotis G., Sotirchos S. Experimental study of atmospheric pressure chemical vapor deposition of silicon carbide from methyltrichlorosilane // Journal of Material Research. 1999. Vol. 14. P. 3397–3409.
20. Nigam S., Chung H., Polyakov F. Growth kinetics study in halide chemical vapor deposition of SiC // Journal of Crystal Growth. 2005. Vol. 284. P. 112–122.
21. Lu C., Cheng L., Zhao C. Kinetics of chemical vapor deposition of SiC from methyltrichlorosilane and hydrogen // Applied Surface Science. 2009. Vol. 255. P. 7495–7499.
22. Chollon G., Langlais F., Placide M., Weisbecker P. Transient stages during the chemical vapour deposition of silicon carbide from  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$ : impact on the physicochemical and interfacial properties of the coatings // Thin Solid Films. 2012. Vol. 520. P. 6075–6087.
23. Lee Y., Choi D. The effect of diluent gases on the growth behavior of CVD SiC films with temperature // Journal of Materials Science. 2000. Vol. 35. P. 4519–4526.