

BCl₃-NH₃-H₂-N₂ 前驱体化学气相沉积法制备氮化硼涂层

王梦千, 贾林涛, 李爱军, 彭雨晴, 张方舟

(上海大学 材料科学与工程学院, 复合材料研究中心, 上海 200444)

摘 要: 以 BCl₃-NH₃-H₂-N₂ 为前驱体系统, 在垂直放置的热壁反应器中利用化学气相沉积工艺制备氮化硼(BN)涂层, 分析了工艺参数对沉积速率的影响, 通过扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)和 X 射线衍射技术(XRD)分析了碳化硅纤维表面 BN 涂层的形貌和微观结构, 提出了 BN 沉积过程中主要的气相和表面反应, 以及关键气相组分。研究结果显示: 在 600~850℃ 的范围内, 随着沉积温度的升高, BN 沉积速率逐渐加快, 同一温度下, 沉积区域内 BN 沉积速率沿气流方向逐渐减缓, 表明气相组分在气流方向逐渐消耗; 随着系统压力的提高, BN 沉积速率先加快后减缓, 表明沉积过程由表面反应控制转变为质量传输控制; 随滞留时间延长, 距气体入口 1~3 cm 处, BN 的沉积速率逐渐增大, 而距气体入口 4~5 cm 处, 沉积速率先增大后逐渐变小。SEM 照片显示碳化硅纤维表面 BN 涂层光滑致密, XPS 结果表明主要成分为 BN 及氧化产物 B₂O₃, XRD 图谱表明热处理前 BN 为无定形态, 1200℃ 热处理后 BN 的结晶度提高, 并向六方形态转变。BN 的沉积是由 BCl₃ 和 NH₃ 反应所生成的中间气相组分 Cl₂BNH₂、ClB(NH₂)₂ 和 B(NH₂)₃ 来实现的。

关 键 词: 化学气相沉积; 氮化硼; 沉积速率; 微观结构; 沉积过程

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation of Boron Nitride Coating from BCl₃-NH₃-H₂-N₂ Precursor by Chemical Vapor Deposition

WANG Meng-Qian, JIA Lin-Tao, LI Ai-Jun, PENG Yu-Qing, ZHANG Fang-Zhou

(Research Center for Composite Materials, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Boron nitride (BN) coatings were prepared using BCl₃-NH₃-H₂-N₂ precursor system by chemical vapor deposition process in a vertically-placed hot wall reactor. The effect of processing parameters on the deposition rates was analyzed. The morphology and microstructure of the BN coating on the surface of the silicon carbide fiber were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray diffraction (XRD). The dominant gas-surface reactions and crucial gas-phase components during BN deposition process were established. The results show that the deposition rates of BN increase gradually with the elevating deposition temperature from 600℃ to 850℃. And at a defined temperature, the deposition rates of BN gradually decrease along the gases flow direction in the deposition area, indicating that the gas-phase components are gradually consumed along the gases flow direction. The deposition rates of BN increase firstly and then decrease with the increase of system pressures, which suggests that the deposition process change from surface reactions control to mass transfer control. The BN deposition rates increase at 1–3 cm away from gases inlet, but decrease after increase firstly at 4–5 cm away from

收稿日期: 2018-01-12; 收到修改稿日期: 2018-04-26

基金项目: 国家自然科学基金(21676163, 51602189); 航空科学基金(2016ZFS6001)

National Natural Science Foundation of China (21676163, 51602189); Aeronautical Science Foundation of China (2016ZFS6001)

作者简介: 王梦千(1993-), 女, 博士研究生. E-mail: luckyqian@shu.edu.cn

通讯作者: 彭雨晴, 助理研究员. E-mail: yuqing14@shu.edu.cn

gases inlet as the residence time getting longer. SEM results show that BN coating on the surface of silicon carbide fiber is relatively smooth and dense. The chemical compositions of coating determined by XPS are BN and B_2O_3 . XRD results indicate that the deposited BN at 650°C is amorphous. After heat-treatment at 1200°C for 2 h, it transformed into the hexagonal BN(h-BN). The deposition of BN is achieved by the intermediate gas-phase species composed of Cl_2BNH_2 , $ClB(NH_2)_2$ and $B(NH_2)_3$ which were generated by the reaction of BCl_3 and NH_3 .

Key words: chemical vapor deposition; boron nitride; deposition rate; microstructures; deposition process

在元素周期表中, 硼和氮是碳的邻近元素, 它们结合后成为 C-C 的等电子体, 可以杂化成为四种晶体结构^[1], 硼、氮原子以 sp^2 键键合可形成六方氮化硼(h-BN)和菱方氮化硼(r-BN); 以 sp^3 键键合可形成立方氮化硼(c-BN)和纤锌矿结构氮化硼(w-BN); 还可以无定形结构存在, 形成乱层氮化硼(t-BN)。c-BN 的硬度仅次于金刚石, 但比金刚石具有更高的热稳定性和化学稳定性, 可以作为各种机械部件的耐磨涂层^[2]。h-BN 由 Pease^[3]最早提出, 其层状结构和性能与石墨极为相似, 且自身洁白, 所以俗称白石墨, 适合作为复合材料的界面相, 而且 h-BN 因其优异的热稳定性和介电性能等, 已成为综合性能比较理想的透波材料, 越来越广泛地应用于天线窗和天线罩等航天部件^[4]。t-BN 经高温热处理, 可以逐渐向 h-BN 转化。

BN 具有低密度、较高的热稳定性、化学稳定性和电绝缘性^[5], 在化工行业及集成电路等方面得到了广泛应用。另外, BN 在 800°C 以上才开始氧化, 且氧化产物 B_2O_3 加热至 600°C 时, 可变成黏性很大的液体, 具有自愈合的作用。而且 BN 具有与热解炭相似的层状晶体结构^[6], 在陶瓷基复合材料中可成为比热解炭更理想的界面相材料, 通过裂纹偏转、小裂纹自愈合等机制对陶瓷基复合材料起到增韧补强的作用。

目前 BN 界面相大多通过纤维涂层利用化学气相沉积法、先驱体裂解转化法、浸渍-涂覆法和碳热还原法制备^[7-8]。先驱体裂解转化法的工艺简单、设备要求低, 但先驱体转化率较低, 一般需要多次涂覆和裂解, 且裂解过程中产生的气体会造成涂层开裂或形成内部气泡; 浸渍-涂覆法工艺操作简单, 副产物无毒无害, 但制备的涂层有不均匀、结晶度低和稳定度较差等缺点; 碳热还原法制备涂层时, 纤维强度在高温作用下会受到损伤; 化学气相沉积法可通过控制沉积温度、压力和先驱体组成等, 在纤维表面形成不同光滑度及取向性的涂层^[9], 是比较常见的 BN 制备工艺。

本研究以 $BCl_3-NH_3-H_2-N_2$ 为前驱体系统, 利用

化学气相沉积工艺在多孔陶瓷片和碳化硅纤维表面制备氮化硼涂层, 分析工艺条件对 BN 沉积过程的影响, 为后续 BN 化学气相沉积过程控制提供理论基础。

1 实验方法

1.1 实验原料

反应器采用上海钜晶精密仪器制造有限公司生产的 CVD-1400 型化学气相沉积炉。多孔陶瓷片的主要成分为堇青石, 直径为 60 mm, 比表面积为 3.2 mm^{-1} , 使用之前先沉积 15 h 热解炭, 使多孔陶瓷表面光滑平整。碳化硅纤维为日本宇部兴产公司生产的 Tyranno ZMI 纤维。 BCl_3 、 NH_3 、 H_2 和 N_2 均为上海尤嘉利液氮有限公司提供, 纯度均为 99.99%。

1.2 试样制备

在沉积温度 $600\sim 850^\circ\text{C}$, 系统压力 3~12 kPa, 滞留时间为 0.5~3 s 条件下, 以摩尔比为 1:3:1:6 的 $BCl_3-NH_3-H_2-N_2$ 混合气体为前驱体系统, 在多孔陶瓷片和碳化硅纤维的表面制备 BN 涂层。各个沉积工艺参数的耦合关系由公式(1)表达。

$$\tau = \frac{V_R}{Q} \cdot \frac{T_0}{T} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (1)$$

其中, τ 为气体从反应器入口到出口之间的停留时间, 称为滞留时间, V_R 为沉积区域的自由体积, Q 为标准状态下反应气体的流量, T 为沉积温度, p 为系统压力, T_0 为 298.15 K, p_0 为 100 kPa。当沉积温度或压力不同时, 通过改变气体流量 Q 来维持滞留时间的一致性。滞留时间越长, 气体总流量越小, 受实验设备中流量计的局限性, 过小的气体流量将无法控制, 为了使反应气体流量可控, 因此在研究滞留时间对 BN 沉积速率的影响时, 前驱体系统中去除了作为稀释气体且不参与反应的 N_2 。测定多孔陶瓷片距反应器入口处 1~5 cm 处的 BN 沉积速率, 作为 BN 沿气流方向的沿程沉积速率。

1.3 测试方法

利用 ME104 型电子天平, 采用称重法计算 BN

在多孔陶瓷表面沿气流方向的沉积速率; 采用 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜观察碳化硅纤维表面 BN 涂层的微观形貌; 采用 18 kW D/MAX200V+PC 型 X 射线衍射仪分析热处理前后 BN 涂层的晶体结构; 采用 ESCALAB 20X 型 X 射线光电谱仪分析 BN 涂层的化学组成。

2 结果与讨论

2.1 BN 的沉积速率

2.1.1 不同温度下 BN 的沉积速率

图 1 是在压力为 7 kPa, 滞留时间为 0.5 s, $\text{BCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{-N}_2$ 摩尔比为 1:3:1:6, 不同沉积温度下 BN 的沿程沉积速率曲线。从图中可见, 在 600~850℃ 的范围内, 随着温度升高, BN 的表面沉积速率逐渐加快。温度对于 BN 化学气相沉积速率的影响主要有两个方面: 一是沉积温度在一定范围内升高会加快气相反应, 从而加快 BN 的沉积速率, 这是温度的正效应, 沉积过程受表面反应控制; 二是温度过高将加剧活性中间产物在气相中形核, 活性物质扩散到沉积基底表面之前就被大量消耗, 使气相中活性物质的浓度减小, 导致沉积速率降低, 沉积过程主要受传质(质量传输)控制^[10]。当沉积温度超过 1100℃ 时, 气相反应足够快, 以至于 BN 可以在气相中形核, 造成表面沉积速率下降, 此时沉积过程受传质控制^[11]。本实验温度范围较小, 没有出现传质控制的现象, 沉积过程主要受表面反应控制。

当沉积温度为 600℃ 时, 逐渐远离气体入口, 沉积速率先增后减, 这是由于 600℃ 沉积温度提供给气相的热激活能不足, 气相反应到达沉积腔后才会被逐渐激活, 气相组分逐渐积累, 反应速率逐渐加快。完全激活后, 气相组分消耗速度提高, 沉积速率也随之下降。沉积温度在 600℃ 以上时, 沿程沉积速率逐渐下降, 这是由于在沉积温度相对高的情况下, 气体在进入沉积区域时已被完全热激活, 气相反应充分, 在入口处利于沉积的中间组分浓度最高, 入口处沉积速率也最大。随着沉积的进行, 中间组分的生成速度滞后于其消耗速度, 整体浓度下降, 沉积速率也沿程降低。但沉积温度越高, 气相形核变得越严重, 在基底表面会形成白色的烟灰, 沉积产物疏松, 不利于形成致密光滑的涂层^[12-13]。通过 BN 涂层的傅里叶变换红外(FT-IR)谱图(图 2)来看, 600℃ 下沉积得到的涂层中除了有 B-N 键和 B-N-B 键, 还存在 N-H(胺)键和 NH_2 (伯酰胺)键, 说明在此温度下 BCl_3 和 NH_3 的气相反应不充分, 可能有一些中间组分裂解不充分。但沉积温度越高, 气相形核

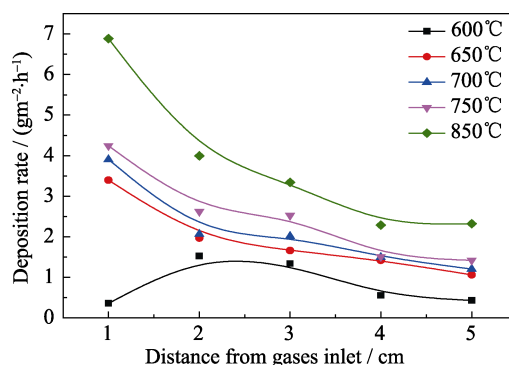


图 1 不同沉积温度下 BN 的沿程沉积速率

Fig. 1 Deposition rates of BN along gas flow direction deposited at various temperatures

(7 kPa, 0.5 s, $n_{\text{BCl}_3} : n_{\text{NH}_3} : n_{\text{H}_2} : n_{\text{N}_2} = 1 : 3 : 1 : 6$)

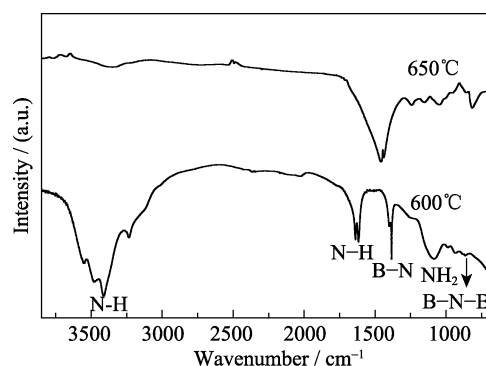


图 2 600 和 650℃ 下沉积得到的 BN 涂层的傅里叶变换红外图谱

Fig. 2 Fourier transform infrared spectra of BN deposited at 600℃ and 650℃

(7 kPa, 0.5 s, $n_{\text{BCl}_3} : n_{\text{NH}_3} : n_{\text{H}_2} : n_{\text{N}_2} = 1 : 3 : 1 : 6$)

会越严重, 因此后续选择沉积温度为 650℃, 涂层中不含有 N-H 键和 NH_2 键, 既可以使气相裂解充分, 又可以保证低程度的气相形核。

2.1.2 不同压力下 BN 的沉积速率

图 3 是在沉积温度为 650℃, 滞留时间为 0.5 s, $\text{BCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{-N}_2$ 摩尔比为 1:3:1:6, 不同压力下, BN 的沿程沉积速率。可以看出, 改变沉积压力 p 时, 沿程沉积速率都会出现一个峰值, 随着 p 的增大, 沉积速率先增后减。沉积压力对于沉积过程的影响主要是通过影响活性物质在表面的吸附来实现的。提高压力相当于增大反应物的浓度, 在一定范围内, 压力升高可以加快气相反应, 从而促进气相组分向沉积表面的扩散过程及表面反应, 沉积速率随之加快, 整个沉积过程受到表面反应控制(Region 1), 此阶段沉积过程表现出活性位吸附-生长模式。根据 Langmuir 等温吸附原理, 压力升高, 沉积基片表面吸附的活性物质越多, 沉积速率就越快; 当基片表面的活性位被吸附饱和后, 气体分子的吸附与脱附达到平衡, 此时沉积速率达到最大值。当压力继续

增大, 气相反应加剧, 气相形核随之加剧, 气相组分向沉积表面的扩散速度落后于表面反应的速度, 也就是没有足够的气相组分参与表面反应, 沉积速率便会下降^[14-15], 此时沉积过程受气相组分的质量传输控制(Region 2)。

2.1.3 不同滞留时间下 BN 的沉积速率

图 4 是在沉积温度为 650℃, 压力为 10 kPa, $\text{BCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2$ 摩尔比为 1:3:1, 不同滞留时间下, BN 的沿程沉积速率。对于距气体入口 1~3 cm 处, 滞留时间越长, 反应时间越长, 中间组分充足, 沉积速率变大; 但距离气体入口处越远, 沉积速率加快的趋势减缓, 因为其他中间组分生成的速度滞后于最优中间组分消耗的速度; 而距气体入口 4~5 cm 处, 随着滞留时间延长, 气相组分先不断积累后逐渐消耗, 因而沉积速率先增大后逐渐变小; 不论距气体入口处近或远, 滞留时间为 3 和 4 s 时沉积速率无明显的变化, 可能是由于气相反应和气相组分在 3 s 的滞留时间内便已达到稳定, 气相组分的浓度也维持平衡。滞留时间越短, 反应越不充分, 气体出口附近的副产物 NH_4Cl 越多。

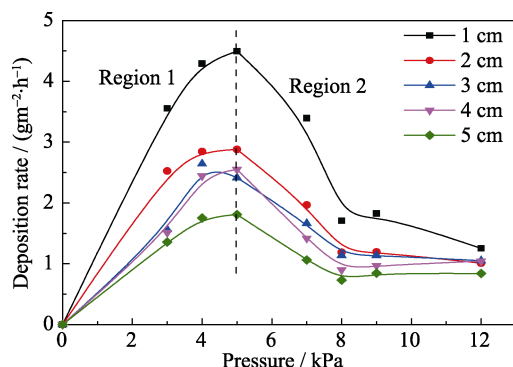


图 3 不同压力下 BN 的沿程沉积速率

Fig. 3 Deposition rates of BN along gas flow direction deposited at various pressures

(650℃, 0.5 s, $n_{\text{BCl}_3} : n_{\text{NH}_3} : n_{\text{H}_2} : n_{\text{N}_2} = 1 : 3 : 1 : 6$)

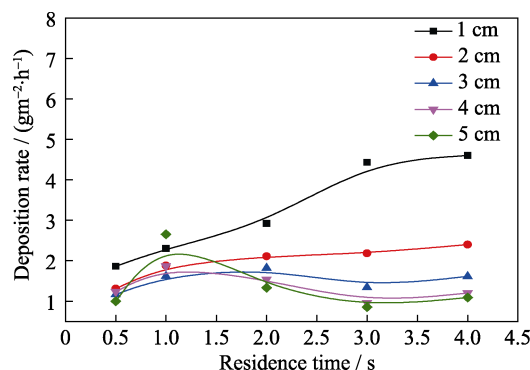


图 4 BN 的沿程沉积速率随滞留时间的变化

Fig. 4 Deposition rates of BN along gas flow direction at various residence times

(650℃, 10 kPa, $n_{\text{BCl}_3} : n_{\text{NH}_3} : n_{\text{H}_2} = 1 : 3 : 1$)

2.2 SiC 纤维表面 BN 涂层的微观结构

图 5 是不同放大倍数下 SiC 纤维表面 BN 涂层的 SEM 照片, 可以看出, BN 可以在 SiC 纤维表面形成较为光滑的涂层, 个别位置会生成大晶粒。图 6 是 BN 涂层的 X 射线光电子能谱(XPS), 可以看出, BN 涂层主要是由 B、N、O 三种元素组成, 谱图中的 C 元素属于测试过程中无法排除的污染元素。B1s 图中 190.8 eV 左右和 N1s 图中 398 eV 左右均为 BN 的特征峰^[16], 192.5 eV 处的峰为 BN 和 B_2O_3 两者混合后形成的 BN_xO_y 特征峰^[17], 此峰表明产物中有部分氧化产物 B_2O_3 。低温下化学气相沉积得到的 BN 通常为无定形态, 要获得结晶度较高的 BN, 还需要再进行高温热处理。图 7 是 650℃沉积得到的 BN 在 1200℃热处理 2 h 前后的 XRD 图谱, 热处理之前, 只在 $2\theta=26^\circ$ 有一个宽峰, 表明 BN 呈无定形态; 热处理之后, $2\theta=26^\circ$ 处六方 BN 的(002)面衍射峰变得尖锐, 且在 $2\theta=42^\circ$ 、 44° 、 50° 、 55° 分别出现了(100)、(101)、(102)、(004)面的衍射峰, 但从这些峰的尖锐程度来看, 1200℃热处理 2 h 后 BN 的结晶化程度还不完全, 这是由于热处理温度没有足够高, 处理时间不够长。若要得到完全结晶化的 h-BN, 热处理温度应在 1500~1800℃^[18], 而且氧化产物 B_2O_3 的存在更有利于结晶化的完成^[19-20]。

2.3 BN 化学气相沉积过程

根据 Allendorf 等^[21-22]报道, BN 的化学气相沉积过程主要包括反应气体的均相反应和中间组分的表面反应。对于气相反应, BCl_3 和 NH_3 作为路易斯酸碱对, 两者一经接触便可剧烈反应生成中间产物 $\text{Cl}_3\text{B} : \text{NH}_3$, 但这种中间产物十分不稳定, 一生成便

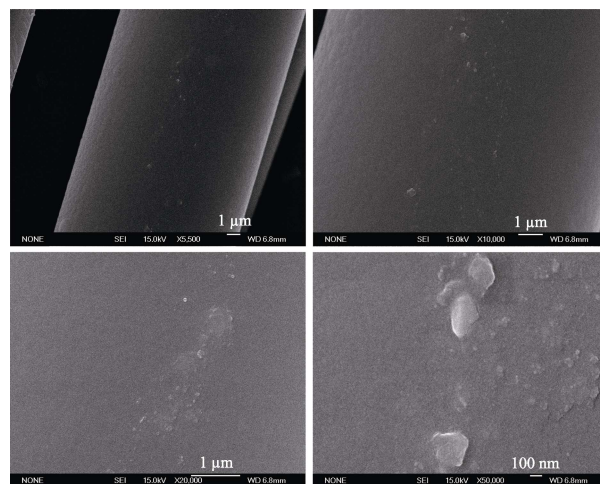


图 5 在 650℃、7 kPa、0.5 s、 $n_{\text{BCl}_3} : n_{\text{NH}_3} : n_{\text{H}_2} : n_{\text{N}_2} = 1 : 3 : 1 : 6$ 条件下, SiC 纤维表面沉积 BN 涂层不同放大倍数的 SEM 照片
Fig. 5 Different magnification SEM images of BN coatings deposited on SiC fibers surface at 650℃, 7 kPa and 0.5 s, while $n_{\text{BCl}_3} : n_{\text{NH}_3} : n_{\text{H}_2} : n_{\text{N}_2} = 1 : 3 : 1 : 6$

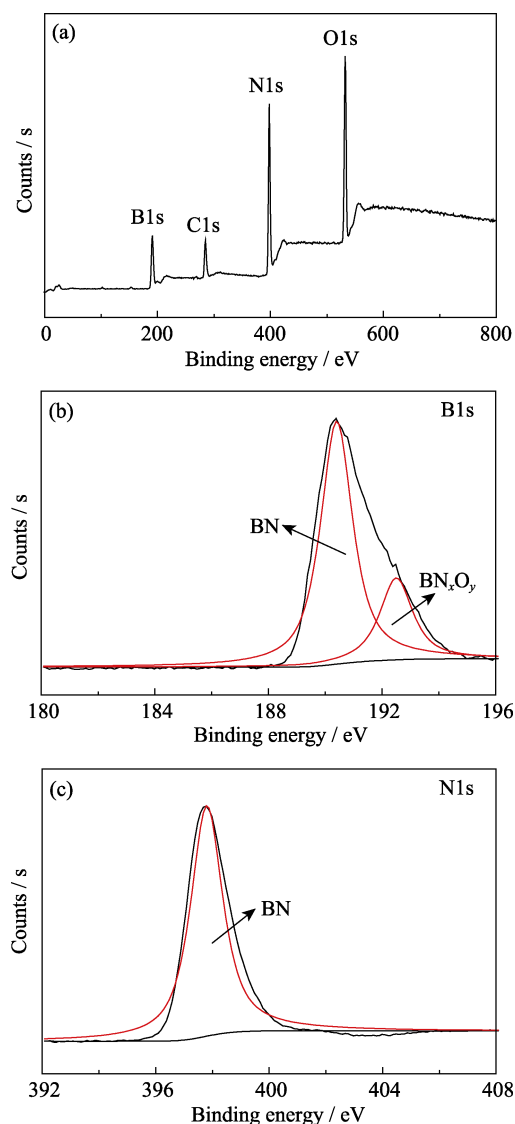


图 6 在 650°C 、7 kPa、0.5 s、 $n_{\text{BCl}_3} : n_{\text{NH}_3} : n_{\text{H}_2} : n_{\text{N}_2} = 1 : 3 : 1 : 6$ 条件下, 沉积 BN 涂层的 XPS 图谱

Fig. 6 XPS spectra of BN coatings deposited at 650°C , 7 kPa and 0.5 s, while $n_{\text{BCl}_3} : n_{\text{NH}_3} : n_{\text{H}_2} : n_{\text{N}_2} = 1 : 3 : 1 : 6$

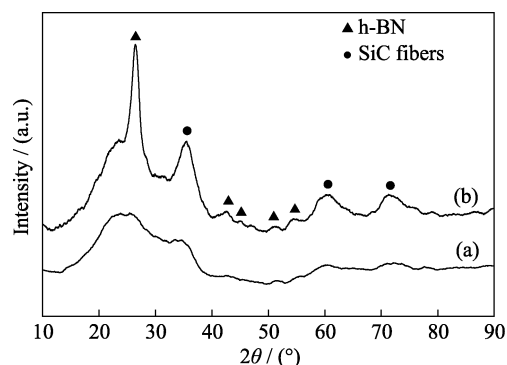


图 7 在 650°C 、7 kPa、0.5 s、 $n_{\text{BCl}_3} : n_{\text{NH}_3} : n_{\text{H}_2} : n_{\text{N}_2} = 1 : 3 : 1 : 6$ 条件下, SiC 纤维表面沉积 BN 涂层的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of BN coatings deposited on SiC fibers surface at 650°C , 7 kPa and 0.5 s, while $n_{\text{BCl}_3} : n_{\text{NH}_3} : n_{\text{H}_2} : n_{\text{N}_2} = 1 : 3 : 1 : 6$ (a) Deposited at 650°C ; (b) Deposited at 650°C and then heat-treated at 1200°C

可脱除 HCl 生成 Cl_2BNH_2 , 因此, 在化学气相沉积常用的温度范围内无法检测到 $\text{Cl}_3\text{B} : \text{NH}_3$ 的存在。中间产物 Cl_2BNH_2 可以脱除 HCl 生成 ClBNH , 或者继续与 NH_3 反应生成 $\text{ClB}(\text{NH}_2)_2$ 和 $\text{B}(\text{NH}_2)_3$ 。中间产物 Cl_2BNH_2 、 ClBNH 、 $\text{ClB}(\text{NH}_2)_2$ 和 $\text{B}(\text{NH}_2)_3$ 是 BN 沉积过程最主要的气相组分, 根据其生成活化能的大小, 中间产物沉积为 BN 的可能性依次为 Cl_2BNH_2 、 $\text{ClB}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{B}(\text{NH}_2)_3$ 和 ClBNH 。除此之外, 气相反应还包括 BCl_3 和 NH_3 的自分解反应, 但由于反应活化能(B-Cl 键和 N-H 键的断裂能分别为 494 和 456 kJ/mol)较高, 在 BN 沉积温度范围内可忽略不计。 H_2 在 BN 沉积过程中可认为不参与气相反应。对于表面反应, 中间气相产物 Cl_2BNH_2 、 $\text{ClB}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{B}(\text{NH}_2)_3$ 和 ClBNH 可在沉积基底的表面发生吸附、分解, 在固体表面生成 BN 后, 其余气相分子又发生解吸附返回气相。除此之外, BCl_3 或 NH_3 也可直接先吸附在基底表面, 再与第二者在表面发生反应生成 BN, 至于 BCl_3 和 NH_3 是哪一个先发生表面吸附, 取决于实际的沉积条件。BN 化学气相沉积过程的气相和表面反应相互作用示意图见图 8, 其中 k 为反应速率常数。相关气相组分的瞬时浓度(c_i)及浓度变化(dc_i/dt)见表 1。

根据相关文献[21-22]提供的热力学数据(表 2), 利用 COMSOL 软件的 Reaction Engineering 模块对 BN 沉积过程中重要的四个气相反应(2~5)进行气相组分的浓度变化模拟, 并与不同条件下的沉积速率结果进行对比分析。



图 9 和图 10 为气相组分的浓度随滞留时间的变化图, 距气体入口处的沿程距离越长, 气体的停留时间越长, 如图 9 中, 滞留时间达到 0.5 s 时, 气体已经从入口到达沿程距离 5 cm 处。从图 9 和图 10 的

表 1 相关气相组分的化学反应项

Table 1 Reaction terms of related gaseous species		
Species	c_i	dc_i/dt
BCl_3	c_1	$c_1 \times (-k_1 - k_{\text{I}})$
NH_3	c_2	$c_2 \times (-k_1 - k_{\text{I}})$
Cl_2BNH_2	c_3	$c_1 \times k_1 - c_3 \times (k_2 + k_4 + k_{\text{II}})$
ClBNH	c_4	$c_3 \times k_4 - c_4 \times k_{\text{III}}$
$\text{ClB}(\text{NH}_2)_2$	c_5	$c_3 \times k_2 - c_5 \times (k_3 + k_{\text{IV}})$
$\text{B}(\text{NH}_2)_3$	c_6	$c_5 \times k_3 - c_6 \times k_{\text{V}}$
HCl	c_7	$c_1 \times k_1 + c_3 \times (k_2 + k_4 + k_{\text{II}}) + c_4 \times k_{\text{III}} + c_5 \times k_{\text{IV}} + c_6 \times k_{\text{V}}$

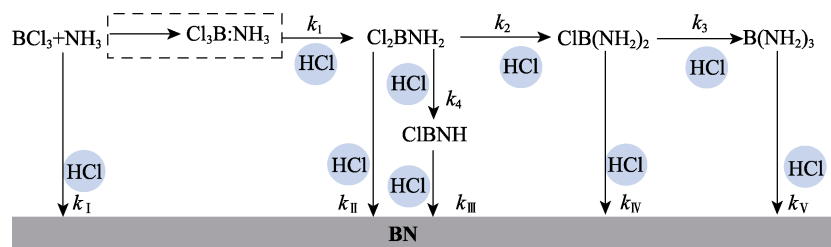


图 8 BN 化学气相沉积过程示意图

Fig. 8 Schematic of chemical vapor deposition process for BN

表 2 气相反应的热力学数据

Table 2 Thermodynamic data for gaseous reactions

Reactions	Pre-exponential factor, $A/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	Apparent activation energy, $E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
1	4.21×10^{11}	34.95
2	3.88×10^{11}	77.44
3	1.66×10^{11}	83.30
4	3.89×10^{14}	330.68

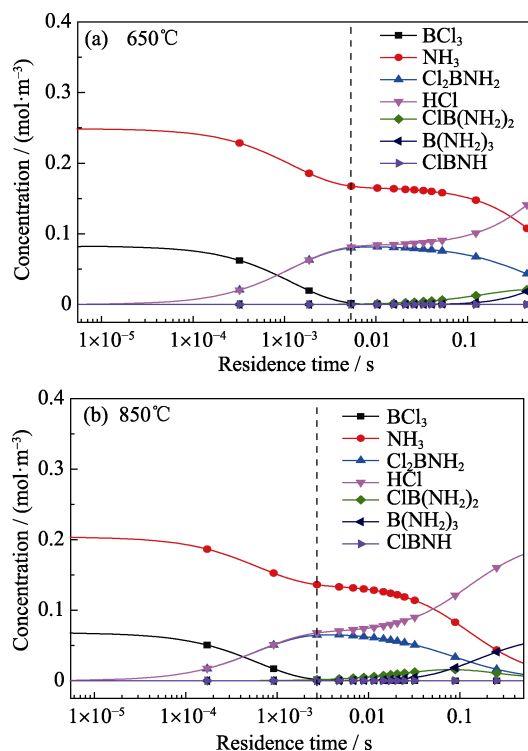


图 9 在 650℃ (a) 和 850℃ (b) 温度下 BN 沉积过程的气相浓度变化

Fig. 9 Gas-phase concentrations changes during deposition process of BN at 650℃ (a) and 850℃ (b)

(7 kPa, 0.5 s, $n_{\text{BCl}_3} : n_{\text{NH}_3} : n_{\text{H}_2} : n_{\text{N}_2} = 1 : 3 : 1 : 6$)

结果来看, BN 沉积过程中最主要的气相组分为未反应的 NH_3 、 Cl_2BNH_2 、 $\text{ClB}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{B}(\text{NH}_2)_3$ 、 ClBNH 和 HCl , 可以发生表面反应沉积为 BN 的组分主要是 Cl_2BNH_2 、 $\text{ClB}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{B}(\text{NH}_2)_3$, 在本实验条件下, ClBNH 的生成浓度十分低, 接近于零, 由它沉积成 BN 的量可忽略不计。从图 9 来看, 650℃ 下 BN 的沉积由 Cl_2BNH_2 主导, 因此图 1 中 650℃ 下 BN 沿

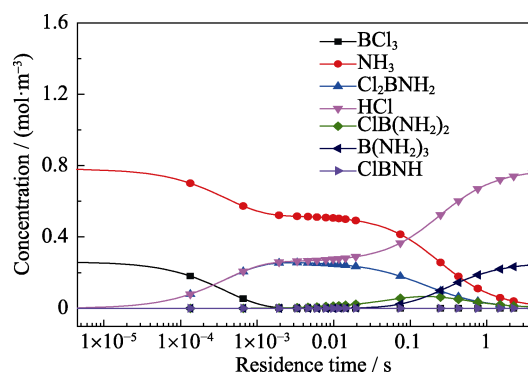


图 10 4 s 滞留时间内 BN 沉积过程的气相浓度变化

Fig. 10 Gas-phase concentrations changes during the deposition process of BN at 0.4 s of residence time

(650℃, 10 kPa, $n_{\text{BCl}_3} : n_{\text{NH}_3} : n_{\text{H}_2} = 1 : 3 : 1$)

程沉积速率逐渐下降。在 850℃ 下 BN 的沉积由 Cl_2BNH_2 主导逐渐变为 $\text{B}(\text{NH}_2)_3$ 主导, 且 Cl_2BNH_2 浓度的下降速度要快于 650℃ 时, 因此 850℃ 时 BN 的沿程沉积速率下降速度快于 650℃ 时, 随后沉积速率下降速度变慢, 是因为组分 $\text{B}(\text{NH}_2)_3$ 的浓度逐渐增大。从图 10 来看, 滞留时间较短时(2 s 之前), BN 沉积由 Cl_2BNH_2 、 $\text{ClB}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{B}(\text{NH}_2)_3$ 共同主导, 因此在图 4 中滞留时间为 0.5~2 s 时, 随距气体入口处距离的延长, 中间组分此消彼长, BN 沉积速率变化幅度相对较小; 而滞留时间较长的时候(2 s 之后), 从图 10 看出 BN 沉积逐渐转为 $\text{B}(\text{NH}_2)_3$ 单一主导, 随着 $\text{B}(\text{NH}_2)_3$ 的消耗, 图 4 中 3 和 4 s 滞留时间下 BN 沉积速率随距气体入口处距离的增加而急剧下降。

沉积温度通过影响热激活能来影响反应速率常数 k ; 前驱体的压力/分压的大小可看成反应物的浓度, 浓度的大小影响气相反应的速度, 从而影响气相反应与表面反应之间的竞争关系; 滞留时间代表反应物在沉积区域的反应时间, 恰当的反应时间对于气相反应和表面反应是有利的; 沉积基底的比表面积通过活性位的数量来影响气体组分在表面的吸附以及生成物的形核和长大过程。BN 的整个化学气相沉积过程特性是各个工艺参数之间、均相反应与表面反应之间耦合影响的结果。

3 结论

本研究主要以 $\text{BCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{-N}_2$ 为气相先驱体, 采用化学气相沉积工艺制备 BN 涂层, 分别研究了沉积工艺对 BN 沉积动力学的影响以及 BN 界面涂层的微观结构及组成。

基于沉积温度、沉积压力和滞留时间对 BN 沉积速率的影响分析, 发现: 沉积温度为 $600\sim 850^\circ\text{C}$, BN 化学气相沉积过程主要受表面反应控制, 而且沉积温度为 650°C 时, 有利于制备均匀的 BN 界面涂层; 沉积压力 $P \leq 5\text{ kPa}$ 时, BN 沉积过程主要受表面反应控制, $5\text{ kPa} < P \leq 12\text{ kPa}$ 时, BN 沉积过程受传质控制为主, 沉积压力 P 为 5 kPa 时, 不同沿程位置的沉积速率均达到最大值; 滞留时间延长, 中间组分此消彼长并逐渐积累, 距气体入口 $1\sim 3\text{ cm}$ 处的沉积速率会得到明显提高, 但是距气体入口 $4\sim 5\text{ cm}$ 处, 只有一种中间组分主导沉积并逐渐消耗, 沉积速率随滞留时间的延长先加快后减缓; 当滞留时间较长(3 和 4 s)时, BN 沿程沉积速率没有明显变化。在此基础上, 结合文献中提到的 BN 化学气相沉积的主要反应, 建立了 BN 沉积过程模型, 可以沉积为 BN 的中间气相组分主要是 Cl_2BNH_2 、 $\text{ClB}(\text{NH}_2)_2$ 和 $\text{B}(\text{NH}_2)_3$ 。

采用优化的沉积工艺所制备的 BN 界面涂层表面致密光滑, 厚度均匀, 650°C 沉积后经 1200°C 热处理, 明显提高了 BN 的结晶度, 得到 h-BN, 可以应用于陶瓷基复合材料的界面相。

参考文献:

- [1] XU L, BAI S, WU J F, *et al.* Pyrolytic Boron Nitride. Proceedings of the 8th National Symposium on New Carbon Materials. 2007: 91–100.
- [2] SONG GUI-HONG, DU HAO, HE CHUN-LIN. Hard and Super-hard Coating. Beijing: Chemical Industry Press. 2007: 167–171.
- [3] PEASE R S. An X-ray study of boron nitride. *Acta Crystallographica*, 1952, **5**(3): 356–361.
- [4] LI R, ZHANG C R, LI B, *et al.* Research progress and prospect of boron nitride materials. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2010, **29**(5): 1072–1078.
- [5] DU S, LI F, GAO L Q. The preparation of BN by chemical vapor deposition. *Electron Compon, Mater.* 1995, **14**(1): 8–13.
- [6] ROGER R NASLAIN, PAILLER J F, LAMON J L. Single- and multi-layered interphases in SiC/SiC composites exposed to severe environmental conditions: an overview. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2010, **7**(3): 263–275.
- [7] LI J S, ZHANG C R, LI B. Research progress of boron nitride interface in ceramic matrix composites. *Material Review*, 2011, **25**(9): 14–21.
- [8] ZHOU Y, ZHOU W C, LUO F, *et al.* Research progress of BN interface in SiC_f/SiC composites. *Material Review*, 2013, **27**(7): 10–14.
- [9] JACQUES S, VINCENT H, VINCENT C, *et al.* Multilayered BN coatings processed by a continuous LPCVD treatment onto Hi-Nicalon fibers. *Journal of Solid State Chemistry*, 2001, **162**(2): 358–363.
- [10] ZHANG L T, CHENG L F. Preparation and Application of Self-healing Ceramic Matrix Composites. Beijing: Chemical Industry Press. 2015: 131–132.
- [11] LEE W Y, LACKEY W J, AGRAWAL P K. Kinetic analysis of chemical vapor deposition of boron nitride. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, **74**(10): 2642–2648.
- [12] CHOLET V, VANDENBULCKE L. Chemical vapor infiltration of boron nitride interphase in ceramic fiber preforms: discussion of some aspects of the fundamentals of the isothermal chemical vapor infiltration process. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, **76**(11): 2846–2858.
- [13] PATIBANDLA N. Chemical vapor deposition of boron nitride. *Journal of the Electrochemical Society*, 1992, **139**(12): 3558–3565.
- [14] MATSUDA T, NAKAE H, IRAI T. Density and deposition rate of chemical-vapor-deposited boron nitride. *Journal of Materials Science*, 1988, **23**(2): 509–514.
- [15] BLOCHER J M. Structure/property/process relationships in chemical vapor deposition CVD. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 1974, **11**(4): 680–686.
- [16] LI J S, ZHANG C R, LI B. Preparation and characterization of boron nitride coatings on carbon fibers from borazine by chemical vapor deposition. *Applied Surface Science*, 2011, **257**(17): 7752–7757.
- [17] GUIMON C, GONBEAU D, PFISTER-GUILLOUZO G, *et al.* XPS study of BN thin films deposited by CVD on SiC plane substrates. *Surface & Interface Analysis*, 1990, **16**(1-12): 440–445.
- [18] ALKOY S, TOY C, GÖNÜL T, *et al.* Crystallization behavior and characterization of turbostratic boron nitride. *Journal of the European Ceramic Society*, 1997, **17**(12): 1415–1422.
- [19] CHOI J Y, KANG S J L, FUKUNAGA O, *et al.* Effect of B_2O_3 and HBN crystallinity on CBN synthesis. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **76**(10): 2525–2528.
- [20] GALLET S L, CHOLLON G, REBILLAT F, *et al.* Microstructural and microtextural investigations of boron nitride deposited from $\text{BCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2$, gas mixtures. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, **24**(1): 33–44.
- [21] ALLENDORF M D, MELIUS C F, OSTERHELD T H. A model of the gas-phase chemistry of boron nitride CVD from BCl_3 and NH_3 . *Materials Research Society*, 1996, **410**: 459–464.
- [22] ANTHONY M D, ALLENDORF M D. Flow-tube investigation of the high-temperature reaction between BCl_3 and NH_3 . *Journal of Physical Chemistry A*, 1998, **102**(40): 7804–7812.