

CVD SiC 致密表面涂层制备及表征

Preparation and Characterization of Chemical Vapor Deposited Dense SiC Surface Coatings

刘荣军, 张长瑞, 周新贵, 曹英斌, 刘晓阳

(国防科技大学航天与材料工程学院国防科技重点实验室, 长沙 410073)

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

(Key Laboratory of National Defense Technology,

College of Aerospace & Materials Engineering,

National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

摘要: 考察了沉积温度、稀释气体流量对化学气相沉积 (CVD) SiC 涂层的显微结构及晶体结构的影响, 分析得出: 沉积温度为 1100 , 稀释气体 Ar 流量 < 400 mL/min 时, 制备的 SiC 涂层晶体结构完整、致密。在该制备工艺条件下沉积的 SiC 涂层密度为 3.204 g/cm³, 显微硬度为 HV 4459.2, 弹性模量为 471 GPa, 涂层具有优异的光学加工性能, 光学加工后表面粗糙度为 0.429 nm, 能满足光学应用的要求。

关键词: 化学气相沉积; SiC 涂层; 制备工艺; 性能表征

中图分类号: TB323 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2005) 04-0003-04

Abstract: The effects of deposition temperatures and diluent gas flow rates on the microstructures and crystal structures of the chemical vapor deposited (CVD) SiC coatings were studied. The results showed that dense SiC coatings can be deposited at 1100 and Ar flow rates less than 400 mL/min. The as-deposited coatings density was 3.204 g/cm³, its micro-hardness and elastic modulus were HV 4459.2 and 471 GPa respectively. The CVD SiC coatings showed that superior polishability and its surface roughness was 0.429 nm after optically polishing.

Key words: chemical vapor deposition (CVD); SiC coating; process; characterization

SiC 陶瓷由于具有优良的力学性能、耐高温特性和半导体性能等, 因而在高温结构领域和电子领域得到了广泛的应用。近年来, 又在卫星反射镜上得到了开发和应用, SiC 及其复合材料显示出比玻璃和金属 Be 反射镜更多的优势^[1-3]。SiC 反射镜具有密度低、弹性模量高、导热系数高、热膨胀系数低、热稳定性好、减重效果好等优点, 致密的 SiC 陶瓷光散射小、在宽的电磁波范围内反射率高, 因此, SiC 及其复合材料是迄今为止最为理想的卫星反射镜材料。

对于普通烧结、反应烧结、热压 SiC 以及 C/SiC 复合材料反射镜坯体来说, 由于工艺本身的局限性, 材料密度不能达到理论的致密度, 都存在一定的气孔率, 远远达不到应用要求的光学加工表面粗糙度 1 nm 的要求。所以, 在 SiC 反射镜坯体上直接研磨抛光不能获得较高的光学精度。为了解决这一问题, 必须在坯体表面制备一层理论致密度的 SiC 涂层^[4,5]。

CVD 工艺能获得理论致密度的 SiC 涂层, 其抛光后表面粗糙度小于 0.3 nm, 能满足反射镜的光学应用要求, 是最常用的 SiC 及其复合材料反射镜表面致密

化方法。本工作以 CH₃SiCl₃ (MTS, 三氯甲基硅烷) 为先驱体原料, H₂ 为载气, Ar 为稀释气体, 在 1000~1300 下进行气相沉积 SiC 涂层; 考察沉积温度、稀释气体流量对 SiC 涂层沉积显微结构及晶体结构的影响, 确定较好的制备致密 SiC 表面涂层的工艺条件; 并对制备的致密 SiC 涂层的密度、力学性能及光学加工性能进行测试表征。

1 实验过程

1.1 工艺过程

用 CH₃SiCl₃ 为先驱体原料, H₂ 为载气, 通过鼓泡的方式将 MTS 带入反应室中, Ar 用作稀释及保护气体, 实验中沉积基体为先驱体浸渍-裂解 (PIP) 工艺制备的 SiC_p/SiC 陶瓷基复合材料。沉积温度为 1000~1300 , H₂ 流量为 100~500 mL/min, Ar 流量为 100~600 mL/min, 沉积时炉压控制在 3~5 kPa, 沉积时间为 10~50 h, 具体实验过程见参考文献 [6]。

1.2 分析及测试方法

采用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜观察沉积

涂层的微观形貌及结构。用 SIEMENS D500 型 X 射线衍射分析仪测定涂层的晶体结构。将 SiC 涂层从坯体表面剥落下来, 采用排液法测量其密度。采用纳米压入技术测量 CVD SiC 涂层的显微硬度、模量。在 Zygo 光干涉仪上测量 CVD SiC 涂层超光滑光学加工后的表面粗糙度, 以此表征涂层光学加工性能。

2 结果及讨论

2.1 沉积温度

温度是 CVD 法制备 SiC 涂层工艺中最重要的参数, 它对涂层的沉积速率、显微结构、晶体结构有很大影响^[7]。讨论温度影响时, 应将其他参数调整到尽可能一致, 或者在限定的范围内, 使其对沉积反应的影响远小于温度的影响, CVD SiC 涂层工艺参数如表 1 所示。

表 1 CVD SiC 涂层工艺参数

Table 1 Process parameters of CVD SiC coatings

No.	Deposition temperature /	H ₂ flow rate / (mL · min ⁻¹)	Ar flow rate / (mL · min ⁻¹)	Deposition pressure / kPa
1	1000	250 ~ 350	100 ~ 200	3 ~ 5
2	1100	250 ~ 350	100 ~ 200	3 ~ 5
3	1200	250 ~ 350	100 ~ 200	3 ~ 5
4	1300	250 ~ 350	100 ~ 200	3 ~ 5

图 1 为不同温度下 CVD SiC 涂层的表面形貌。由图可知, 沉积温度升高时, 晶粒或晶粒簇的半径明显增大, 从 1000 到 1100 的过程中, 涂层表面变得粗糙, 微晶单元的尺寸增大, 晶界变得模糊, 晶体趋向于一体化。沉积温度提高到 1200 时, 微晶粒成团结合在一起, 形成了局部结合致密, 但整体上的一致性、致密性减弱, 沉积的晶粒簇呈球形, 堆积不够紧密, 有较大的空隙出现。沉积温度增加到 1300 , SiC 涂层按某一方向的生长非常明显, 以某些晶粒为基础向某一方向延伸, 形成条状的排列, 这种情况下涂层的致密性差, 有较多的孔隙。

图 2 为不同温度下 CVD SiC 涂层的 XRD 谱图。可见: 沉积温度在 1000 时, 得到的涂层基本上全是 β -SiC, 但结晶不完全, 表现为衍射峰较离散; 晶体的生长方向除了占主导地位的 (111) 面外, 少部分还出现了 (220), (311) 两个面。沉积温度为 1100 时, 涂层全部都是 β -SiC, 在此温度下沉积的 SiC 涂层在 (111) 晶面上有很强的取向, 说明 SiC 的生长是沿着最密堆积的方向进行的。沉积温度在 1200 时, 涂层中除了 β -SiC 外, 还有少量 α -SiC, 晶面生长取向除了

主要的 (111) 外, 还有较大程度的 (220) 和 (311) 面的取向。沉积温度到了 1300 , 除 β -SiC 占主导地位外, α -SiC 的含量有所上升, (220), (311), (200), (222), (400) 等面取向的趋势也有所上升, (111) 面的优先生长趋势取向便随之下降。

综上所述, 温度对 CVD SiC 的结构影响具有根本的意义, 无论从微观形貌还是从晶体形态方面分析, 均表明在较低温度 (1000 ~ 1300) 下沉积的产物主

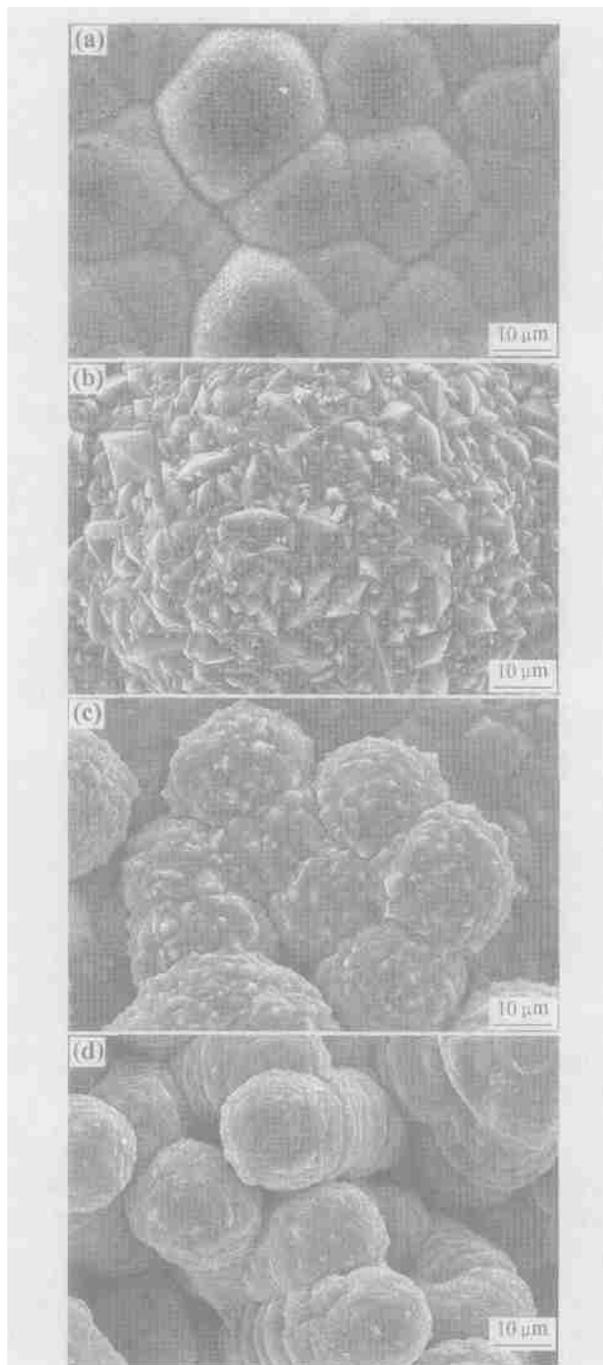


图 1 不同温度下 CVD SiC 涂层表面形貌
Fig. 1 Photographs of CVD SiC coatings at different temperatures
(a) 1000 ; (b) 1100 ; (c) 1200 ; (d) 1300

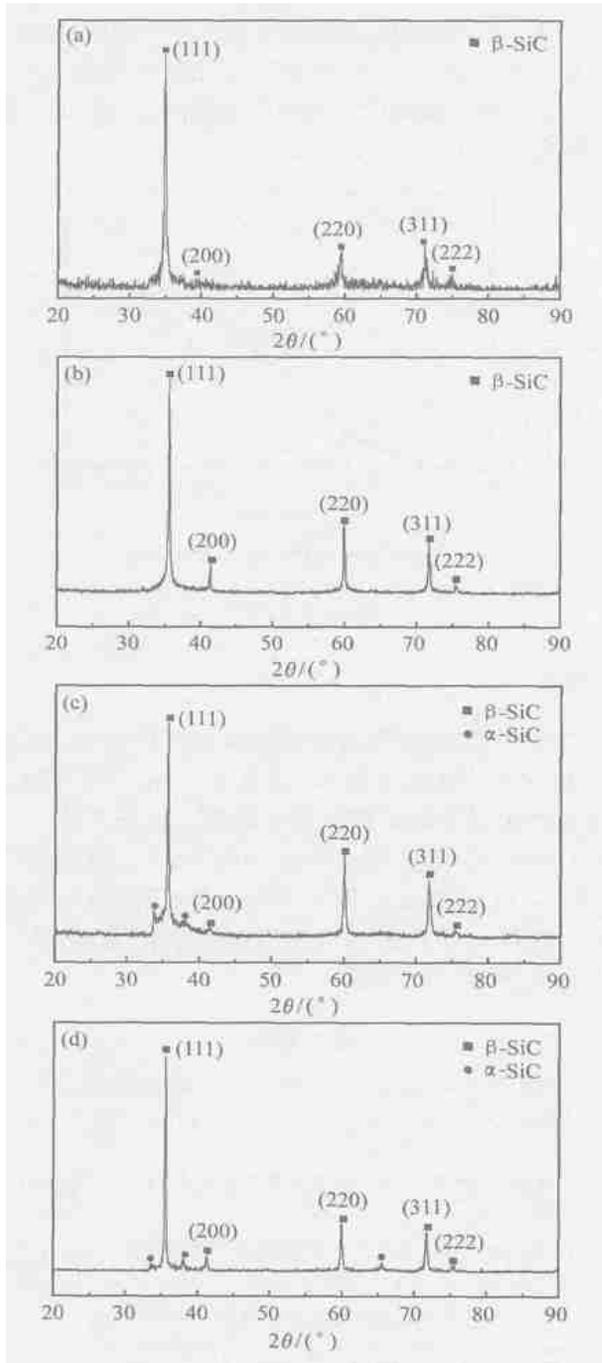


图2 不同温度下 CVD SiC 涂层 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of CVD SiC coatings at different temperatures

(a) 1000 ; (b) 1100 ; (c) 1200 ; (d) 1300

要为 β 相的 SiC。随着温度在这个范围内由低到高变化, β 相的晶粒聚集状态有所变化, 在 1100 附近是最密堆积, 能形成致密的 SiC 涂层; 当温度升高到 1200 以上时, 生长的 SiC 晶体形态发生改变, 有 α 相 SiC 出现, α -SiC 究竟是沉积形成的, 还是先沉积成 β 相而后转化而来的, 有待进一步研究。所以, 制备致密 SiC 表面涂层材料的温度在 1100 较好。

2.2 稀释气体流量

以 Ar 为稀释气体, 通入不同流量的 Ar, 保持其他工艺条件不变, 制备 CVD SiC 涂层的工艺条件如下: 温度为 1100, 载气 (H_2) 为 300 mL/min, 稀释气体 Ar 分别为 120, 200, 400, 600 mL/min。

图 3 为不同的稀释气体流量制备 CVD SiC 涂层的 XRD 图谱, 从晶体结构上说明了 Ar 流量对 SiC 涂层晶体结构的影响。从图 3a-c 可以看到 β -SiC (111) 晶面具有很强的取向, 表明 Ar 的小流量有利于形成 β -SiC 的密堆积结构; 当流量增大到 600 mL/min 时已经不存在择优取向了。另外, β -SiC 是沉积产物的主要物相, 随着 Ar 流量的增大, 成核机制发生变化, 以 200 mL/min 为转折点, 逐渐出现了 α 相, 其衍射峰的强度随着 Ar 流量增大而增大。所以要制备结晶完整、取向明显的 β -SiC 多晶涂层, 应以小流量的 Ar 作为稀释气体, 通过适当控制流量, 可制备致密的 SiC 涂层。

2.3 CVD SiC 致密表面涂层制备工艺及性能表征

从上述分析可知, 沉积温度为 1100, 稀释气体 Ar 流量 < 400 mL/min 时, 制备的 SiC 涂层晶体结构完整、致密。所以, 实验选取该工艺参数用来制备 CVD SiC 表面致密涂层, 并对该条件下制备的涂层的密度、显微硬度、模量、超光滑光学加工性能进行表征, 通过性能表征可反过来优化工艺参数。

利用排液法得到涂层的密度: $\rho = 3.204 \text{ g/cm}^3$, 这样, 根据 β -SiC 的理论密度 $\rho = 3.21 \text{ g/cm}^3$ 可得出涂层的闭孔气孔率为: $(\rho - \rho) / \rho = 0.187\%$ 。由此可见, CVD 工艺制备的 SiC 涂层与理论密度非常接近, 可以看作是致密的涂层, 因此, 通过光学加工可获得很高的加工精度。

CVD SiC 用作反射镜表面涂层要求其具有较高的硬度及弹性模量, 这样才能保证光学加工后反射镜具有较小的表面粗糙度以及良好的面形精度。由于涂层材料具有不同于块状材料的晶体结构和特性, 而且存在涂层、界面和基体材料三者之间的相互作用, 这给其力学性能表征带来了很大的困难, 传统的测量块状材料硬度及模量的方法如拉伸、冲击等实验由于载荷都较大不适用于涂层材料, 而且, 由于 SiC 涂层硬度非常高, 通过加载砝码方式的普通显微硬度仪很难测量出其真实硬度。目前, 关于 CVD SiC 涂层显微硬度及弹性模量的表征的报道较少, 本工作采用纳米压入技术对 CVD SiC 涂层硬度及弹性模量进行表征, 纳米压入技术的特点是其精度和分辨率很高 (载荷分辨率可达 10 nN, 位移分辨率达 0.1 nm), 其加载方式是磁感应线圈或压电系统, 所以可以采用很小的载荷, 这样不会因为涂层和基体的相互作用而影响到涂层硬度表征上的很大偏差。纳米压入技术的基本原理及

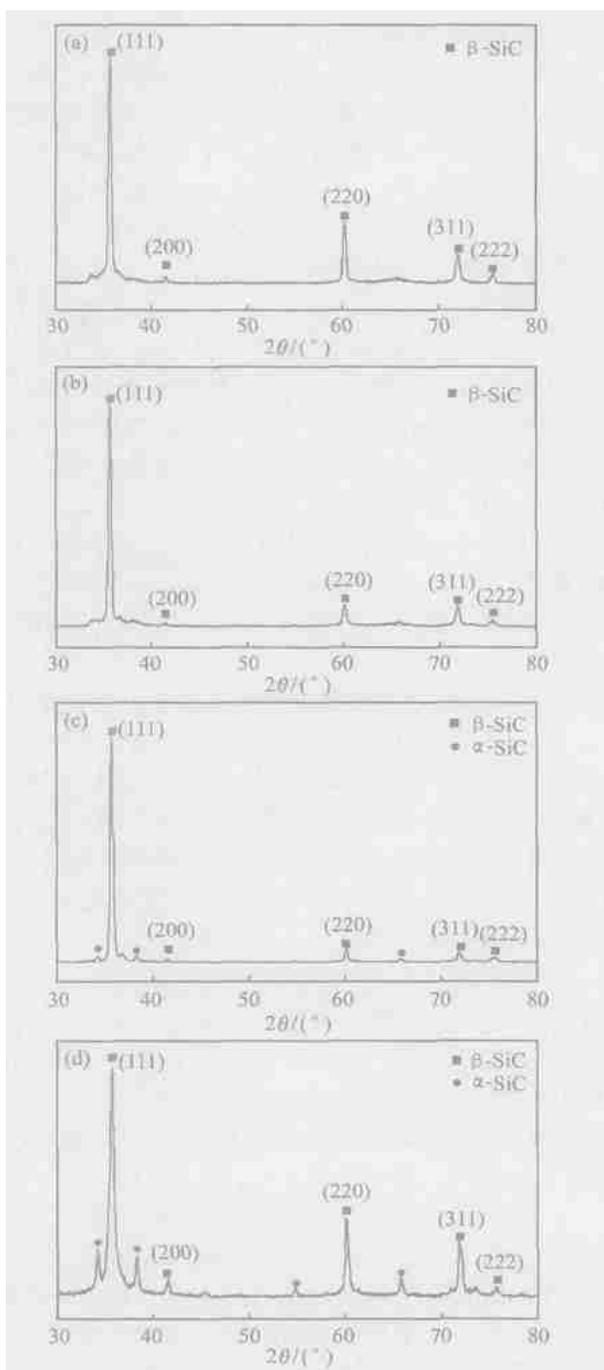


图3 不同稀释气体流量制备 CVD SiC 涂层的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of CVD SiC coatings at different Ar flow rates (a) 120mL/min; (b) 200mL/min; (c) 400mL/min; (d) 600mL/min

CVD SiC 涂层超光滑光学加工后表面粗糙度 $R_a = 0.429\text{nm}$, 由此可知, 在该工艺条件下制备的 CVD SiC 涂层具有非常高的致密度, 能满足光学加工及应用的要求。

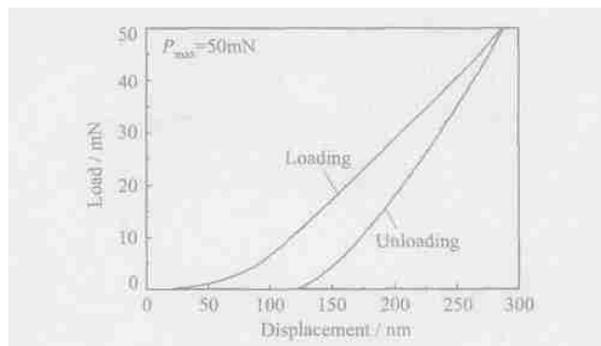


图4 纳米压入过程的载荷-位移曲线

Fig. 4 Curves of load vs nano-indentation depth

3 结论

CVD 工艺能获得理论致密度的 SiC 涂层。沉积温度为 1100 , 稀释气体 Ar 流量 $< 400\text{mL}/\text{min}$ 时, 制备的 SiC 涂层晶体结构完整、致密。在该制备工艺条件下 CVD SiC 涂层密度为 $3.204\text{g}/\text{cm}^3$, 显微硬度为 HV4459.2, 弹性模量为 471GPa, 涂层具有优异的光学加工性能, 超光滑加工后表面粗糙度为 0.429nm , 能满足光学应用的要求。

参考文献

- [1] KISHNER S J. Large stable mirrors: a comparison of glass, beryllium and silicon carbide [J]. Proc SPIE, 1990, 1335: 127-139.
- [2] 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.
- [3] 范锦, 张忠玉, 牛海燕. 碳化硅光学镜面加工 [J]. 硅酸盐学报, 2003, 31 (11): 1096-1110.
- [4] JOHNSON S. SiC coatings on RB SiC mirrors for ultra-smooth surface [J]. Proc SPIE, 1993, 2018: 237-247.
- [5] MULLER C, PAPPENBURG U. C/SiC high precision lightweight components for optomechanical applications [J]. Proc SPIE, 2001, 4198: 249-259.
- [6] 刘荣军, 周新贵, 张长瑞, 等. 化学气相沉积工艺制备 SiC 涂层 [J]. 宇航材料工艺, 2002, 32 (5): 42-44.
- [7] CHOU B J, KIM D Y. Growth of silicon carbide by chemical vapor deposition [J]. Journal of Materials Science Letters, 1991, 10: 860-862.
- [8] 李河清, 蔡玉荀, 陈秋龙. 纳米压入技术表征薄膜 (涂层) 的力学性能 [J]. 材料热处理学报, 2001, 22 (4): 52-55.

收稿日期: 2004-01-05; 修订日期: 2004-12-25

作者简介: 刘荣军 (1978-), 男, 博士研究生, 现从事 SiC 陶瓷基复合材料的研究, 联系地址: 长沙市国防科技大学航天与材料工程学院国防科技重点实验室 (410073)。