

# 化学气相沉积碳化钛的热力学和动力学研究

## Thermodynamic and Kinetic Studies on Chemical Vapor Deposition Process of TiC

郭海明 舒武炳 乔生儒 白世鸿 孟国文 (西北工业大学材料科学与工程学院)

Guo Haiming Shu Wubing Qiao Shengru Bai Shihong Meng Guowen  
(Northwestern Polytechnical University, Xi'an)

[摘要] 对采用  $\text{TiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$  反应体系化学气相沉积碳化钛的反应热力学和成核热力学因素进行了分析,并在实验的基础上研究了不同沉积温度下化学气相沉积 TiC 过程的动力学特征,以及在不同的动力学控制机制下气相过饱和度和成核过程对 TiC 涂层的析出形态的影响。在沉积过程中,气相过饱和度和动力学控制机制是控制沉积物的成核过程和析出形态的决定因素。

关键词 化学气相沉积 碳化钛 热力学 动力学控制机制 成核过程

[Abstract] Thermodynamic analyses for chemical vapor deposition (CVD) process of TiC from  $\text{TiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$  system was made. The kinetic characteristics of TiC CVD process at different deposition temperature, and the effects of the supersaturation of the vapor and the nucleation processes on the deposition morphology of TiC coating in different type of kinetic mechanism have been studied. The supersaturation of the vapor and the type of kinetic process involved in the deposition of TiC coating are determining factors for the control of their nucleation and morphology.

**Keywords** chemical vapor deposition thermodynamic kinetic mechanism

## 1 引言

化学气相沉积 (CVD) 是一个非常复杂的过程,对其原理的深入研究涉及到反应化学、热力学、动力学、质量传输及晶体生长理论等多方面的内容<sup>[1]</sup>。

人们在设计 CVD 工艺时,首先需要进行必要的热力学分析,以预测这一工艺的可行性和所必须保证的条件,从理论上求出沉积反应可以进行的程度和各反应参数对沉积反应的影响。但在实际的沉积工艺中,反应是以偏离平衡的状态进行,热力学的平衡计算结果与实际情况并不非常符合<sup>[1,2]</sup>,动力学因素还起着重要的作用,在实验的基础上对 CVD 过程进行动力学研究可以给出沉积层的生长速率与沉积参数的关系,掌握沉积规律并确立过程速率的控制机制,它也是化学气相沉积过程研究的核心<sup>[3]</sup>。另外,在化学气相沉积过程中,最初的成核过程对沉积物的形态和大小等起着决定性的作用。影响成核过程的因素主要有温度、气相过饱和度、基底特性等,国外曾对温度和气相过饱和度与成核过程之间的关系时行过定量研究<sup>[4]</sup>。而我国目前关于化学气相沉积的

研究主要集中在工艺参数对沉积物结构和性能的影响方面,关于化学气相沉积热力学和动力学研究以及关于气相过饱和度和成核过程对沉积物析出形态的影响等方面却鲜有报道。

本研究以制备碳/碳复合材料的 TiC 防氧化涂层为背景,首先对由  $\text{TiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$  反应体系沉积 TiC 的反应热力学和成核热力学因素进行了分析,并在实验的基础上研究了不同沉积温度下化学气相沉积 TiC 过程的动力学特征,以及在不同的动力学控制机制下气相过饱和度和成核过程对 TiC 涂层的析出形态的影响。

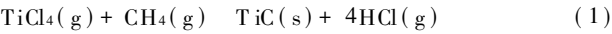
## 2 热力学分析

### 2.1 反应热力学分析

化学气相沉积过程涉及成分和多相系统,除了主反应外还有许多副反应,体系最终所含物质的种类和数量取决于这些反应之间相互作用的结果。热力学计算首先要知道反应体系中存在的各种组分和它们之间的化学反应,并列出相应的反应平衡常数与各组分摩尔分数之

间的关系式, 然后由热力学数据求出各反应平衡常数, 进而可求出各组分的摩尔分数和固体产物的组成。整个计算过程相当困难和繁琐, 即使通过原位测量手段得出反应体系中所有的气相成分, 目前也缺乏其中许多组分的热力学数据(  $\Delta H_{f298}^{\circ}$ 、 $S_{298}^{\circ}$  及  $C_p$  等)。为了简化计算, 本研究不考虑 CVD TiC 过程中的各分步反应, 根据总反应

方程式



对化学气相沉积 TiC 工艺进行了热力学分析。

表 1 列出热力学计算所需要的一些热力学计算。运用热力学经典计算方法<sup>[6]</sup>, 求得了反应自由焓  $\Delta G_T^{\circ}$  与

表 1 一些物质的热力学数据<sup>[5]</sup>

Table 1 Thermodynamic parameters of some matters

	$C_p = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}, \text{kJ/mol} \cdot \text{K}$				$\Delta H_{298}^{\circ}$	$S_{298}^{\circ}$
	$a \times 10^{-3}$	$b \times 10^{-6}$	$c \times 10^{-8}$	$c' \times 10^2$	kJ/mol	kJ/mol · K
TiCl <sub>4</sub> (g)	106.48	1.00	- 9.87		- 804.16	353.1
CH <sub>4</sub> (g)	14.318	74.663	- 17.426		- 74.84	186.19
TiC(s)	49.50	3.35		14.98	- 225.9	24.3
HCl(g)	26.53	4.60		1.09	- 92.31	184.80

温度 T 之间的关系方程式:

$$\Delta G \approx 270 - 34.8 \times 10^{-3} T \ln T + 27.0 \times 10^{-6} T^2 - 46.0 \times 10^{-9} T^3 + 5.3 \times 10^2 T^{-1} + 10.5 \times 10^{-3} T \tag{2}$$

由  $\Delta G \approx 0$ , 求得  $T > 1060\text{K}$ , 即为用  $\text{TiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$  反应体系化学气相沉积 TiC 的温度范围。根据物理化学原理有:

$$\Delta G = - RT \ln K_p \tag{3}$$

$$K_p = \left\{ \frac{P_{\text{HCl}}^4}{P_{\text{TiCl}_4} P_{\text{CH}_4}} \right\}_{\text{eq}} \tag{4}$$

由 (2) 和 (3) 式计算了温度在 1173 ~ 1473K 之间的反应平衡常数, 结果见图 1。在此温度范围内的反应平衡常数值都为相当大的正值(  $10^2 \sim 10^6$  ), 表明 (1) 式向右进行的趋势很大。

由图 1 还可见反应的热力学驱动力(  $-\Delta G$  )对温度非常敏感, 随温度升高反应平衡常数  $K_p$  迅速增大。

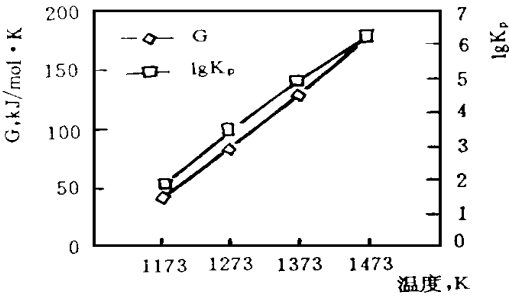


图 1 CVD TiC 反应的平衡常数

Fig. 1 Equilibrium constant of CVD TiC reaction

在实际 CVD 过程中, 反应以偏离平衡的状态进行, 沉积反应的吉布斯函数变化值

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \left\{ \frac{P_{\text{HCl}}^4}{P_{\text{TiCl}_4} P_{\text{CH}_4}} \right\} - RT \ln \left\{ K_p \cdot \frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{TiCl}_4}}{P_{\text{HCl}}^4} \right\} \tag{5}$$

Cadore<sup>[7]</sup> 定义气相过饱和度  $\Delta\mu$ :

$$\Delta G = - RT \ln \Delta\mu \tag{6}$$

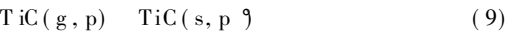
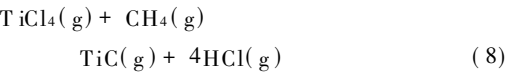
$$\Delta\mu = K_p \cdot \left( \frac{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{TiCl}_4}}{P_{\text{HCl}}^4} \right) \tag{7}$$

当  $\Delta\mu > 1$  时,  $\Delta G < 0$ , 反应可以进行。  $\Delta\mu$  代表着反应偏离平衡的程度并且控制着成核过程。

2.2 成核热力学分析

成核过程热力学要求产物相具有一定的过饱和度和以克服成核所需的活化能。

假设反应 (1) 可用下面两式来表示:



(9) 式所示的即为成核过程, 根据经典成核理论<sup>[8]</sup>, 假设成核过程均匀进行, 且形成球形核, 则有成核过程活化能  $\Delta G$ :

$$\Delta G = \frac{16\pi\gamma^2 V^3}{3R^2 T^2 \ln^2(p/p^{\circ})} \tag{10}$$

式中,  $V$  为固态相的摩尔体积,  $\gamma$  为表面张力,  $T$  为温度,  $p$  为产物相的分压,  $p^{\circ}$  为固态相的蒸汽压,  $p/p^{\circ}$  即为

产物相的过饱和度。稳定态下的成核速率  $I$  和晶核临界直径  $D$ :

$$I = Z e^{-\frac{\Delta G}{kT}} = 5.6 \times 10^{18} p^2 \exp \left\{ \frac{-17.5 \times 10^{21} V^2 \gamma^3}{T^3 \ln^2(p/p^*)} \right\} \quad (\text{个}/\text{cm}^3 \cdot \text{s}) \quad (11)$$

$$D = \frac{4\gamma V}{RT \ln(p/p^*)} \quad (12)$$

对于  $\text{TiC}$ , 摩尔体积  $V$  为  $12.2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , 表面张力  $\gamma$  为  $1.19 \times 10^{-4} \text{ J}/\text{cm}^2$  (2000K 以下), 不同温度下的蒸汽压值  $p$  见表 2。<sup>[9]</sup>

表 2 1173 ~ 1473K 温度范围内  $\text{TiC}$  的蒸汽压值 (Pa)

Table 2 Vapor pressure (Pa) at 1173 ~ 1473K

T (K)	1173	1273	1373	1473
$p$ (Pa)	$2.4 \times 10^{-14}$	$2.8 \times 10^{-12}$	$1.6 \times 10^{-10}$	$5.2 \times 10^{-9}$

由式 (3 ~ 8) 计算出不同过饱和度下的形核速率和晶核临界半径分别示于图 2 和图 3。

图中曲线清楚表明成核速率和临界核直径随温度和过饱和度的变化是非常大的。

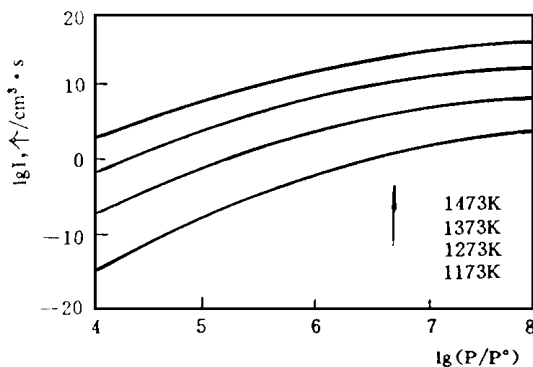


图 2 形核速率与气相过饱和度的关系曲线

Fig. 2 Curve of core forming rate and vapor supersaturation

### 2.3 气相过饱和度的分析

由于在 CVD $\text{TiC}$  反应体系中产物相的过饱和度和值  $p/p^*$  很难确知, 而事实上当式 (7) 所定义的气相过饱和度  $\Delta\mu$  增大时, 产物相的过饱和度  $p/p^*$  也将增大, 两者是一致的, 故可以用  $\Delta\mu$  来近似代替  $p/p^*$  用于分析成核过程。Lespiaux 等<sup>[4]</sup> 研究了  $\Delta\mu$  对成核速率、核临界直径和成核密度等成核过程因素的影响, 认为  $\Delta\mu$  对成核过程的影响强烈依赖于动力学控制机制。

由式 7 计算气相的过饱和度  $\Delta\mu$  时,  $K_p$  可由图 1 求出, 而各气相分压的计算则依赖于动力学控制机制。

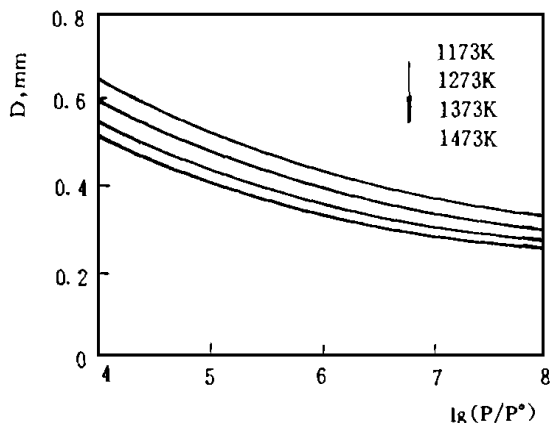


图 3 晶核临界直径与气相过饱和度的关系曲线

Fig. 3 Curve of crystal nucleus critical diameter and vapour supersaturation

当沉积速率由表面反应过程控制时, 由于气相扩散得已足够快, 使整个反应室成为均质体系, 甚至边界层也可被认为不存在,  $\text{CH}_4$  和  $\text{TiCl}_4$  能够很快地扩散到基底表面, 且反应副产物  $\text{HCl}$  气体能够很快离开反应区, 整个体系能很快达到气相平衡, 体系中的各气相分压可以计算出来<sup>[7]</sup>。气相过饱和度可由基底表面的各气相分压根据 7 式求出, 求得的气相过饱和度较高。

当由气相扩散过程控制时, 试样基底表面则会有很厚的一层边界层, 气相在边界层中的扩散比较慢, 这样气相在边界层厚度方向上有很大的浓度梯度。在基底表面附近, 表面反应过程速率很快,  $\text{CH}_4$  和  $\text{TiCl}_4$  分压很低, 而  $\text{HCl}$  的分压较高, 故气相过饱和度很低甚至接近于 1。

### 3 实验过程与结果

选用  $\text{CH}_4$  和  $\text{TiCl}_4$  做为原料气体, 纯  $\text{H}_2$  为载气, 高纯  $\text{N}_2$  为保护气。沉积基底为二维 C/C 复合材料试样, 试样尺寸为  $15\text{mm} \times 10\text{mm} \times 5\text{mm}$ 。实验使用水平放置的热壁化学气相沉积炉, 有一个较大的恒温区域, 炉内压力为 1 个大气压。为保证  $\text{TiCl}_4$  具有较高并且稳定的蒸汽压, 将装有  $\text{TiCl}_4$  的容器放入 60 的水浴中, 然后由  $\text{H}_2$  鼓泡将其带入反应室内。实验具体工艺参数见表 3。

在精度为 0.1mg 的光电分析天平上分别对沉积前后的试样进行称重, 由试样的尺寸和  $\text{TiC}$  的密度求出沉积厚度, 除以沉积时间即得到沉积速率。

图 4 显示了不同沉积温度下  $\text{TiC}$  的沉积速率, 沉积

速率在 1050 以下随着沉积温度的上升急剧增加,而在 1050 以上增加的趋势有所减缓。

表 3 CVD TiC 沉积工艺参数

Table 3 Deposition parameters of CVD TiC

水浴温度	沉积温度	炉内压力	CH <sub>4</sub> 流量	H <sub>2</sub> 流量	N <sub>2</sub> 流量
		atm	ml/min	ml/min	ml/min
60	900~1200	1	10	300	2000

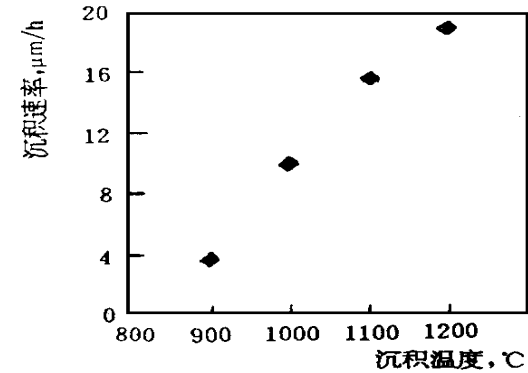


图 4 不同沉积温度下 TiC 的沉积速率

Fig.4 Deposition rate of TiC at different temperature

4 分析与讨论

图 5 是沉积速率对数与温度倒数的关系曲线。温度 T 对沉积速率 k 的影响可以被分为两个线性阶段,转折点大约在 1050 左右,在低温和高温阶段所计算出来的表观活化能 ΔG 分别为 98kJ/mol 和 27kJ/mol,可以归结为在低温区沉积速率由表面反应过程控制,而高温区转变为气相扩散控制<sup>[10]</sup>。

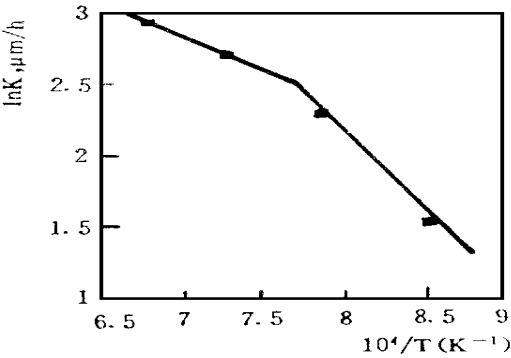


图 5 lnk-1/T 的曲线关系

Fig.5 lnk-1/T Curve



图 6 不同沉积温度下 TiC 涂层的微观表面形态SEM 照片

(a) 900 ;(b) 1000 ;(c) 1100 ;(d) 1200

Fig.6 SEM surface morphology of TiC coating at different temperature

这两种情况下沉积物的析出机理和形态是不同的。当沉积速率由表面反应过程控制时,在试样基底表面气相原子有相当大的过饱和度并且均匀分布,能够在试样表面迅速地均匀成核,但因为表面反应过程很慢,晶粒不易长大,且质点在基底上的扩散也很慢,没有大的晶粒团聚体,由电镜可观察到涂层颗粒细小,均匀程度好(图6)。相反,在高温下沉积速率由气体扩散过程控制,表面反应过程很快,在基底附近气相的过饱和度很低,成核过程受到抑制,而晶粒长大和融合作用则很明显,获得的涂层颗粒变得粗大,并导致颗粒之间的团聚,使均匀程度下降。在1200℃时涂层表面形貌呈片状晶或针状晶结构,这意味着具有更大的晶体生长速率。所以在沉积过程中气相过饱和度和动力学控制机制是控制沉积物析出形态的决定性因素。

### 5 结论

(1) 计算得出用  $TiCl_4$  和  $CH_4$  反应沉积  $TiC$  的温度范围为  $T > 1060K$ ,且热力学驱动力  $-\Delta G$  和反应平衡常数  $K_p$  随沉积温度的升高迅速增大。在  $1173 \sim 1473K$  之间,  $K_p$  都是很大的正值,表明反应有充分进行的趋势。

(2) 气相过饱和度  $\Delta\mu$  代表反应偏离平衡的程度并且控制成核过程;随气相过饱和度的增加成核速率急剧增大,临界核直径减小。气相过饱和度  $\Delta\mu$  显著依赖于动力学控制机制。当沉积动力学由表面反应过程控制时,基底表面的气相过饱和度很高;当由扩散过程控制时,在基底表面附近气相的过饱和度接近于1。

(3) 常压 CVD  $TiC$  的沉积速率在低温下(约1050℃以下)由表面反应过程控制,表观活化能  $E_a$  为  $98 kJ/mol$ ,而高温下转变为气相扩散控制,  $E_a = 27 kJ/mol$ ,这两种情况下沉积物的析出机理和形态都有很大的区别。

(4) 在沉积过程中气相过饱和度和动力学控制机制是控制沉积物成核过程和析出形态的决定性因素。

### 参考文献

- 1 杨邦朝,王文生著. 薄膜物理与技术. 电子科技大学出版社, 1994
- 2 孟广耀著. 化学气相沉积与无机新材料, 科学出版社, 1984
- 3 V. S. Ban. CVD-Sixth International Conference, 1975, 66
- 4 D. Lespiaux et al. J. Mater. Sci, 1995, 30: 1500
- 5 李伯骥编著. 化学化工实验师手册. 大连: 大连理工大学出版社, 1996, 155
- 6 叶瑞伦等编. 无机材料物理化学, 北京: 中国建筑工业出版社, 1986, 139

- 7 R. cadoret. in Current Topics in Materials Science, edited by E. Kaldis, Amsterdam: North-Holland, 1980, Ch. 2
- 8 [美] A. W. Adamson 著. 顾惕人译. 表面的物理化学(下册). 北京: 科学出版社, 1985, 385
- 9 日本化学会编. 董万堂等译. 无机固相反应. 北京: 科学出版社, 1985, 219
- 10 [美] J. L. 沃森等著. 刘光诒译. 薄膜加工工艺. 北京: 机械工业出版社, 1987, 262

收稿日期: 1998. 4. 14

郭海明, 男, 1970 年 1 月生, 博士. 联系地址: 西北工业大学材料科学与工程学院(710072)

\* \* \* \* \*

(上接第 21 页)

表 1 h-BN、 $TiB_2$  和  $TiN$  的标准生成自由能

Table 1 Standard reaction free energy of h-BN,  $TiB_2$  and  $TiN$

材料	h-BN	$TiB_2$	$TiN$
$\Delta F_{298}(kJ/mol)$	- 113. 7	- 288. 4	- 307. 65

B-N 化合物薄膜, 薄膜为非晶结构。其硬度达到 HK 2470。

(2)  $Ti-B-N$  薄膜晶化后形成  $TiN$  类型的  $Ti(N, B)$  晶体, 其硬度下降为 HK 2000。

### 参考文献

- 1 Laimer J, et al.. Materials Science Forum, 1993, 140 ~ 142: 439
- 2 Knotek O, et al.. Vacuum, 1990, 41(7 ~ 9): 218
- 3 Tamura M, Kubo H. Surface and coating Technology, 1992, 54/ 55: 255
- 4 Gissler W. Surface and Coating Technology, 1994, 68/ 69: 556
- 5 王永瑞, 李戈扬, 王公耀等. 电子显微学报, 1996, 10: 523
- 6 田民波, 刘德令. 薄膜科学与技术手册. 机械工业出版社, 1991, 788

稿件收到日期: 1998. 5. 31

改稿收到日期: 1998. 7. 15

李戈扬, 男, 副教授, 1953 年生, 现从事薄膜技术与复合材料界面研究. 联系地址: 上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室(邮编 200030)