



HAL
open science

CVD du carbure de silicium à partir de CH SiCl /H : processus homogènes et hétérogènes : caractérisation microstructurale

Fabienne Loumagne

► **To cite this version:**

Fabienne Loumagne. CVD du carbure de silicium à partir de CH SiCl /H : processus homogènes et hétérogènes : caractérisation microstructurale. Matériaux. Université Bordeaux 1, 1993. Français. NNT: . tel-03617405

HAL Id: tel-03617405

<https://hal.science/tel-03617405v1>

Submitted on 23 Mar 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 1044

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par M^{lle} Fabienne LOUMAGNE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

CVD DU CARBURE DE SILICIUM A PARTIR DE $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$:
PROCESSUS HOMOGENES ET HETEROGENES,
CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE.

Soutenue le : 17 décembre 1993

Après avis de : MM. R. MORANCHO Rapporteurs
P. J. Van der PUT

Devant la Commission d'examen formée de :

MM.	J. SEVELY, Directeur de Recherche au CNRS	Président
	R. NASLAIN, Professeur	Rapporteur
	R. MORANCHO, Professeur	}
	P. J. Van der PUT, Professeur associé	}
	M. PEALAT, Ingénieur à l'ONERA	}Examineurs
	J. P. RICHARD, Ingénieur à la SEP	}
	F. LANGLAIS, Chargé de Recherche au CNRS	}

N° d'ordre : 1044

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par M^{lle} Fabienne LOUMAGNE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

CVD DU CARBURE DE SILICIUM A PARTIR DE $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$:
PROCESSUS HOMOGENES ET HETEROGENES,
CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE.

Soutenue le : 17 décembre 1993

Après avis de : MM. R. MORANCHO Rapporteurs
P. J. Van der PUT

Devant la Commission d'examen formée de :

MM.	J. SEVELY, Directeur de Recherche au CNRS	Président
	R. NASLAIN, Professeur	Rapporteur
	R. MORANCHO, Professeur	}
	P. J. Van der PUT, Professeur associé	}
	M. PEALAT, Ingénieur à l'ONERA	}Examineurs
	J. P. RICHARD, Ingénieur à la SEP	}
	F. LANGLAIS, Chargé de Recherche au CNRS	}

*A Olivier,
pour le début d'une nouvelle vie.*

*A mes parents,
ce travail qui est un peu le vôtre aussi.*

*Tous les matins du monde
sont sans retour.*

Pascal Quinard.

AVERTISSEMENT AU LECTEUR

Les résultats originaux, acquis au cours du présent travail de recherche, sont présentés sous la forme de trois publications qui ont été envoyées à des revues scientifiques à diffusion internationale et comité de lecture. Ils sont repris, par ailleurs, sous forme condensée dans le paragraphe "synthèse et conclusion générales", de manière à donner aux lecteurs une vue globale de notre apport scientifique au sujet traité.

Nous avons situé notre travail de recherche dans le contexte bibliographique et rappelé, de façon succincte, certaines informations pouvant être utiles au lecteur, dans un paragraphe relativement long d'introduction. Ce mode de présentation permet de séparer de façon claire la partie originale du travail et de lui assurer une large diffusion internationale. Il n'est pas toutefois sans inconvénient, au niveau de la forme. Nous espérons que le lecteur ne voudra pas nous en tenir rigueur.

Cette étude a été menée au Laboratoire des Composites Thermostructuraux (UMR 47 CNRS-SEP-UB1), dirigé par Monsieur le Professeur R. Naslain, que je remercie pour m'y avoir reçue.

Monsieur P. J. Van der Put, Professeur Associé à l'Université de Delft (Pays-Bas), m'a fait l'honneur de juger ce mémoire. Je lui adresse mes sincères remerciements pour l'intérêt scientifique qu'il a accordé à ce travail.

Monsieur R. Morancho, Professeur et Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse, a témoigné de son intérêt scientifique, vis à vis de cette étude, en acceptant de juger ce mémoire. Je le prie d'accepter l'expression de ma profonde gratitude.

Monsieur J. Sevely, Directeur de Recherche au CNRS, au Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales de Toulouse, a bien voulu examiner mon travail. Je lui adresse mes remerciements les plus sincères.

Monsieur M. Péalat, Ingénieur à l'ONERA, a accepté de collaborer dans l'étude de la phase gazeuse par spectroscopie Laser. Il me fait, de plus, la faveur de juger ce travail, qu'il soit assuré de ma vive reconnaissance.

Monsieur J. P. Richard, Ingénieur à la Société Européenne de Propulsion, a accepté aimablement de représenter le partenaire industriel du laboratoire au sein de ce jury. Je lui adresse mes sincères remerciements.

Monsieur F. Langlais, Chargé de Recherche au CNRS, m'a aidé à mener à bien ce travail. Par ses qualités scientifiques et humaines, il a été non seulement un excellent directeur de thèse mais aussi un interlocuteur disponible et attentif. Je tiens à lui exprimer ma sincère reconnaissance et ma profonde estime.

La collaboration avec Mademoiselle Sylvie Schamm, dans les études par microscopie électronique en transmission a été très riche d'enseignements. Je tiens à la remercier tout particulièrement pour son aide et son enthousiasme.

Nelly Dorval et Michel Lefebvre, avec Michel Péalat, m'ont fait découvrir les techniques DRASC et FIL, lors de l'analyse de la phase gazeuse dans le réacteur CVD. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour cette chaleureuse collaboration.

Je veux également remercier tous les membres du laboratoire, qui ont contribué, par leur sympathie et leur bonne humeur, à créer une ambiance de travail agréable. Je voudrais particulièrement remercier Didier Lespiaux pour ses conseils techniques et sa large disponibilité, mais aussi Muriel Alrivie pour son aide dans les mesures EPMA.

Stéphane Goujard, Ingénieur SEP, m'a apporté, pendant ces trois années, conseils et encouragements. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.

Que Josette Forget, Cécile Dupouy et Florence Croizer soient sincèrement remerciées pour l'aide qu'elles m'ont apportée lors de la dactylographie de ce mémoire.

Je remercie enfin la DRET et la SEP pour leur soutien financier (notamment sous la forme d'une bourse de recherche) grâce auquel ce travail a pu être mené.

SOMMAIRE GENERAL

Introduction Générale

1. Propriétés et applications du carbure de silicium	2
2. Elaboration du carbure de silicium	4
2.1. Voie solide	4
2.2. Procédé de Lely	5
2.3. Voie gazeuse	5
2.3.1. <i>Généralités</i>	5
2.3.2. <i>Procédés d'élaboration des matériaux par voie gazeuse</i>	6
• LPCVD en réacteur à parois chaudes	6
• CVD en réacteur à parois froides	7
• CVI (Infiltration chimique en phase vapeur)	8
• Autres procédés par voie gazeuse	9
2.4. Précurseurs du carbure de silicium	9
2.4.1. <i>Si-C-H</i>	10
2.4.2. <i>Si-C-H-Cl</i>	10
2.4.3. <i>Méthyltrichlorosilane (MTS) : CH₃SiCl₃</i>	11
3. Structure du carbure de silicium	12
4. Processus de nucléation et de croissance du carbure de silicium	13
4.1. Phénomènes d'adsorption	14
• Modèle de Langmuir	14
• Adsorption avec dissociation	15
• Adsorption compétitive	16
• Mécanisme de Langmuir-Hinshelwood	16
• Mécanisme de Langmuir-Rideal	17
4.2. Processus de nucléation	18
4.3. Processus de croissance	19
4.3.1. <i>Etudes théoriques</i>	20
• Thermodynamique	20

• Modélisation des phénomènes physico-chimiques	23
4.3.2. <i>Etudes cinétiques expérimentales</i>	26
• Réactions en phase homogène	26
• Réactions en phase hétérogène	26
4.3.3. <i>Analyse de la phase gazeuse</i>	28
• Spectroscopie Infra-Rouge	28
• Chromatographie en phase gazeuse	28
• Spectrométrie de masse	29
• Spectroscopie laser	30
4.3.4. <i>Caractérisation de l'interface gaz-solide</i>	34
5. Objectifs et contenu de la thèse	35
Références	37

Chapitre 1

KINETICS OF THE HOMOGENEOUS DECOMPOSITION OF CH₃SiCl₃ IN HYDROGEN UNDER REDUCED PRESSURES

Abstract	47
1. Introduction	48
2. Experimental	50
3. Gas phase analysis	52
3.1. Mass spectrometry	52
3.1.1. <i>Temperature influence</i>	53
3.1.2. <i>Initial MTS partial pressure influence</i>	54
3.2. CARS	54
4. Kinetics of MTS homogeneous decomposition	55
4.1. Reactional orders	56

4.1.1. <i>MTS decomposition rate</i>	56
4.1.2. <i>CH₄ and SiCl₄ formation rate</i>	58
4.2. Activation energies	59
5. Reactional mechanism	60
5.1. MTS decomposition process	60
5.1.1. <i>Reaction order with respect to MTS</i>	60
5.1.2. <i>Activation energy</i>	62
5.1.3. <i>Pre-exponential factor</i>	63
5.2. Mechanism of reaction products formation	64
6. Conclusion	68
References	69

Chapitre 2

KINETICS OF THE CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF SiC-BASED CERAMICS FROM CH₃SiCl₃ (MTS) - H₂ GAS PRECURSOR

Abstract	72
1. Introduction	73
2. Experimental	76
3. Results and discussion	77
3.1. Growth kinetics	77
3.1.1. <i>Influence of total flow rate</i>	77
3.1.2. <i>Influence of total pressure</i>	78
3.1.3. <i>Influence of temperature</i>	80
3.2. Discussion on the kinetic control P-T diagram	81
3.3. Influence of the gas phase composition on the growth kinetics	84
3.3.1. <i>Influence of MTS partial pressure</i>	84

3.3.2. Influence of H ₂ partial pressure	85
3.3.3. Influence of CH ₄ partial pressure	86
3.3.4. Influence of HCl partial pressure	86
3.3.5. Kinetic laws	87
3.4. Surface reaction mechanism	89
5. Conclusion	97
References	98

Chapitre 3

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF SiC-BASED CERAMICS DEPOSITED BY LPCVD FROM CH₃SiCl₃/H₂

Abstract	103
1. Introduction	104
2. Experimental	107
3. Results	110
3.1. Mass Transfer Regime	110
3.2. Chemical Reactions Regime	111
3.2.1. CRR1 and CRR2 sub-domains	111
• CRR ₁ and CRR ₂ /low pressure sub-domain (P≈5kPa)	112
• CRR ₂ /high pressure sub-domain (P≥10kPa)	113
3.2.2. CRR3 sub-domain	114
4. Discussion	115
4.1. Mass Transfer Regime	115
4.2. Chemical Reactions Regime	116
4.2.1. CRR1 and CRR2 sub-domains	116
• CRR ₁ and CRR ₂ /low pressure sub-domain (P≈5kPa)	116
• CRR ₂ /high pressure sub-domain (P≥10kPa)	118

4.2.2. CRR3 sub-domain	120
5. Conclusion	120
References	122

SYNTHESE ET CONCLUSION GENERALE	126
--	------------

Annexe

MESURES IN-SITU DE LA TEMPERATURE PAR DIFFUSION RAMAN ANTI-STOKES COHERENTE (DRASC)

1. Principe de la mesure	136
2. Résultats et discussion	136
2.1. Mesures en l'absence de réactions chimiques	136
2.2. Mesures avec réactions chimiques	137
3. Conclusion	138
Références	138

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

1. Propriétés et applications du carbure de silicium	2
2. Elaboration du carbure de silicium	4
2.1. Voie solide	4
2.2. Procédé de Lely	5
2.3. Voie gazeuse	5
2.3.1. Généralités	5
2.3.2. Procédés d'élaboration des matériaux par voie gazeuse	6
• LPCVD en réacteur à parois chaudes	6
• CVD en réacteur à parois froides	7
• CVI (Infiltration chimique en phase vapeur)	8
• Autres procédés par voie gazeuse	9
2.4. Précurseurs du carbure de silicium	9
2.4.1. Si-C-H	10
2.4.2. Si-C-H-Cl	10
2.4.3. Méthyltrichlorosilane (MTS) : CH_3SiCl_3	11
3. Structure du carbure de silicium	12
4. Processus de nucléation et de croissance du carbure de silicium	13
4.1. Phénomènes d'adsorption	14
• Modèle de Langmuir	14
• Adsorption avec dissociation	15
• Adsorption compétitive	16
• Mécanisme de Langmuir-Hinshelwood	16
• Mécanisme de Langmuir-Rideal	17
4.2. Processus de nucléation	18

4.3. Processus de croissance	19
4.3.1. <i>Etudes théoriques</i>	20
• Thermodynamique	20
• Modélisation des phénomènes physico-chimiques	23
4.3.2. <i>Etudes cinétiques expérimentales</i>	26
• Réactions en phase homogène	26
• Réactions en phase hétérogène	26
4.3.3. <i>Analyse de la phase gazeuse</i>	28
• Spectroscopie Infra-Rouge	28
• Chromatographie en phase gazeuse	28
• Spectrométrie de masse	29
• Spectroscopie laser	30
4.3.4. <i>Caractérisation de l'interface gaz-solide</i>	34
5. Objectifs et contenu de la thèse	35
Références	37

INTRODUCTION GENERALE

Le carbure de silicium (SiC) a été découvert au cours d'expériences de laboratoire vers 1850 environ. En effet, il n'existe pas à l'état naturel dans la croûte terrestre, même s'il a été observé dans certains météorites.

C'est Acheson [1] qui proposa, dans les années 1890, la première synthèse reproductible de SiC par voie solide, à partir de silice et de coke.

Au début du XX^e siècle, quelques essais de synthèse par voie gazeuse sont réalisés en laboratoire [2]. Mais il faudra attendre le début des années 30 pour qu'une synthèse de SiC pur par voie gazeuse soit proposée. Moers [3] appliqua le procédé Van Arkel à un mélange de toluène, hydrogène et tétrachlorosilane, en utilisant un fil de carbone. Ce procédé avait été développé pour la synthèse de carbure de zirconium (ZrC) pur à partir du mélange gazeux $ZrCl_4$, H_2 et CO réagissant sur un fil métallique chauffé [4].

Jusqu'aux années 60, l'utilisation de ce matériau reste limitée : éléments de chauffage, outils de coupe ou de polissage. En effet, la méthode de fabrication de SiC par voie solide ne conduit pas à un matériau de bonne qualité, car il contient de nombreuses impuretés et sa densité est diminuée par une porosité importante.

L'amélioration de la synthèse par voie solide de grandes quantités de SiC et le développement de la voie gazeuse, motivé par la découverte des propriétés électroniques de SiC, ont relancé l'intérêt des chercheurs et des industriels vis à vis de ce matériau. Depuis les années 70, cet intérêt n'a fait que croître et le nombre de publications portant sur son élaboration, sa caractérisation ou son utilisation est là pour en témoigner. En effet, le carbure

de silicium est considéré comme l'un des meilleurs matériaux pour des applications à haute température notamment, et la synthèse par voie gazeuse est désormais largement employée. Cependant, les mécanismes détaillés qui régissent la formation de SiC, lors du dépôt chimique en phase vapeur, restent méconnus.

Le but de ce mémoire est d'apporter une contribution à la compréhension des processus physico-chimiques mis en jeu, lors de l'élaboration du carbure de silicium par dépôt chimique en phase vapeur, dans un réacteur à parois chaudes et sous basse pression et à partir du mélange gazeux méthyltrichlorosilane (CH_3SiCl_3) / hydrogène.

1. PROPRIETES ET APPLICATIONS DU CARBURE DE SILICIUM

Le carbure de silicium est un matériau assez remarquable par nombre de ses propriétés. Il est donc amené à être un matériau de choix dans diverses applications. Ses principales propriétés et les applications qui en résultent sont les suivantes :

- **dureté élevée** : de 1600 à 3100 $\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$, soit 13 dans l'échelle de Mohs. Seuls le nitrure de bore (BN) cubique, le carbure de bore (B_4C) et le diamant ont des duretés plus élevées (de 14 à 15). C'est donc un excellent matériau pour le polissage et qui pourrait être utilisé dans les outils de coupe.

- **conductivité thermique élevée** = $146 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Il est ainsi souvent choisi pour la fabrication d'échangeurs de chaleur, en particulier lorsque l'utilisation se fait en atmosphère corrosive. En effet, il résiste aux acides et ne peut être attaqué que par des solutions de sels fondus : Na_2O ou Na_2CO_3 / KNO_3 et par HF.

- **résistance à l'oxydation**. Pour une température de 1500-1600 °C environ et une pression partielle d'oxygène supérieure à 100 Pa, il se forme à la

surface une couche de silice protectrice : on parle alors de régime d'**oxydation passive**. Il est donc souvent choisi comme revêtement protecteur contre l'oxydation pour des applications à haute température en particulier. Par contre, pour $T \approx 1500-1600^\circ\text{C}$ et $P_{\text{O}_2} < 100 \text{ Pa}$, SiC s'oxyde en formant SiO gazeux. Le système chimique est en régime d'**oxydation active**.

- **réfractairité**. En atmosphère inerte, SiC présente une stabilité thermique jusqu'à une température de $2400 - 2500^\circ\text{C}$, où il se décompose suivant un équilibre péritectique ($\text{SiC}_{(s)} \rightarrow \text{liq.} + \text{C}_{(s)}$).

Certaines propriétés électroniques du carbure de silicium cubique (SiC- β) sont reportées au tableau 1. Son utilisation est envisagée :

- 1 - dans les composants électroniques de puissance ou fonctionnant à haute fréquence,
- 2 - comme composant semi-conducteur optoélectronique - parfois de type n (dopé à l'azote) ou de type p (dopé à l'aluminium) - ou pour des applications à haute température,
- 3 - comme élément électroluminescent dans le domaine du visible,
- 4 - comme émetteur à large bande de valence dans les transistors hétérobipolaires en silicium (SiHBT).

C'est un matériau qui peut être utilisé pour des **applications optiques** : miroirs et lentilles. En effet, il présente un coefficient de dilatation thermique faible ($4,3 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), lié au caractère covalent de la liaison Si-C. De plus, la qualité de polissage obtenue est excellente : la rugosité de la surface peut atteindre l'ordre de quelques Å.

Le carbure de silicium est également utilisé dans l'**industrie nucléaire** comme **revêtement du combustible** UC_2 , afin d'en empêcher l'émission de particules de fusion.

mobilité électronique	1000 cm ² /V.s.
constante diélectrique	9,72
champ de claquage	5.10 ⁶ V/cm
bande interdite	2,2 eV

Tableau 1. Quelques propriétés électroniques de SiC-β [6].

Propriétés mécaniques	SiC massif
Module d'Young (GPa)	430
Module de cisaillement (GPa)	180
Coefficient de Poisson	0,16
Contrainte à rupture (MPa)	600
Résistance à la compression (MPa)	3400

Tableau 2. Quelques propriétés mécaniques de SiC compact fritté [6].

De manière générale, les caractéristiques mécaniques de SiC sont supérieures à celles de nombre de matériaux céramiques, en particulier à haute température, ce qui permet d'envisager à terme son utilisation pour **fabriquer des pièces de moteur ou d'engins spatiaux**. Ainsi, le module d'Young et la résistance à la rupture sont élevés, mais il présente un caractère fragile marqué (tableau 2). Pour palier ce défaut et améliorer de façon globale ses propriétés mécaniques, un renfort fibreux (en carbone ou en carbure de silicium) est associé à la céramique massive.

Le composite à matrice céramique (CMC) ainsi obtenu, présente des caractéristiques originales, supérieures à celles des constituants pris isolément [5]. Les CMC SiC/SiC ou C/SiC sont des matériaux structuraux destinés à des applications à haute température dans le domaine spatial et le domaine aéronautique.

2. ELABORATION DU CARBURE DE SILICIUM

2.1. Voie solide

L'élaboration de SiC a d'abord été réalisée par voie solide par Acheson [1]. De nos jours ce procédé, dit **procédé d'Acheson**, est toujours utilisé pour la production de grandes quantités de ce matériau. De la silice est réduite par du coke suivant la réaction $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC}_{\text{hex.}} + 2\text{CO}\uparrow$ à 2000-2500°C. Cependant, de par son caractère covalent marqué, **SiC se fritte avec difficulté**. Il est alors nécessaire d'introduire des additifs pour réduire la porosité résiduelle des pièces. Mais ces impuretés sont parfois nuisibles aux propriétés spécifiques de SiC.

On peut également citer dans ce cadre, l'élaboration de pièces complexes en SiC massif, par frittage ou pressage à chaud de poudre de SiC, obtenue par voie gazeuse dans des conditions de nucléation en phase homogène [7].

2.2. Procédé de Lely

L'obtention de **mono-cristaux de SiC** peut se faire suivant le procédé de Lely [8]. Ces cristaux se forment par sublimation de SiC polycristallin, ou de Si et de C élémentaires, à 2500°C pendant 6 heures, dans une atmosphère d'argon ou d'hydrogène. Le refroidissement est contrôlé pour avoir lieu sur 5 heures. Cependant, une faible partie des cristaux est utilisable, car la majorité est de petite taille et de forme irrégulière ce qui exclut leur utilisation en électronique. SiC ainsi obtenu peut être (i) de type n si de l'azote est introduit dans la phase gazeuse et (ii) de type p si il s'agit de AlCl_3 .

2.3. Voie gazeuse

2.3.1. Généralités

L'élaboration du carbure de silicium (et de manière générale de tout autre matériau) par voie gazeuse a longtemps été connue sous le nom de procédé Van Arkel [4]. L'appellation dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est apparue ultérieurement. Elle semble avoir été proposée en 1962 par Blocher et Oxley, comme terme technique normalisé [9].

L'emploi de cette technique pour la fabrication du carbure de silicium s'est largement développé car la CVD présente plusieurs intérêts. En effet, elle permet l'obtention de matériaux très purs. D'autre part, les caractéristiques physico-chimiques du dépôt (morphologie, structure, composition, propriétés électriques ou mécaniques, etc....) peuvent être largement modifiées en jouant

sur (i) les paramètres d'élaboration (pression, température et composition de la phase gazeuse) et (ii) les caractéristiques géométriques et thermiques du réacteur. Enfin, la mise en oeuvre du dépôt peut se faire sur un substrat de géométrie complexe et à température très inférieure à celle de décomposition du substrat ou de la céramique à déposer.

2.3.2. Procédés d'élaboration de matériaux par voie gazeuse

L'élaboration de matériaux par voie gazeuse est désormais une méthode largement développée comme le montrent le nombre de techniques dérivées, l'étendue de ses applications et la variété des matériaux déposés. En faire une présentation complète dépasserait le but de ce mémoire. Nous allons donc centrer notre propos sur la technique utilisée dans cette étude, i.e. le dépôt chimique en phase vapeur dans un réacteur **sous basse pression et à parois chaudes**, et présenter de manière succincte d'autres méthodes d'élaboration de SiC par voie gazeuse.

- LPCVD en réacteur à parois chaudes

Les conditions de basse pression favorisent le **contrôle de la cinétique de dépôt par les réactions chimiques** et non par les transferts de masse, ce qui assure une meilleure homogénéité du dépôt. Le substrat est placé au centre d'une large zone isotherme, ce qui permet d'éviter la **convection naturelle** des gaz.

Le solide déposé est le résultat d'un processus physico-chimique complexe qui peut être décrit par la séquence d'étapes suivantes [10], représentées à la figure 1 :

1. transport par convection forcée du mélange gazeux introduit jusqu'à la zone chaude,

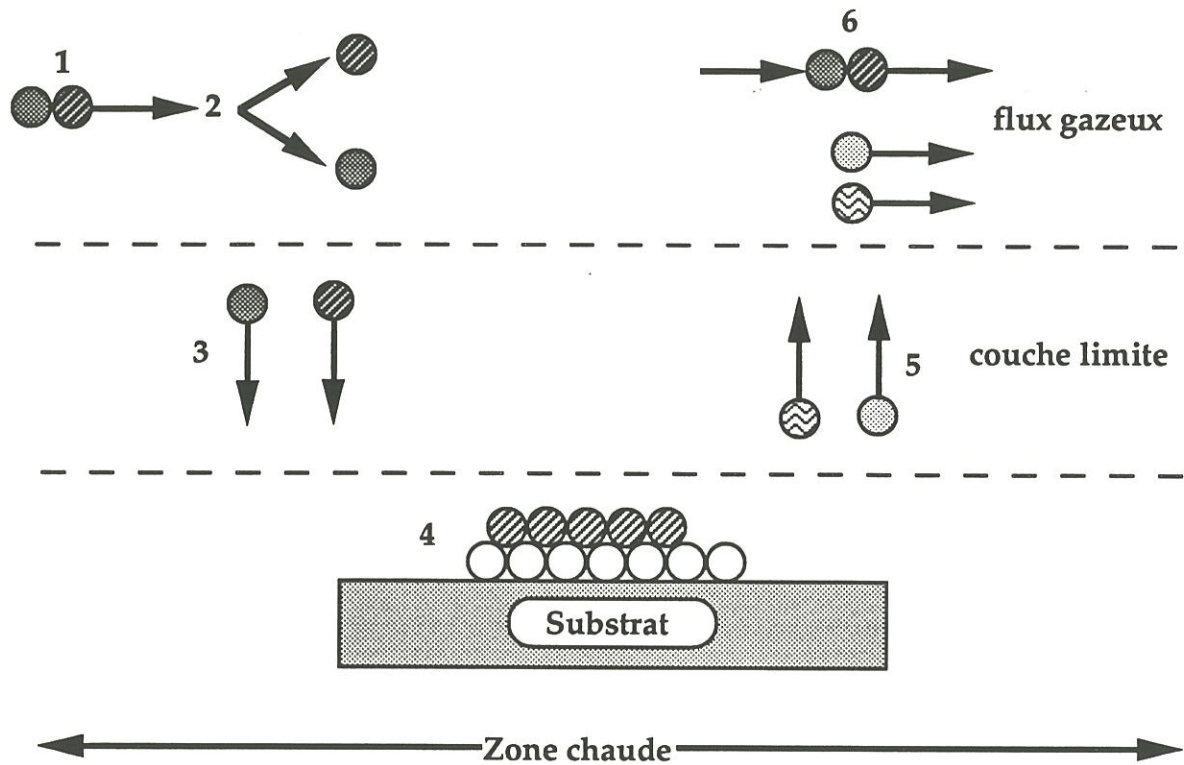


Figure 1. Schéma de principe du processus de dépôt dans un réacteur CVD à parois chaudes

2. réactions chimiques en phase homogène conduisant à la décomposition des molécules initiales et à la formation d'espèces intermédiaires réactives,
3. transport par convection et par diffusion des espèces réactives de la phase gazeuse vers la surface du substrat,
4. réactions chimiques hétérogènes au contact du substrat :
 - a) adsorption des espèces réactives,
 - b) réactions en phase hétérogène à la surface entre espèces adsorbées ou avec des espèces gazeuses,
 - c) désorption des produits gazeux de réaction,
5. transport par diffusion et par convection des produits de réaction de la surface du substrat vers la phase gazeuse,
6. transport par convection forcée des espèces produites et des espèces n'ayant pas réagi, de la zone réactionnelle vers la sortie du réacteur.

Cette technique permet d'obtenir des dépôts d'épaisseur homogène.

Le développement de l'électronique a nécessité l'élaboration de matériaux **mono-cristallins** (sous forme de couches très minces) et présentant d'excellentes qualités, ce qui a conduit à la mise au point de techniques de dépôt chimique en phase vapeur directement dérivées de la LPCVD en parois chaudes, comme l'épitaxie [11,12] ou la méthode Vapeur - Liquide - Solide [13].

La technique de dépôt en lit fluidisé est couramment utilisée pour revêtir des particules d'un dépôt homogène de SiC [14].

- CVD en réacteur à parois froides

Dans ce cas, seul le substrat est chauffé. Le profil en température présente un fort gradient ce qui peut conduire à un dépôt inhomogène en

épaisseur. Cette technique est souvent choisie pour des raisons économiques car le rendement est plus élevé : le dépôt n'a lieu que sur le substrat [15,16].

- CVI (Infiltration Chimique en phase Vapeur)

L'apparition des composites à matrice céramique découle de l'application de la LPCVD à parois chaudes à un substrat constitué d'un réseau complexe de fibres. Il est ainsi possible de densifier une préforme fibreuse sans endommager les fibres céramiques qui, de par leur très petit diamètre ($\approx 10 \mu\text{m}$) et leur sensibilité aux effets de l'environnement, ne supportent pas les hautes températures (frittage) et les méthodes abrasives (pressage).

La CVI isotherme et isobare (ICVI) [17,18] nécessite un temps d'élaboration de l'ordre d'une à plusieurs semaine(s). En effet, pour densifier une préforme non seulement près de la surface externe, mais aussi au coeur, il faut des **vitesse de dépôt faibles**, obtenues dans des conditions de basse température et de faible pression. Ainsi, la diffusion des espèces réactives au sein des pores est rapide par rapport aux réactions de surface.

Afin de réduire le temps et, par conséquent, le coût de la fabrication des CMC, des techniques dérivées ont été développées.

La CVI à gradient de température et de pression ou CVI forcée (FCVI) [19] accélère le transfert de matière par convection forcée dans les pores, ce qui ramène la durée d'infiltration à 24 heures environ. Mais cette technique est, pour le moment, limitée à l'élaboration d'une seule pièce à la fois, avec un outillage spécifique. Par contre, la ICVI permet la densification de n pièces de forme différente sans outillage. Pour des productions importantes, la ICVI devient compétitive par rapport à la FCVI.

La CVI pulsée (PCVI) [20], n'a pas encore été développée à l'échelle industrielle mais les essais effectués en laboratoire ont montré que la vitesse d'infiltration est sensiblement plus grande que dans le cas de la ICVI. Ce procédé est isotherme mais la pression suit un cycle comprenant trois temps : (1) montée en pression (apport des espèces réactives dans les pores), (2) maintien en pression (réactions de surface) et (3) chute de pression (élimination des produits de réaction des pores). L'étape 2 est déterminante pour les qualités finales du matériau : composition, structure, ...

- Autres procédés par voie gazeuse

D'autres techniques de synthèse de SiC sont utilisées de façon moins courantes :

- dépôt thermo-chimique à nucléation contrôlée (CNTD) [21],
- pulvérisation radio-fréquence [22],
- pulvérisation ou évaporation réactive [23],
- implantation ionique [24].

2.4. Précurseurs du carbure de silicium

Le carbure de silicium peut être élaboré à partir de deux grandes familles de composés, appartenant soit au système chimique Si-C-H, soit au système chimique Si-C-H-Cl. La liste qui suit ne se veut pas exhaustive, mais cherche simplement à présenter les principales familles de précurseurs en donnant quelques exemples significatifs.

Dans de nombreux cas, et en particulier pour des applications à haute pression, un gaz vecteur (l'hydrogène et, dans une moindre mesure, l'argon) est associé à la (aux) source(s) de silicium et de carbone.

2.4.1. Si-C-H.

L'apport en silicium et en carbone se fait par deux espèces chimiques distinctes. Le silane SiH_4 est associé à un hydrocarbure saturé C_3H_8 [25-27] ou insaturé C_2H_2 [28]. Dans le cas de rapports Si/C supérieurs à 1 environ, ces mélanges doivent réagir à des températures supérieures à 1400°C , auquel cas on obtient un codépôt SiC+Si. Ils sont d'ailleurs souvent utilisés lors de dépôt chimique en phase vapeur en réacteur à parois froides. Dans certains cas, SiH_4 peut être remplacé par le disilane Si_2H_6 en association avec des hydrocarbures insaturés C_2H_2 [29,30] ou C_2H_4 [30]. Dans ces conditions, le dépôt peut être réalisé à plus basse température ($800\text{-}1000^\circ\text{C}$) car (i) le disilane est moins stable que le silane et (ii) de par la présence de la double ou de la triple liaison, l'hydrocarbure est réactif vis à vis de la surface. Tous ces précurseurs sont couramment utilisés en électronique.

Une autre solution est de fournir le silicium et le carbone par un seul précurseur, comme par exemple le tétraméthylsilane ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ou TMS) [31]. Récemment, plusieurs synthèses ont été réalisées à partir du tétraéthylsilane $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, qui se révèle être un bon précurseur de SiC dans des conditions de dépôt à basse température et sous pression réduite, malgré un rapport C/Si égal à 8. Mais, jusqu'à présent, l'utilisation de ce type de précurseur est très peu développée dans l'industrie [32,33].

2.4.2. Si-C-H-Cl

Dans ce système chimique, la majorité des applications se fait en utilisant des composés de la famille $(\text{CH}_3)_x\text{SiCl}_{4-x}$ [34] et plus particulièrement le diméthylchlorosilane (DMS) $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ et le méthyltrichlorosilane (MTS) CH_3SiCl_3 [15,16].

Les applications où le carbone et le silicium proviennent de deux espèces chimiques distinctes sont peu nombreuses. Le tétrachlorosilane est alors souvent employé avec, par exemple, le toluène [35] ou le tétrachlorométhane [36]. Dans ces deux cas, les dépôts ont lieu à haute température ($T > 1200^\circ\text{C}$) dans un four à parois froides et un gaz vecteur, l'hydrogène, leur est associé. On peut également citer l'emploi du dichlorosilane SiH_2Cl_2 en association avec le propane [37].

La pyrolyse de tout composé du système chimique Si-C-H-Cl produit du **chlorure d'hydrogène HCl**. Ce produit corrosif limite l'utilisation de cette famille de précurseurs, en électronique notamment où les dépôts se font souvent sur un substrat de silicium. En effet, à température élevée, le silicium est attaqué par HCl pour donner des chlorosilanes SiCl_x volatiles.

2.4.3. Méthyltrichlorosilane (MTS) : CH_3SiCl_3

C'est le précurseur choisi dans cette étude car il est couramment employé dans l'industrie, pour l'élaboration de la matrice des CMC [17,18] ou le revêtement de particules de combustibles nucléaires [38], comme en laboratoire [15,16]. En effet, c'est un produit au prix de revient peu élevé qui se décompose dès les basses températures : c'est-à-dire 700°C environ à 101kPa et environ 900°C à 10kPa. De plus le rapport Si/C est égal à 1.

Le MTS est liquide dans les conditions standard de température et de pression (fig. 2). Il doit donc être (i) entraîné par barbotage d'un gaz vecteur, qui est le plus souvent l'hydrogène et plus rarement l'argon, dans le MTS liquide maintenu à une température donnée ou (ii) directement évaporé.

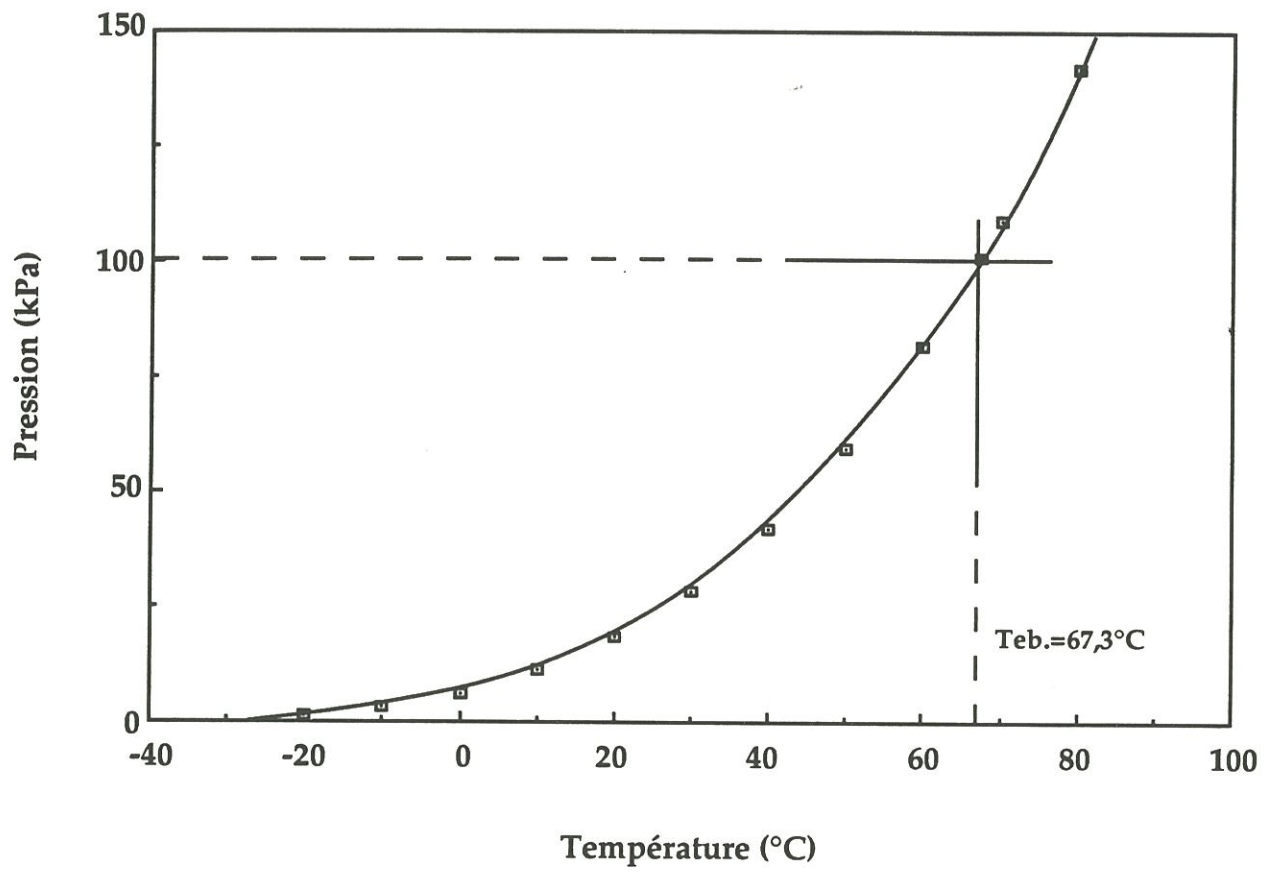


Figure 2. Variation de la tension de vapeur saturante du MTS avec la température

3. STRUCTURE DU CARBURE DE SILICIUM

Dans le carbure de silicium, chaque atome de carbone (ou de silicium) est placé au centre d'un tétraèdre, formé par quatre atomes de silicium (ou de carbone). De par la faible différence d'électronégativité entre le carbone et le silicium, **la liaison présente un fort caractère covalent** (le caractère ionique est de l'ordre de 10%).

Deux tétraèdres situés dans deux couches successives, peuvent être positionnés de deux manières différentes (fig. 3) : soit les triangles de projection sont superposables et déduits l'un de l'autre par une simple translation, soit ils sont tête-bêche et une translation suivie d'une rotation à 180° les relie. On obtient ainsi les deux structures de SiC dont les degrés de symétrie sont les plus élevés : (i) la structure diamant ou **blende** à symétrie cubique et (ii) la structure **würtzite** à symétrie hexagonale (fig. 4). Entre ces deux structures, de nombreuses combinaisons sont possibles [39]. En effet, SiC est connu pour exister sous un nombre important de formes cristallographiques, dites **polytypes**, qui ne diffèrent que dans la direction $\langle 111 \rangle_{\text{cubique}}$ ou $\langle 0001 \rangle_{\text{hexagonale}}$ de l'espace [40,41]. Suivant cette direction, SiC peut être décrit comme la succession de **couches biatomiques de silicium et de carbone**, succession qui peut être :

- soit **périodique**. Ces polytypes sont souvent nommés suivant la notation de Ramsdell [42]. Dans cette notation, le nombre de bicouches nécessaires pour décrire le motif de base est suivi d'une lettre, caractéristique du groupe de symétrie du cristal. Il n'existe qu'un seul polytype régulier à symétrie cubique, il s'agit de la forme 3C ou β . Par contre, plus d'une centaine de polytypes hexagonaux ou rhomboédriques ont été caractérisés, en particulier par diffraction des rayons X, dans des cristaux élaborés par le procédé d'Acheson ou le procédé de Lely.

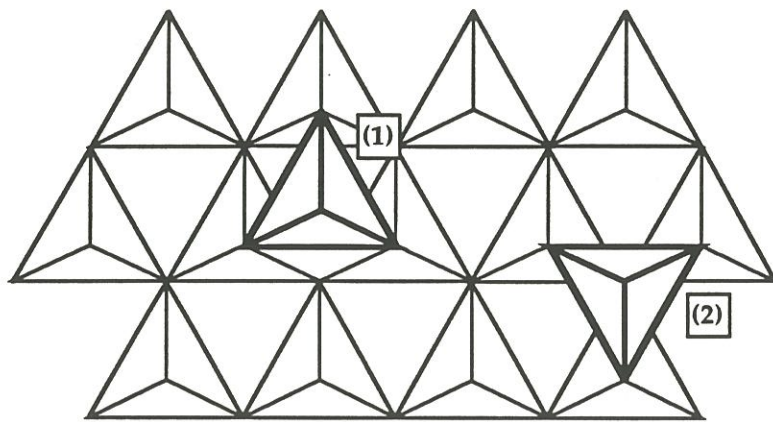


Figure 3. Orientation relative des tétraèdres dans deux couches successives :

- (1) parallèle
- (2) anti-parallèle

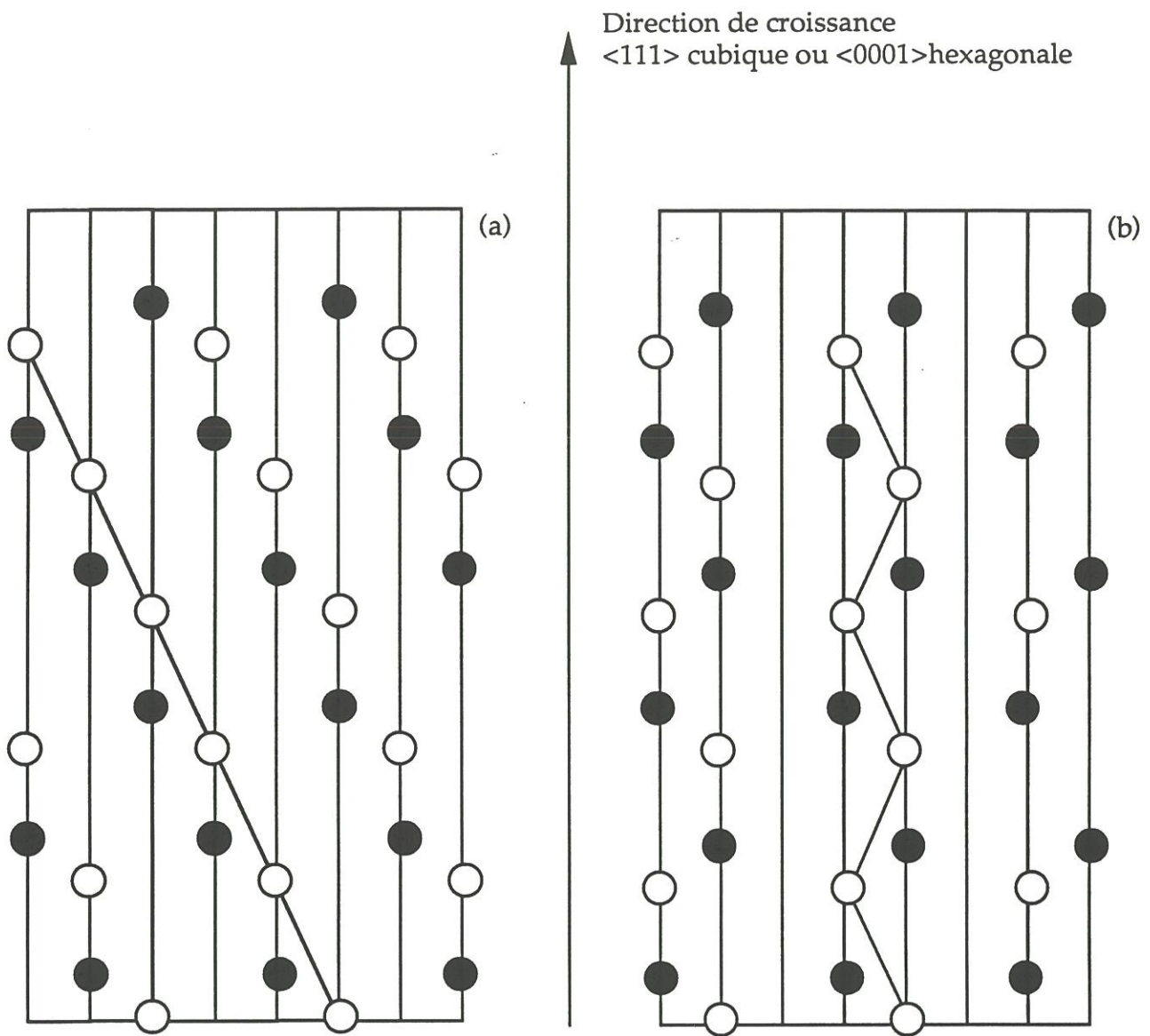


Figure 4. Empilement des bicouches Si (○) et C (●)
 - (a) structure cubique (ABC)
 - (b) structure hexagonale (AB)

- soit **apériodique**. Le polytype désordonné unidimensionnel a été mis en évidence par microscopie électronique en transmission dans des dépôts élaborés par infiltration chimique en phase vapeur à partir de méthyltrichlorosilane et d'hydrogène [43].

La forme cubique à faces centrées, dite SiC- β ou SiC-3C, de paramètre de maille $a=4,3590 \text{ \AA}$ et thermodynamiquement stable pour $T<2000^\circ\text{C}$, est une structure couramment observée dans le cas des dépôts de SiC élaborés par CVD [15,16,44,45]. L'anisotropie du dépôt suivant la direction $\langle 111 \rangle$ a déjà été mise en évidence par plusieurs auteurs [44,45], qui indiquent également qu'une augmentation de température induit un changement de la direction de croissance préférentielle du dépôt. Pour $T>1200^\circ\text{C}$, les plans (220) sont parallèles au substrat [44]. L'obtention de carbure de silicium hexagonal par voie gazeuse est rarement rapportée et, dans tous les cas, elle est en présence de la forme cubique [36,45].

4. PROCESSUS DE NUCLEATION ET DE CROISSANCE DU CARBURE DE SILICIUM

La maîtrise et l'amélioration de la synthèse et des propriétés du carbure de silicium nécessitent une connaissance approfondie des mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors du dépôt.

La formation d'un solide par voie gazeuse est le résultat de 2 étapes successives, la nucléation puis la croissance qui mettent en jeu un même phénomène : l'adsorption.

4.1. Phénomènes d'adsorption

Les réactions chimiques, qui se produisent à l'interface entre la phase gazeuse et le solide, sont une étape particulièrement importante du processus de dépôt. En effet, la réaction de dépôt est localisée à la surface de contact entre le solide et le gaz, sauf dans des conditions particulières de haute température et de pression élevée où la formation du solide a lieu dans la phase gazeuse. On parle alors de nucléation en phase homogène.

L'influence de la nature du substrat sur la cinétique de dépôt montre qu'il existe des forces spécifiques s'exerçant à la surface du solide. Par exemple, le dépôt de SiC sur un substrat de silice a une cinétique très lente par rapport à celle observée sur un substrat de graphite, de silicium ou de carbure de silicium [46]. Ces forces résultent d'une répartition dissymétrique des liaisons atomiques au voisinage de la surface (environ quelques Å). La fixation des molécules à la surface constitue le phénomène d'adsorption.

On distingue essentiellement deux types d'adsorption, suivant la nature de la liaison créée entre l'espèce gazeuse et la surface du solide : la **physisorption** et la **chimisorption**, dont les caractéristiques sont portées au tableau 3.

Dans le processus en phase hétérogène à l'interface entre le gaz et le solide observé en CVD, c'est essentiellement la chimisorption qui intervient. Différents modèles d'adsorption ont été proposés [47].

- Modèle de Langmuir

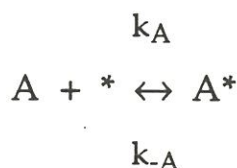
Dans ce modèle, la chimisorption est présentée comme un phénomène conduisant à la formation d'un film monomoléculaire à la surface du solide, où

Physisorption	Chimisorption
<p data-bbox="427 443 785 517">Energie d'activation inférieure à $\approx 40\text{kJ/mol}$</p> <p data-bbox="347 595 865 703">L'adsorption n'est appréciable que pour des températures \leq au point d'ébullition de l'adsorbat</p> <p data-bbox="363 781 849 889">L'augmentation de la quantité adsorbée croît quand la pression augmente</p> <p data-bbox="392 967 820 999">Formation de multicouches</p> <p data-bbox="402 1120 810 1193">La molécule adsorbée conserve son individualité</p>	<p data-bbox="1034 443 1391 517">Energie d'activation supérieure à $\approx 50\text{kJ/mol}$</p> <p data-bbox="1031 595 1410 669">L'adsorption peut exister à hautes températures</p> <p data-bbox="989 781 1452 889">L'augmentation de la quantité absorbée diminue quand la pression augmente</p> <p data-bbox="1056 967 1385 1041">Formation d'au plus, une monocouche</p> <p data-bbox="995 1120 1445 1193">Modification structurale de la molécule adsorbée</p>

Tableau 3. Caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption.

tous les sites sont énergétiquement équivalents. Quand le gaz est constitué par l'espèce A à la pression P_A , la fraction de surface recouverte par A est représentée par :

$$\theta_A = \frac{\text{nombre de molécules adsorbées}}{\text{nombre de sites disponibles à la surface du solide}}$$



L'état d'équilibre résulte de l'égalité entre la vitesse d'adsorption et la vitesse de désorption, avec :

$$-R_{\text{ads.}} = k_A \cdot P_A \cdot \theta, \text{ où } \theta = \text{taux de sites libres} = 1 - \theta_A, \text{ et}$$

$$-R_{\text{des.}} = k_{-A} \cdot \theta_A$$

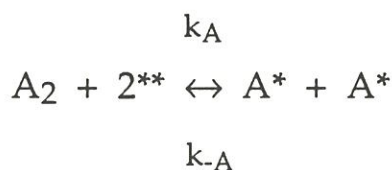
A l'équilibre, la fraction de sites du solide occupés par l'espèce A est :

$$\theta_A = \frac{K_A \cdot P_A}{1 + K_A \cdot P_A}. \text{ C'est une fonction de la pression partielle de l'espèce A. A}$$

basse pression, θ_A est égal à $K_A \cdot P_A$, et à pression élevée, θ_A est égal à 1.

Ce modèle est très simple puisque les atomes ou molécules n'occupent qu'un seul site sur la surface et ne sont pas dissociés. Aussi, afin de décrire d'autres types de réactions observées en phase hétérogène, des extensions de ce modèle ont été proposées.

- Adsorption avec dissociation



Dans ce cas, la vitesse d'adsorption est $R_{ads.} = k_A \cdot P_{A2} \cdot \theta_A^2$ et la vitesse de désorption est : $R_{des.} = k_{-A} \cdot \theta_A^2$. A l'équilibre, $\theta_A = \frac{K_A^{1/2} \cdot P_{A2}^{1/2}}{(1 + K_A^{1/2} \cdot P_{A2}^{1/2})}$.

• Adsorption compétitive

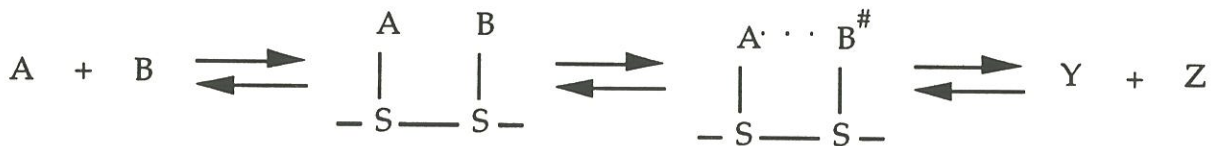
Ce cas peut être rencontré lorsque la cinétique des réactions de surface met en jeu deux espèces A et I qui peuvent s'adsorber sur les mêmes sites. Il y a alors compétition entre eux pour l'adsorption. Lorsqu'une des deux espèces, e.g. I, ne participe pas à la réaction, son adsorption bloque des sites réactifs, et la vitesse du processus peut diminuer : on parle alors d'**inhibition**. La vitesse s'écrit :

$$v = k\theta_A = \frac{kK_A P_A}{1 + K_A P_A + K_I P_I}, \text{ expression qui se simplifie en } \frac{kK_A P_A}{K_I P_I}, \text{ dans}$$

le cas où la quantité d'inhibiteur adsorbé est importante.

• Mécanisme de Langmuir-Hinshelwood

Il y a réaction entre deux molécules A et B, adsorbées sur des sites voisins.



Dans l'hypothèse où les réactifs sont adsorbés sur des sites identiques, les fractions de surface recouvertes par les espèces A et B sont telles que :

$$\theta_A = \frac{K_A \cdot P_A}{1 + K_A \cdot P_A + K_B \cdot P_B} \text{ et } \theta_B = \frac{K_B \cdot P_B}{1 + K_B \cdot P_B + K_A \cdot P_A}$$

La vitesse de réaction s'écrit :

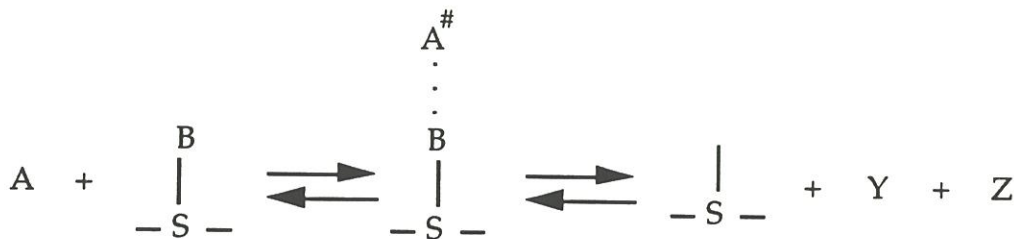
$$v = k\theta_A\theta_B = \frac{K_A \cdot K_B \cdot P_A \cdot P_B}{(1 + K_A \cdot P_A + K_B \cdot P_B)^2}$$

Dans le cas où les pressions partielles P_A et P_B sont suffisamment faibles pour que $K_A.P_A$ et $K_B.P_B$ soient négligeables devant 1, la loi de vitesse devient :

$$v = k K_A.K_B.P_A.P_B, \text{ ce qui conduit à un ordre global de 2.}$$

• Mécanisme de Langmuir-Rideal

Ce mécanisme concerne la réaction entre une molécule adsorbée, B, et une molécule dans la phase gazeuse, A.



$$\text{La vitesse de réaction s'écrit : } v = k\theta_B P_A = \frac{kK_B P_B P_A}{1 + K_B P_B}$$

Les mécanismes de Langmuir-Hinshelwood et de Langmuir-Rideal sont souvent mis en œuvre dans des études théoriques, menées pour faciliter l'interprétation des résultats cinétiques expérimentaux de croissance [48,49]. Ces modèles sont constitués d'une série de réactions élémentaires. Les étapes d'adsorption/désorption sont supposées être suffisamment rapides pour que l'équilibre soit atteint, si ce n'est pour une étape qui est considérée comme limitante. Cependant, dans certains cas, ces modèles ne décrivent pas de façon correcte les résultats expérimentaux. Ainsi, (i) quand l'équilibre adsorption/désorption n'est pas atteint ou (ii) lorsque il y a plusieurs étapes irréversibles, parmi lesquelles on ne peut distinguer une étape limitante, la vitesse globale du processus peut être approchée par l'hypothèse de l'état stationnaire.

4.2. Processus de nucléation

Cette étape représente, en quelque sorte, la naissance du dépôt, et à ce titre, elle est déterminante pour sa croissance et pour ses caractéristiques finales. Cependant, l'étude expérimentale de cette étape est peu développée car elle est difficile à mener.

Dans un premier temps, il y a adsorption des espèces réactives sur le substrat. Puis, après diverses réactions de surface, certaines espèces adsorbées s'agglomèrent pour donner naissance à une phase solide : c'est l'étape de nucléation hétérogène ou de germination.

On distingue trois modes de germination :

(1) **Le mode Volmer - Weber est le plus commun en CVD.** Il se rencontre dans le cas où les liaisons entre le dépôt et le substrat sont faibles ou bien pour des conditions de croissance irréversible (forte sursaturation γ^*). Le dépôt se fait sous la forme de **germes en trois dimensions**, ce qui conduit à la formation d'un **dépôt polycristallin**.

(2) Le mode Franck - Van der Merwe apparaît en particulier lorsque les liaisons entre le dépôt et le substrat sont fortes. Les atomes restent condensés sous la forme d'une **monocouche**, ce qui conduit à un dépôt monocristallin. C'est le mode de nucléation rencontré lors de la **croissance par épitaxie**.

(3) Dans le mode Stranski - Krastanov, le dépôt donne naissance à des filots en trois dimensions après un début de germination couche par couche.

* Paramètre qui quantifie l'écart du système à l'équilibre thermodynamique

Lespiaux [46] a mené une étude du processus de nucléation du carbure de silicium à partir du système MTS-H₂. Des résultats expérimentaux de nucléation hétérogène ont été discutés sur la base de calculs :

- thermodynamiques de la sursaturation γ du système,
- d'adsorption, basés sur un modèle de Langmuir.

Ces travaux ont montré l'importance de γ dans le contrôle des propriétés micro-structurales liées au processus de nucléation hétérogène qui se fait, dans tous les cas étudiés, suivant le mode Volmer - Weber. Ainsi, pour des conditions de **faible sursaturation**, à savoir des conditions de température et de pression élevées de l'ordre de 1100°C et de 20kPa, la densité de germes est d'environ $6,5 \cdot 10^{12} \text{m}^{-2}$. Ceci conduit à un **dépôt sub-microcristallisé**, avec des **cristallites colonnaires et une morphologie facettée**. Au contraire, pour des **valeurs élevées de γ** , obtenues dans des conditions de basse température ($T \approx 900^\circ\text{C}$) et de basse pression ($P \approx 3 \text{kPa}$) la densité de germes est d'environ de $1,5 \cdot 10^{14} \text{m}^{-2}$. Le dépôt est **nanocristallisé et isotrope** avec une **morphologie de surface lisse**.

Les radicaux **hydrogène** et **chlore** sont les espèces **majoritairement adsorbées**. **SiCl₃, SiCl₂, CH₃ et C₂H₂** sont les **principales espèces conduisant au dépôt**. Leur taux de recouvrement est fortement conditionné par la nature de la surface du substrat et les conditions d'élaboration.

4.3. Processus de croissance

La croissance du dépôt est un processus complexe de par (i) les nombreuses étapes physico-chimiques mises en jeu (fig. 1) et (ii) les nombreuses espèces chimiques pouvant intervenir dans les réactions en phase homogène et en phase hétérogène.

4.3.1. Etudes théoriques

• Thermodynamique

Le calcul de l'équilibre thermodynamique est basé sur la minimisation de l'énergie libre du système. C'est un outil puissant et rapide pour mettre en évidence, dans une large gamme des paramètres pression, température et composition de la phase gazeuse :

- (1) les espèces gazeuses réactives prépondérantes dans le processus de dépôt,
- (2) les phases solides formées,
- (3) l'influence du substrat sur la nature du dépôt.

Dans le système Si-C-H-Cl, Fishman et Petuskey [50] ont déterminé la composition de la phase gazeuse à l'équilibre pour $T=1600\text{K}$, $\text{H}_2/\text{Si}=100$, $\text{Cl}/\text{Si}=3$ et $P=101\text{kPa}$. Les espèces gazeuses majoritaires sont H_2 et HCl . SiCl_2 , SiCl_3 et les chlorosilanes $\text{SiH}_{4-x}\text{Cl}_x$ sont les précurseurs du silicium présents en plus grande quantité. Le précurseur du carbone est CH_4 qui est remplacé par C_2H_2 dans le cas d'un rapport C/Si élevé.

Dans le cas du système $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$, la composition de la phase gazeuse a été calculée par Christin et al. [51] et Prébendé [52]. Ce dernier a montré que les précurseurs du silicium et du carbone étaient respectivement SiCl_2 et CH_4 . Dans des conditions de faible dilution, de basse pression et de température élevée, l'espèce source du carbone est C_2H_2 . D'après Christin et al. [51], l'espèce siliciée majoritaire serait SiCl_4 pour une phase gazeuse initiale peu diluée et SiH_3Cl dans le cas de fortes dilutions.

Fishman et Petuskey [50] ont présenté les conditions de dépôt de SiC- β pur et en codépôt avec du silicium ou du carbone élémentaire, en fonction des

rappports C/Si et H₂/Si pour un rapport Cl/Si constant. La température a une influence très nette sur l'étendue des différentes phases. Une diminution de T étend le domaine SiC-β+Si au détriment du domaine SiC-β pur. Les codépôts SiC-β+C sont favorisés par une diminution du rapport H/Si et une augmentation des rapports C/Si et Cl/Si. Pour un rapport Si/C égal à 1 (cas du MTS), T=1473-1700K et P=10⁵Pa, les phases présentes sont SiC-β pour H₂/Si>100 et SiC-β+C pour H₂/Si<100.

Kington et al. [53] ont étudié les systèmes Si-C-H et Si-C-H-Cl pour des mélanges précis de gaz réactifs et des conditions variées de température (1000-2000K) et de pression (10²-10⁶ Pa). Tous ces paramètres influencent fortement la nature des phases présentes et leur domaine d'obtention. Dans le cas du mélange CH₃SiCl₃/H₂, leurs résultats sont tout à fait en accord avec ceux de Christin et al. [51], qui ont montré que SiC est déposé dans une large gamme de conditions : P=10²-10⁵Pa, T=1000-2000K et α=PH₂/PCH₃SiCl₃=100-1000. Le codépôt SiC+C apparaît pour des valeurs de α inférieures à 100. Le remplacement de l'hydrogène par de l'argon conduit à un codépôt SiC+C quelles que soient les conditions.

SiC est un substrat inerte vis à vis de la phase gazeuse. Par contre, un substrat de graphite augmente le rendement en carbone au début du dépôt [51].

Pour des conditions de température et de pression suffisamment élevées, la convection et la diffusion sont lentes par rapport aux réactions chimiques. Dans ce cas, le calcul de l'équilibre thermodynamique hétérogène décrit correctement le système chimique. Par contre, beaucoup de dépôts se font dans des conditions de basse température et sous pression réduite. Le système chimique est alors loin de l'équilibre, les réactions chimiques limitent la

cinétique du processus. Les études thermodynamiques ne peuvent donc rendre compte de l'expérience de façon rigoureuse, mais sont à considérer comme des éléments de réflexion. En effet, des dépôts présentent un excès de silicium [46] alors que la thermodynamique prévoit, pour les mêmes conditions d'élaboration, un dépôt de SiC stœchiométrique. Fishman et Petuskey [50] ont été parmi les premiers à avoir cherché une explication à cet écart, qu'ils attribuent à des facteurs cinétiques. D'après eux, les précurseurs siliciés auraient un coefficient de collage sur la surface plus important que celui des précurseurs carbonés.

Les réactions de dépôt chimique en phase vapeur se font à des températures suffisamment élevées ($T \geq 1000$ K) pour que des espèces radicalaires (trichloro-silyl, alkyl...) ou insaturées (e.g. dichloro-silylène : SiCl_2) soient formées. De plus les silylènes sont connus pour être fort réactifs vis à vis d'espèces carbonées insaturées, comme C_2H_2 ou C_2H_4 [54]. Il n'est donc pas impossible que des espèces organosiliciées participent au processus de dépôt. Allendorf [55] a calculé les concentrations à l'équilibre des espèces produites lors de la pyrolyse de composés du système Si-C-H et en particulier SiH_4 , C_2H_2 et H_2 . En plus des espèces siliciées et carbonées, il a introduit 37 molécules contenant à la fois du silicium et du carbone. Les résultats montrent que les espèces organosiliciées Si_2C , SiCCH et HSiCCH , peuvent participer à la croissance épitaxiale de SiC dans des conditions de basse température et de basse pression.

Les modèles cinétiques nécessitent des données thermodynamiques fiables. Or, les données thermodynamiques sur les composés des systèmes Si-C-H et Si-C-H-Cl sont limitées. Les chaleurs de formation sont disponibles seulement pour les espèces stables. En ce qui concerne les espèces instables à température ambiante, très peu ont pu être mises en évidence, de sorte que les

mesures expérimentales des propriétés thermodynamiques sont difficiles à faire. Aussi, Allendorf et Melius ont conduit des calculs *ab initio* pour déterminer les propriétés thermodynamiques, en fonction de la température, des espèces stables et instables dans les systèmes chimiques Si-C-H [56] et Si-C-H-Cl [57].

- Modélisation des phénomènes physico-chimiques

La conception d'un réacteur CVD et le choix des conditions d'élaboration ont longtemps été effectués par des méthodes semi-empiriques. Cependant, le développement de l'industrie électronique a imposé des critères de qualité des dépôts de plus en plus contraignants. Afin de répondre à ces exigences, la modélisation des phénomènes de transport dans les réacteurs a connu un essor important à partir du début des années 80, aidée en cela par des moyens informatiques puissants.

La plupart des modèles ont été développés pour le dépôt de silicium. Ils prennent en compte les phénomènes de transport, dans des réacteurs de géométrie plus ou moins complexe, afin de décrire en particulier les champs de vitesse des gaz, les champs de concentration des diverses espèces et leur évolution avec les différents paramètres CVD [58-60]. Cependant, la validité de ces modèles est liée à la **connaissance des lois cinétiques** gouvernant les processus chimiques. Les mécanismes réactionnels sont généralement mal connus, sauf dans le cas du dépôt de silicium à partir du silane SiH_4 dilué par l'hydrogène [58]. En effet, la chimie de ce système est relativement simple et assez bien connue. Dans le cas de systèmes chimiques plus complexes, on introduit simplement un flux de consommation de l'espèce source, i. e. de production de dépôt, aux parois. De plus, les transferts de chaleur sont souvent traités de manière simplifiée. Or la température du substrat est l'un des paramètres les plus influents. Azzaro et al. [61-62], dans le cas du dépôt de Si à

partir de SiH_4 et H_2 , ont ainsi proposé un modèle où l'aspect thermique est traité de manière complète. Coltrin et al. [63] ont été les premiers à proposer un modèle associant la cinétique chimique et les phénomènes de transfert. En effet, ils ont pris en compte un jeu détaillé de réactions chimiques avec plusieurs constantes cinétiques estimées pour décrire les mécanismes se produisant dans le système chimique.

La modélisation des phénomènes physico-chimiques (transport / réactions) mis en jeu dans le dépôt de SiC est limitée par le **manque de connaissance des lois cinétiques** contrôlant les processus chimiques.

Stinespring et Wormhoudt [25] ont proposé une des premières études prenant en compte les différents aspects du processus de dépôt chimique en phase vapeur, lors de la croissance par épitaxie de SiC. Les concentrations des espèces près du substrat ont été déterminées par le calcul de l'équilibre thermodynamique. Ces valeurs ont été comparées à celles obtenues par une étude cinétique, dont les données proviennent de la littérature. Par une modélisation précise du profil thermique, les pressions partielles des différentes espèces ont été déterminées en tout point du réacteur.

Récemment, des modèles cinétiques ont été développés afin de modéliser les vitesses et la composition des dépôts de SiC dans les systèmes chimiques Si-C-H et Si-C-H-Cl. Pour une modélisation plus fidèle du processus physico-chimique, ces modèles ont été introduits dans des codes de calculs, développés pour modéliser les écoulements dans un réacteur CVD.

Allendorf [64] a modélisé le dépôt de SiC stœchiométrique, à partir du silane SiH_4 , du propane C_3H_8 et de l'hydrogène, à 101kPa. La pyrolyse de SiH_4 et de C_3H_8 est modélisée par 83 réactions élémentaires en phase homogène. Le

dépôt est décrit par un jeu de 36 réactions en phase hétérogène. Les réactions ainsi que les constantes cinétiques sont extraites de la littérature. Les données manquantes ont été calculées à partir de données thermochimiques. Ces travaux représentent la première simulation du dépôt de SiC qui prenne en compte de façon aussi détaillée, à la fois les réactions en phase gazeuse et les réactions de surface. Ce mécanisme réactionnel est couplé aux phénomènes de transfert, ce qui conduit à une modélisation complète du dépôt - profils en température, profils de concentration et de vitesse des espèces gazeuses et profils de dépôt - en fonction des paramètres d'élaboration.

Sotirchos et Papasouliotis [65] ont proposé un modèle cinétique, couplé à un modèle de transport, pour le dépôt de SiC à partir de MTS, dans un réacteur tubulaire à parois chaudes. Ce modèle inclut des réactions en phase homogène, qui conduisent à la formation des précurseurs effectifs, et des réactions de surface, qui conduisent à la formation de SiC pur et en codépôt avec du silicium ou du carbone. Cette modélisation a permis de mettre en évidence l'influence de la pression et de la position du substrat par rapport à l'entrée du réacteur, sur la vitesse et la composition du dépôt. De plus, elle rend compte d'un certain nombre de résultats expérimentaux reportés dans la littérature.

Fedou et al. ont proposé une modélisation des phénomènes de diffusion se produisant lors de l'infiltration en phase vapeur dans un pore cylindrique rectiligne [66]. Ils l'ont appliquée à la CVI de SiC, à partir du mélange $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$ [67], afin de mettre en évidence les effets des paramètres expérimentaux, sur l'homogénéité de l'épaisseur de dépôt et les profils en concentration des espèces gazeuses. Une confrontation avec l'expérience a été réalisée pour valider le modèle et les hypothèses faites sur la chimie du système.

4.3.2. Etudes cinétiques expérimentales

• Réactions en phase homogène

La majorité des études cinétiques expérimentales menées lors du dépôt de SiC dans le système Si-C-H-Cl portent sur la cinétique de croissance. Les réactions **en phase homogène** qui conduisent à la formation des espèces source effectives sont très peu étudiées. Burgess et Lewis [68] ont déterminé la loi cinétique de décomposition en phase homogène du méthyltrichlorosilane CH_3SiCl_3 , en présence d'hydrogène et à pression atmosphérique dans un réacteur CVD à parois chaudes. Ils ont trouvé un ordre 1 par rapport au MTS, un ordre nul par rapport à H_2 ainsi qu'une énergie d'activation de 360kJ/mol.

• Réactions en phase hétérogène

La cinétique globale du processus de dépôt peut être évaluée en mesurant la vitesse de croissance R (en $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, si on mesure la prise de masse, ou en $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ si on se réfère à l'épaisseur). La cinétique est contrôlée soit par les transferts de masse (figure 1, étapes 1, 3, 5 et 6) soit par les réactions chimiques (figure 1, étapes 2, 4a, 4b et 4c). Dans le premier cas, le système est dit en **régime de transfert de masse (RTM)** ; dans le second cas, le système est dit en **régime de contrôle chimique (RCC)**.

Pour une composition initiale de la phase gazeuse, la nature du contrôle cinétique dépend des conditions d'élaboration : pression totale P , température T et débit total Q (tableau 4). C'est à partir des courbes donnant les variations de la vitesse de dépôt R en fonction de T , P et Q que l'on peut déterminer expérimentalement la transition RCC/RTM. D'une manière générale, **quand R dépend de T , de P mais est indépendant de Q , les réactions chimiques constituent l'étape limitante (RCC)**. Inversement, lorsque R est indépendant

		T	P	Q
Régime de Transfert de Masse	Flux molaire de l'espèce i			
	<p>Convectif</p> $J_{Ci} = c_i \cdot u = \frac{P_i \cdot Q}{\mathcal{R}T \cdot S}$ $= \frac{x_i \cdot P \cdot Q_s \cdot P_s \cdot T}{\mathcal{R}T \cdot S \cdot P \cdot T_s}$ <p>Variation en $x_i \cdot Q_s$</p>	→	→	↗
Régime de Contrôle Chimique	Diffusionnel			
	$J_{di} = -D \frac{\partial c_i}{\partial z} = -D \frac{\partial P_i}{\mathcal{R}T \partial z}$ $= -D \frac{P \partial x_i}{\mathcal{R}T \partial z}$ <p>D(Fick) varie en $T^{n-1} P^{-1} M^{-1/2}$</p> <p>Variation en $T^{n-1/2} M^{-1} Dz^{-1}$</p> <p>$1,5 \leq n \leq 2 \quad 0,5 \leq n' \leq 1$</p>	↔	→	↗
	Réactions en phase homogène et en phase hétérogène			
	<p>ordre n par rapport à l'espèce i</p> $J_{ri} = k \cdot c_i^n = k \left \frac{x_i P}{\mathcal{R}T} \right ^n$ <p>varie en $\exp(-E_a/\mathcal{R}T) \frac{P^n}{T^n}$</p>	↗	↖	→

Tableau 4. Variations de la vitesse de dépôt avec les conditions physico-chimiques

de T, de P mais est fonction de Q, les transferts de masse constituent alors l'étape limitante (RTM).

Les lois cinétiques expérimentales de la forme : $R = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{\mathfrak{R}T}\right) \prod_i P_i^{\nu_i}$

avec : k_0 = facteur préexponentiel de la constante cinétique,

E_a = énergie d'activation apparente du processus chimique global,

ν_i = ordre réactionnel apparent par rapport à l'espèce i,

et \mathfrak{R} = constante des gaz parfaits,

peuvent être établies dans le domaine RCC.

L'énergie d'activation est déterminée à partir de la pente de la droite $\ln R = f(1/T)$. L'ordre par rapport à l'espèce i (i = réactif initialement introduit dans la phase gazeuse) est déterminé en maintenant toute pression partielle $P_{j \neq i}$ constante. Par conséquent, la pression totale varie mais aussi la composition du mélange. Quand i est un produit de réaction, il est introduit dans le mélange gazeux initial. Afin de maintenir constant le temps de séjour des gaz dans le réacteur, le débit total peut varier.

Ce type de méthodologie a été appliquée de façon plus ou moins complète dans l'étude de plusieurs systèmes chimiques : dépôt de BN à partir de $\text{NH}_3\text{-BF}_3\text{-Ar}$ [69], de Si_3N_4 à partir de $\text{Si}(\text{CH}_3)_4\text{-NH}_3\text{-H}_2$ [70], de TiO_2 à partir de $\text{TiCl}_4\text{-O}_2$ [71]... Par contre, dans le cas du dépôt de SiC, la majorité des travaux portent sur la détermination de l'énergie d'activation.

A partir des énergies d'activation et des ordres partiels apparents par rapport aux espèces initiales et aux produits stables de réactions, des mécanismes réactionnels sont établis. Ils mettent en œuvre des phénomènes d'adsorption basés soit sur le modèle de Langmuir-Hinshelwood, soit sur le

modèle de Langmuir-Rideal, décrits de façon succincte dans le paragraphe 4.1. Mais l'existence des intermédiaires réactionnels proposés reste une hypothèse tant que des méthodes expérimentales de caractérisation in-situ n'auront pas été mises en œuvre pour les identifier.

4.3.3. Analyse de la phase gazeuse

La caractérisation expérimentale d'**intermédiaires réactionnels** est une **étape nécessaire** pour déterminer le plus sûrement les mécanismes du dépôt. Le but de ce qui suit n'est pas de faire une présentation exhaustive des techniques de caractérisation des espèces gazeuses, mais de présenter des techniques utilisées dans cette étude ou mises en œuvre dans un réacteur CVD lors du dépôt de SiC.

- Spectroscopie Infra-Rouge

La spectroscopie Infra-Rouge a été utilisée par Burgess et Lewis [68] pour caractériser les produits de pyrolyse de CH_3SiCl_3 dilué par de l'hydrogène. Les gaz de réaction sont condensés dans des pièges cryogéniques puis évaporés dans une cellule IR pour l'analyse. Cependant, une détermination qualitative et à fortiori quantitative des espèces de la famille $\text{SiH}_x\text{Cl}_{4-x}$ est difficile de par le recouvrement de bandes de vibration. Cette technique leur a permis d'établir une loi de décomposition en phase homogène du MTS.

- Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse nécessite le prélèvement d'une grande quantité de gaz ce qui peut perturber localement l'écoulement. Le gaz prélevé est porté d'une pression de 4 à 10 Torr, avant d'être envoyé sous pression dans la colonne. Malgré un coût peu élevé et une mise en œuvre

relativement simple, cette technique a été peu utilisée dans la caractérisation de la phase gazeuse lors d'un procédé CVD. En effet, dans certains cas, l'exploitation des résultats demande un traitement informatique lourd du fait que certains produits sont peu séparés.

Cagliostro et Riccitiello [72] ont analysé par cette technique les produits de pyrolyse du diméthylchlorosilane $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ en présence d'argon. A partir de ces résultats, ils ont établis des mécanismes chimiques rendant compte des résultats expérimentaux, mais sans faire intervenir des intermédiaires réactionnels [73].

• Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse a les avantages de présenter **une forte sensibilité** (limite de détection 10^{-6} - 10^{-5} atm) et une grande rapidité de mesure. Cependant, l'analyse quantitative peut être rendue difficile (i) par le fait que plusieurs espèces conduisent à des fragments de masse identique et (ii) par une obstruction du capillaire par des produits condensés de réaction. Lorsque le prélèvement se fait très près de la zone chaude, le temps de parcours jusqu'à la zone d'analyse est alors suffisamment court pour que la phase gazeuse ne soit pas modifiée. C'est alors une technique d'analyse **quasi in-situ**.

Cette technique est couramment utilisée pour étudier le dépôt chimique en phase vapeur de semiconducteurs et, plus particulièrement, la décomposition en phase homogène des réactifs. Les travaux menés par Ban dans ce domaine font référence. Ainsi, la composition qualitative et quantitative de la phase gazeuse du système Si-Cl-H a été déterminée par Ban et al. [74-76]. Les principales espèces sont H_2 , HCl , SiCl_2 , SiCl_2H_2 , SiCl_3H et SiCl_4 . Les pressions partielles ont été déterminées en fonction de la température, du rapport Cl/H et de la nature chimique des espèces réactives

initiales. Les résultats expérimentaux associés à des calculs de l'équilibre thermodynamique ont permis de proposer un mécanisme réactionnel.

Les réactions chimiques en phase homogène conduisant au dépôt de semiconducteurs III-V [77] (GaAs [78], GaAs_xP_{1-x} [77,79] et In_{1-x}Ga_xP [77,80]) ont également été étudiées, entre autres, à l'aide de cette technique.

La pression partielle d'une espèce *i* est directement proportionnelle à l'intensité du ou des pics correspondant(s). Dans le cas où l'un des éléments a un effet isotopique visible, e. g. le chlore avec une abondance de 25,5% pour ³⁷Cl et 74,5% pour ³⁵Cl, un fragment de la molécule apparaît sous la forme de plusieurs pics qui forment un massif isotopique. Le rapport des pics entre eux est proportionnel à la probabilité de présence des différents isotopes dans le même fragment. Dans les systèmes chimiques Si-Cl-H et Si-C-H-Cl, la difficulté provient du fait que les espèces SiCl_xH_y donnent des fragments identiques. Par exemple, l'intensité du massif correspondant à l'espèce SiCl₂ est proportionnel à P_{SiCl₂} + P_{SiCl₂H₂} + P_{SiCl₃H} + P_{SiCl₄}. L'analyse complète du mélange ne peut être faite que dans la mesure où le spectre de chacune des espèces présentes a pu être établi séparément et dans des conditions d'analyse identiques à celles du mélange. On retranche alors successivement du spectre du mélange réactionnel, le spectre de chacune des espèces en commençant par celle de masse la plus élevée.

• Spectroscopie avec excitation Laser

Les techniques dérivées des spectroscopies Raman et de fluorescence, où l'excitation des molécules se fait par un faisceau laser, sont de véritables moyens d'investigation *in-situ* de la phase gazeuse dans la mesure où aucun prélèvement n'est effectué, aucune sonde n'est introduite dans la zone d'analyse et l'analyse peut être faite à moins de 1 mm des parois. Cependant,

l'enregistrement des données, de 10 s à 20 min suivant la technique et la réponse des espèces analysées, est long par rapport à celui de la spectrométrie de masse notamment (inférieur à 1 s).

Ces techniques ne sont pas exploratoires car (i) une seule espèce peut être étudiée à la fois et (ii) les niveaux électroniques ainsi que les fréquences de vibration et de rotation de l'espèce recherchée doivent être connues. L'application de ces techniques à la caractérisation de la phase gazeuse dans un réacteur CVD impose des contraintes supplémentaires. Tout dépôt sur les hublots rend impossible une analyse quantitative. De plus, les spectres de vibration et de rotation sont fortement déformés à haute température, ce qui rend difficile voire impossible l'interprétation des résultats lorsque l'espèce est complexe ou mal connue et c'est souvent le cas dans le système Si-C-H-Cl, puisque les données spectroscopiques sur les espèces chlorées sont réduites.

Parmi les nombreuses techniques de spectroscopie avec excitation laser, deux ont été plus particulièrement appliquées à la caractérisation de la phase gazeuse dans un réacteur CVD : la **Diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente (DRASC)** et la **Fluorescence Induite par Laser (FIL)**.

La **Diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente** nécessite l'emploi de deux laser, l'un de fréquence fixe ν_1 et l'autre de fréquence accordable ν_2 , dont l'interaction avec le milieu réactionnel crée une onde à la fréquence Anti-Stokes $\nu_{AS}=2\nu_1-\nu_2$ et une onde à la fréquence Stokes $\nu_S=2\nu_2-\nu_1$. On accorde la fréquence ν_2 de telle sorte que la fréquence $\nu_1-\nu_2$ corresponde à un mode de vibration actif de la molécule à caractériser. On balaie alors un domaine réduit de longueur d'onde de l'ordre de 10 Å environ. Le spectre DRASC obtenu représente les différentes raies rotationnelles. Suivant l'homogénéité et la nature du milieu à analyser, les faisceaux sont disposés de manières différentes

[81,82]. Ainsi, dans un réacteur CVD où des gradients de concentrations sont attendus, les faisceaux devront être focalisés sur la zone à analyser. Cette technique a l'avantage de produire un signal de réponse qui a les propriétés de cohérence des laser et qui est colinéaire aux laser excitateurs, ce qui permet d'éliminer toute lumière parasite. Par contre, la sensibilité de détection est faible.

La DRASC a d'abord été mise en œuvre dans des réacteurs de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma et photo-assisté [83]. Par contre, **l'application de la DRASC au procédé CVD activé thermiquement, reste pour l'instant limitée, car elle est de mise en œuvre délicate.** Lückcrath et al. [81] ont les premiers utilisé cette technique, dans un réacteur à parois froides, pour caractériser la phase gazeuse lors du dépôt de GaAs à partir de $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ et AsH_3 . C'est également une technique très bien adaptée pour la détermination, à partir du spectre DRASC de l'hydrogène, des **profils thermiques** dans les réacteurs CVD [82], ou bien pour suivre l'évolution de la température d'une espèce comme SiH_4 dans le dépôt de silicium assisté par plasma à décharge radio-fréquence [84]. L'application de cette technique dans un réacteur à parois chaudes n'avait pas été réalisée, à notre connaissance, jusqu'à cette étude.

La Fluorescence Induite par Laser est un processus d'émission spontanée par suite de la désexcitation d'un niveau atomique (ou moléculaire) peuplé par l'irradiation des atomes (ou des molécules) à l'aide d'un faisceau laser. La longueur d'onde d'excitation λ correspond à la différence d'énergie entre deux niveaux électroniques de l'espèce recherchée. La longueur d'onde du laser d'excitation balaie le domaine spectral autour de λ . Le spectre obtenu rend compte des fréquences de vibration de ces niveaux énergétiques. La détection se fait perpendiculairement à la direction du laser exciteur. Il est

nécessaire que la fenêtre de détection soit aussi grande que possible afin que le signal recueilli soit plus important, ce qui améliore la sensibilité. Cette technique mettant en jeu des phénomènes de résonance, la **délectivité est très bonne**. Aussi, elle a souvent été mise en œuvre pour analyser qualitativement et quantitativement des **espèces radicalaires**.

Sa mise en œuvre dans un réacteur CVD reste encore limitée, bien que ce soit une des techniques les plus fiables pour la détection de radicaux. Ho et Breiland ont ainsi utilisé cette technique pour caractériser la phase gazeuse dans le système Si-H-Cl. Les atomes de silicium ont été quantifiés [85] et l'espèce diatomique Si₂ [86] mise en évidence dans la phase gazeuse lors du dépôt de Si à partir du silane SiH₄ dans un réacteur à parois froides. Les profils de concentration de silicium obtenus et leur évolution avec différents paramètres sont qualitativement en accord avec un modèle cinétique. Quant aux espèces radicalaires, seul HSiCl a été mis en évidence dans un réacteur CVD après la pyrolyse de SiH₂Cl₂ [87]. Une étude récente menée par Dorval a permis de mettre en évidence SiCl₂ et SiCl lors de la pyrolyse de CH₃SiCl₃ en présence d'hydrogène, dans un réacteur à parois froides [88]. La détection a eu lieu en aval de la zone réactionnelle, ce qui montre la stabilité relative de ces espèces. Cependant, de par le manque de données spectroscopiques, aucune mesure quantitative n'a été possible.

L'application de cette technique dans un réacteur à parois chaudes semble difficile car il faut un grand angle de détection. Ceci implique un orifice important dans l'élément chauffant (résistance ou suscepteur) qui créerait une forte perturbation du profil thermique. L'analyse in-situ d'espèces minoritaires et/ou radicalaires nécessiterait l'utilisation de la DRASC mélange 4 ondes [89] dont la délectivité est du même ordre de grandeur que la FIL mais qui présente

l'avantage d'un signal réponse cohérent et d'une détection colinéaire au faisceau incident.

4.3.4. Caractérisation de l'interface gaz-solide

Le suivi in-situ des processus de nucléation et de croissance par des techniques d'analyse de surface a surtout été mené dans le cas du dépôt chimique en phase vapeur de semiconducteurs et en particulier de Si et de GaAs. Dans le cas du carbure de silicium, l'application de ces méthodes en est à ses débuts.

Bermudez [32] a étudié la chimisorption des espèces réactives sur un substrat de silicium lors du dépôt de SiC à partir du tétraéthylsilane $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ par spectroscopie Infra-Rouge d'absorption/réflexion (IRRAS).

La spectroscopie photoélectronique de rayons X (XPS) a été mise en œuvre par Stinespring et al. [90] pour étudier l'adsorption d'hydrocarbures (C_2H_2 , CH_4 et C_3H_8) sur des surfaces de silicium.

Sheldon et al. [91] ont utilisé la diffusion de la lumière d'un laser, technique courante pour déterminer la rugosité des surfaces [92], pour suivre le dépôt de SiC à partir de $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$, dans un réacteur à parois chaudes. La nucléation et la croissance de SiC modifie le spectre de diffraction angulaire généré par un laser He-Ne. Cependant, les résultats obtenus ne sont pas suffisamment précis pour apporter des éléments nouveaux significatifs. En effet, la mise en œuvre de cette analyse in-situ pose des problèmes techniques : (i) une grande partie du signal réponse est perdue en cherchant à éliminer le rayonnement de l'élément chauffant et (ii) des réflexions parasites créées par des filtres et des hublots situés entre le substrat et le détecteur perturbent le signal-réponse.

5. OBJECTIFS ET CONTENU DU MEMOIRE

La synthèse bibliographique précédente a mis en évidence les nombreuses propriétés du carbure de silicium, qui conduisent à autant d'applications spécifiques, en particulier dans le domaine des matériaux composites à vocation aéronautique ou spatiale.

La Société Européenne de Propulsion, partenaire du laboratoire où ce travail a été mené, fabrique notamment des composites à matrice céramique SiC/SiC par ICVI. A l'heure actuelle, le développement de ce procédé à l'échelle industrielle est essentiellement basé sur l'expérience, puisque les étapes fondamentales qui régissent la formation du solide ne sont pas connues avec précision.

La maîtrise et l'amélioration du procédé ICVI d'élaboration des composites à matrice céramique (CMC) SiC/SiC nécessite une connaissance approfondie des processus physico-chimiques mis en jeu. A l'heure actuelle, la modélisation des écoulements, des transferts de masse et de chaleur et de la diffusion dans un réacteur CVD/CVI est maîtrisée. **L'étape limitante à une modélisation complète des procédés CVD/ICVI est l'obtention de données sur les réactions chimiques conduisant au dépôt.**

Le but de cette étude est de déterminer les mécanismes et les schémas réactionnels de dépôt CVD de SiC, à partir du mélange méthyltrichlorosilane (CH_3SiCl_3)/ hydrogène, dans des conditions de basse température ($T \leq 1100^\circ\text{C}$) et de pression réduite ($P < 20\text{kPa}$) favorables à l'infiltration.

L'objectif principal est de permettre, à terme :

- la modélisation de réacteurs CVD de laboratoire et industriels.

- la modélisation de la densification par CVI de substrats poreux modèles ou complexes.

Les **réactions en phase homogène** sont une étape importante du mécanisme global du dépôt, puisqu'elles conditionnent la nature et la quantité des intermédiaires réactifs qui sont les véritables précurseurs de SiC. Le **premier chapitre** du mémoire présente les résultats de l'analyse de la phase gazeuse, par spectrométrie de masse et par spectroscopie laser (DRASC), qui ont permis d'établir, dans deux gammes de pression, **deux lois cinétiques de décomposition en phase homogène de CH_3SiCl_3 en présence d'hydrogène**. Un **mécanisme réactionnel** est associé à chacune d'elles. Les résultats DRASC présentés dans ce chapitre ont été obtenus en collaboration avec l'équipe de M. Péalat de l'ONERA (Palaiseau).

Le **deuxième chapitre** porte sur la **cinétique de dépôt de SiC**. Dans un premier temps, un diagramme pression-température de contrôle cinétique a été établi à partir des mesures de la vitesse de dépôt en fonction des paramètres température, pression totale, débit total et composition de la phase gazeuse. Pour chacun des sous-domaines de ce diagramme, une étape limitante a été proposée sur la base de la valeur de l'énergie apparente d'activation et des résultats de l'analyse de la phase gazeuse, présentés au chapitre précédent. Dans un deuxième temps, **des lois cinétiques expérimentales de dépôt ont été déterminées**, pour des conditions de pression et de température où la cinétique est contrôlée par les réactions chimiques. Des **mécanismes réactionnels**, permettant de rendre compte des ordres partiels apparents, ont été établis.

Afin de préciser et de compléter les résultats précédents, des dépôts, représentatifs de chacun des domaines du diagramme pression-température, ont été caractérisés sur le plan de la morphologie, de la structure, de la

nanostructure et de la composition. Les propriétés physico-chimiques des dépôts ont pu ainsi être reliées au comportement cinétique du système chimique considéré. Ces résultats sont regroupés dans le troisième chapitre. La caractérisation nanostructurale des dépôts (TEM, EELS) a été réalisée par M^e S. Schamm du CEMES-LOE (Toulouse).

REFERENCES

- [1] A. G. ACHESON, Engl. Pat. 17911, 1892.
- [2] J. N. PRING, "The formation of some carbides", J. Chem. Soc., 93 (1909) 2101-2108.
- [3] K. MOERS, "Methods for the preparation of pure high-melting carbides, nitrides and borides and a description of a few of their properties", Z. anorg. allgem. Chem., 198 (1931) 233-261.
- [4] A. E. VAN ARKEL et J. H. DE BOER, "Preparation of pure titanium, zirconium, hafnium and thorium metal", Z. anorg. allgem. Chem., 148 (1925) 345-350.
- [5] R. NASLAIN, "Introduction aux matériaux composites. 2-Matrices Métalliques et Céramiques", Ed. du CNRS/IMC, Bordeaux, 1985.
- [6] S. SOMIYA et Y. INOMATA, "Silicon carbide ceramics", Vol. 1 et 2, Elsevier Applied Science, 1991.
- [7] W. A. BRYANT, "The fundamentals of chemical vapor deposition", J. Mater. Sci., 12(7) (1977) 1285-1306.
- [8] J. A. LELY, "Sublimation process for manufacturing silicon carbide crystals", U. S. Patent 2 854 364, 1958.
- [9] J. M. BLOCHER, Jr. , J. H. OXLEY, "Chemical vapor deposition opens new horizons in ceramic technology", Am. Ceram. Soc. Bulletin, 41 (1962) 81-84.

- [10] K. E. SPEAR, "Thermochemical modeling of steady-state CVD processes", Proc. 9th Intl. Conf. on CVD, Mc D. Robinson, C. H. J. van den Breckel, G. W. Cullen, J.M. Blocher, Jr. et P. Rai-Choudhury eds., The Electrochem. Soc., Pennington, (1984) 81-97.
- [11] S. NISHINO, H. SUHARA, H. ONO et H. MATSANAMI, "Epitaxial growth and electric characteristics of cubic silicon carbide on silicon", J. Appl. Phys., 61 (1987) 4889-4893.
- [12] R. W. BRANDER, "Epitaxial Growth of SiC layers" in Silicon Carbide 1973, R.C. Marshall, J.W. Faust Jr, C.E. Ryab eds., Univ. of South Carolina Press, Columbia, 8-24.
- [13] I. BESMANN et C. E. RYAN, "The growth of silicon carbide needles by the vapor - liquid - solid method", J. of Crystal Growth, 9 (1971) 314-318.
- [14] J. I. FEDERER, "Parametric study of silicon carbide coatings deposited in a fluidized bed", Thin Solid Films, 40 (1977) 89-96.
- [15] J. SCHLICHTING, "Chemical vapour deposition of silicon carbide", Powder Metall. Int., 12(3) (1980) 141-147.
- [16] J. SCHLICHTING, "Chemical vapour deposition of silicon carbide", Powder Metall. Int., 12(4) (1980) 196-200.
- [17] R. NASLAIN, J. Y. ROSSIGNOL, P. HAGENMULLER, F. CHRISTIN, L. HERAUD et J. J. CHOURY, "Synthesis and properties of new composite materials for high temperature applications based on carbon fibers and C-SiC or C-TiC hybrid matrices", Rev. Chim. Min., 18 (1981) 544-564.
- [18] P. J. LAMICQ, G. A. BERNHART, M. M. DAUCHIER et J. G. MACE, "Silicon carbide/silicon carbide composite ceramics", Am. Ceram. Soc. Bulletin, 65(2) (1986) 336-338.
- [19] T. M. BESMANN, R. A. LOWDEN, D. P STINTON et T. L. STARR, "A method for rapid chemical vapor infiltration of ceramic composites", J. de Phys. IV, colloque C5, suppl. au n°5, 50 (1989) 229-239.

- [20] K. SUGIYAMA et E. YAMAMOTO, "Reinforcement and antioxidizing of porous carbon by pulse CVI of SiC", *J. of Mater. Sci.*, 24 (1989) 3756-3762.
- [21] S. DUTTA, R. W. RICE, H. C. GRAHAM et M. C. MENDIRATTA, "Characterization and properties of controlled nucleation thermochemical deposition (CNTD) - silicon carbide", *J. of Mater. Sci.*, 15 (1980) 2183-2191.
- [22] K. E. HAQ et A. J. LEARN, "Chemical processes in silicon carbide formation by reactive deposition and chemical conversion", *J. Appl. Phys.*, 40 (1969) 431.
- [23] Y. HIROHATA, M. KOBAYASHI, S. MAEDA, K. NAKAMURA, M. MOHRI, K. WATANABE et T. YAMASHITA, "Silicon carbide coatings for first-wall candidate materials by r. f. sputtering", *Thin Solid Films*, 63 (1979) 237-242.
- [24] T. KIMURA, S. KAGIYAMA et S. YUGO, "Characteristics of the synthesis of β -silicon carbide by the implantation of carbon ions into silicon", *Thin Solid Films*, 94(3) (1982) 191-198.
- [25] C. D. STINESPRING et J. C. WORMHOUDT, "Gas phase kinetics analysis and implications for silicon carbide chemical vapor deposition", *J. of Crystal Growth*, 87 (1984) 371-380.
- [26] L. C. VEITCH, F. M. TEREPKA et S. A. GOKOGLU, "CVD of silicon carbide on structural fibers : microstructure and composition", *Mat. Res. Soc. Proc.*, 250 (1992) 251-256.
- [27] G. L. HARRIS, K. H. JACKSON, G. J. FELTON, K. R. OSBORNE, K. FEKADE et M. G. SPENCER, "Low-pressure growth of single-crystal silicon carbide", *Materials Research*, 4(2) (1986) 77-80.
- [28] H. KOMIYAMA, H. OYAMADA, S. TANAKA et Y. SHIMOGAKI, "Low temperature synthesis of SiC films by low pressure chemical vapor deposition", *Proc. 11th Intl. conf. on CVD*, K. E. Spear & G. W. Cullen eds., The Electrochem. Soc., Pennington, (1990) 361-367.

- [29] L. S. HONG, Y. SHIMOGAKI et H. KOMIYAMA, "Gas phase reaction in synthesis of SiC films by low-pressure chemical vapor deposition from Si₂H₆ and C₂H₂ at 873K", J. de Phys. IV, colloque C2, suppl. au J. de Phys. II, 1 (1991) 87-93.
- [30] S. TANAKA et H. KOMIYAMA, "Growth mechanism of silicon carbide films by chemical vapor deposition below 1273K", J. Am. Ceram. Soc., 73(10) (1990) 3046-3052.
- [31] A. FIGUERAS, R. RODRIGUEZ-CLEMENTE, S. GARELIK, J. SANTISO, B. ARMAS, C. COMBESCURE, A. MAZEL, Y. KIHN et J. SEVELY, "Influence of H₂ partial pressure on the morphology and crystallization of SiC layers obtained by LPCVD using tetramethylsilane", J. de Phys. IV, colloque C2, suppl. au J. de Phys. II, 1 (1991) 225-232.
- [32] V. M. BERMUDEZ, "Study of the initial formation of silicon carbide by reaction of tetraethylsilane with silicon", J. Appl. Phys., 71(11) (1992) 5450-5459.
- [33] J. M. AGULLO, "Dépôt chimique en phase vapeur de Si_xC_{1-x} riche en carbone : application au traitement d'interfaces fibres/matrice de matériaux composites SiC/SiC", Thèse N°470, Toulouse, 1991.
- [34] W. VON MUENCH et E. PETTENPAUL, "Preparation of pure and doped silicon carbide by pyrolysis of silane compounds", J. Electrochem. Soc., 125(2) (1978) 294-299.
- [35] C. KAWASHIMA, N. SETAKA et J. NAKAGAWA, "Silicon carbide coatings by vapor-phase reaction at high temperature. Fundamental studies on chemical vapor deposition. Part 1.", Intl. Chem. Eng., 7(4) (1967) 749-755.
- [36] R. PAMPUCH et L. STOBIEFSKI, "Morphology of silicon carbide formed by chemical vapor deposition", Ceramurgia Int., 3(2) (1977) 43-52.

- [37] Y. OSHITA et A. ISHITANI, "Low-temperature and selective growth of β -SiC using the $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2/\text{HCl}$ gas system", *J. Appl. Phys.*, 66(9) (1989) 4535-4537.
- [38] T. D. GULDEN, "Deposition and microstructure of vapor-deposited silicon carbide", *J. Am. Ceram. Soc.*, 51 (1968) 424-427.
- [39] G. L. VIGNOLES, "Un modèle dynamique simple pour la croissance de polytypes périodiques et désordonnés de SiC en CVD/CVI", Thèse N°892, Bordeaux, 1993.
- [40] A. A. VERMA et P. KRISHNA, "Polymorphism and polytypism in crystals", Wiley, New York, 1966.
- [41] G. R. FISHER et P. BARNES, "Towards a unified view of silicon carbide polytypism", *Phil. Mag. B*, 61(2) (1990) 217-236.
- [42] L. S. RAMSDELL, "Studies on silicon carbide", *Am. Mineralogist*, 32 (1947) 64-82.
- [43] S. SCHAMM, A. MAZEL, D. DORIGNAC et J. SEVELY, "HREM identification of one-dimensionally disordered polytypes in the SiC (CVD) matrix of SiC / SiC composites", *Microscopy, Microanalysis, Microstructure*, 2(1) (1991).
- [44] M. G. SO et J. S. CHUN, "Growth and structure of chemical vapor deposited silicon carbide from methyltrichlorosilane and hydrogen in the temperature range of 1100 to 1400°C", *J. Vac. Sci. Technol.*, A6 (1) (1988) 5-8.
- [45] J. CHIN, P. K. GANTZEL et R. G. HUDSON, "The structure of chemical vapor deposited silicon carbide", *Thin Solid Films*, 40 (1977) 57-72.
- [46] D. LESPIAUX, "Processus de nucléation/croissance et caractérisation microstructurale de céramiques base SiC obtenues par CVD/CVI dans le système Si-C-H-Cl", Thèse N°766, Bordeaux, 1992.
- [47] K. J. LAIDLER, "Chemical kinetics", Harper and Row, Pub. Inc., 1987.

- [48] E. M. KELDER, P. J. VAN DER PUT, J. G. M. BECHT et J. SCHOONMAN, "Deposition of cubic boron monophosphide from BBr_3 and PBr_3 : a reaction mechanism", *J. de Phys. IV, Colloque C2, suppl. au J. de Phys. II*, 1 (1991) 201-208.
- [49] L. J. GILING, H. H. C. DE MOOR, W. P. J. H. JACOBS et A. A. SAAMAN, "Adsorption on Si (111) during CVD of silicon from silane : the effect of temperature, bond strength, supersaturation and pressure", *J. of Crystal Growth*, 78 (1986) 303-321.
- [50] G. S. FISHMAN et W. T. PETUSKEY, "Thermodynamic analysis and kinetic implications of chemical vapor deposition of SiC from Si-C-H-Cl gas systems", *J. Am. Ceram. Soc.*, 68(4) (1985) 185-190.
- [51] F. CHRISTIN, R. NASLAIN et C. BERNARD, "A thermodynamic and experimental approach of silicon carbide CVD. Application to the CVD - infiltration of porous carbon-carbon composites", *Proc. 7th Intl. Conf. on CVD*, T.O. Sedwick and H. Lydtin eds., The Electrochemical Soc., Princeton N. J. , (1979) 499-514.
- [52] C. PREBENDE, "Mécanismes physico-chimiques mis en jeu dans le processus CVD d'élaboration de céramiques à base de carbure de silicium en réacteur à parois chaudes", Thèse N°347, Bordeaux, 1989.
- [53] A. I. KINGON, L. J. LUTZ, P. LIAW et R. F. DAVIS, "Thermodynamic calculations for the chemical vapor deposition of silicon carbide", *J. Am. Ceram. Soc.*, 66(8) (1983) 558-566.
- [54] P. P. GASPAR, "Silylenes", in *Reactional Intermediates*, Tome 2, Wiley, (1981) 335-380.
- [55] M. D. ALLENDORF, "Equilibrium predictions of the role of organosilicon compounds in the chemical vapor deposition of silicon carbide", *J. Electrochem. Soc.*, 140(3) (1993) 747-753.

- [56] M. D. ALLENDORF et C. F. MELIUS, "Theoretical study of the thermochemistry of molecules in the Si-C-H system", *J. of Phys. Chem.*, 96(1) (1992) 428-437.
- [57] M. D. ALLENDORF et C. F. MELIUS, "Theoretical study of the thermochemistry of molecules in the Si-C-Cl-H system", *J. of Phys. Chem.*, 97(3) (1993) 720-728.
- [58] K. F. JENSEN et D. B. GRAVES, "Modeling and analysis of low pressure CVD reactors", *J. Electrochem. Soc.*, 134(12) (1983) 1950-1957.
- [59] S. MIDDLEMAN et A. YECKEL, "A model of the effects of diffusion and convection in the rate and uniformity of deposits in a CVD reactor", *J. Electrochem. Soc.*, 133(9) (1986) 1951-1956.
- [60] F. LANGLAIS, C. PREBENDE et J. P. COUDERC, "Physical and chemical kinetic processes in the CVD of silicon from SiH₂Cl₂/H₂ gaseous mixtures in a vertical cylindrical hot-wall reactor", *J. of Crystal Growth*, 113 (1991) 606-632.
- [61] C. AZZARO, P. DUVERNEUIL et J. P. COUDERC, "Thermal and kinetic modelling of low-pressure chemical vapour deposition hot-wall tubular reactor", *Chem. Eng. Sci.*, 47(15/16) (1992) 3827-3838.
- [62] C. AZZARO, P. DUVERNEUIL et J. P. COUDERC, "Modeling of pure and in-situ doped polycrystalline silicon deposition in LPCVD reactors", *Materials & Manufacturing Processes*, 7(1) (1992) 71-100.
- [63] M. E. COLTRIN, R. J. KEE, G. H. EVANS et J. A. Miller, "Theoretical modeling of the fluid mechanics and gas-phase chemistry in a rotating-disk chemical vapor deposition reactor", *Proc. 10th Intl. Conf. on CVD*, G. W. Cullen et J. M. Blocher, Jr. eds., The Electrochemical Soc., Pennington N. J., (1987) 33-41.
- [64] M. D. ALLENDORF et R. J. KEE, "A model of silicon carbide chemical vapor deposition", *J. Electrochem. Soc.*, 138(3) (1991) 841-852.

- [65] S. V. SOTIRCHOS et G. D. PAPASOULIOTIS, "Kinetic modelling of the deposition of SiC from methyltrichlorosilane", *Mat. Res. Soc. Symp.*, 250 (1992) 35-40.
- [66] R. FEDOU, F. LANGLAIS et R. NASLAIN "A modeling of the isothermal isobaric chemical vapor infiltration in a straight cylindrical pore. Part 1 - Description of the model", *J. of Mater. Science and Proc.*, 1(1) (1993) 43-52.
- [67] R. FEDOU, F. LANGLAIS et R. NASLAIN "A modeling of the isothermal isobaric chemical vapor infiltration in a straight cylindrical pore. Part 2 - Application to the CVD of SiC", *J. of Mater. Science and Proc.*, 1(2) (1993) 61-74.
- [68] J. N. BURGESS et T. J. LEWIS, "Kinetics of the reduction of MTS by hydrogen", *Chemistry and Industry*, Jan. 1974, 76-77.
- [69] S. PROUHET, A. GUETTE et F. LANGLAIS, "An experimental study of boron nitride CVD from BF_3 - NH_3 - Ar mixtures", *J. de Phys. IV*, Colloque C2, suppl. au *J. de Phys. II*, 1 (1991) 119-126.
- [70] N. ROELS, T. LECOINTE, R. GUINEBRETIERE et J. DESMAISON, "Kinetics of the chemical vapor deposition of silicon nitride from $\text{Si}(\text{CH}_3)_4/\text{NH}_3/\text{H}_2$ gas mixtures", *J. de Phys. IV*, Colloque C5, suppl. au n°5, 50 (1989) 435-444.
- [71] R. N. GHOSTAGORE, "Mechanism of heterogeneous deposition of thin film rutile", *J. Electrochem. Soc.*, 117 (1970) 529-534.
- [72] D. E. CAGLIOSTRO et S. R. RICCITIELLO, "Analysis of the pyrolysis products of dimethyldichlorosilane in the chemical vapor deposition of silicon carbide in argon", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(3) (1990) 607-614.
- [73] D. E. CAGLIOSTRO et S. R. RICCITIELLO, "Model for the formation of silicon carbide from the pyrolysis of dichlorodimethylsilane in hydrogen". Part I "Silicon formation from chlorosilanes", *J. Am. Ceram. Soc.*, 76(1) (1993) 39-48 ; Part II. "Silicon carbide formation from silicon and methane", *J. Am. Ceram. Soc.*, 76(1) (1993) 49-53.

- [74] V. S. BAN, "Mass spectra of silicon containing industrial gases", *Mat. Res. Bull.*, 10 (1975) 81-84.
- [75] V. S. BAN et S. L. GILBERT, "Chemical processes in vapor deposition of silicon" Part I. "Deposition from SiCl_2H_2 and etching by HCl ", *J. Electrochem. Soc.*, 122(10) (1975) 1382-1388 and Part II. "Deposition from SiCl_3H and SiCl_4 ", *J. Electrochem. Soc.*, 122(10) (1975) 1389-1391.
- [76] V. S. BAN et S. L. GILBERT, "The chemistry and transport phenomena of chemical vapor deposition of silicon from SiCl_4 ", *J. of Crystal Growth*, 31 (1975) 284-289.
- [77] V. S. BAN, "Mass spectrometric and thermodynamic studies of the CVD of some III-V compounds", *J. of Crystal Growth*, 17 (1972) 19-23.
- [78] P. W. LEE, T. R. OMSTEAD, D. R. McKENNA et K. F. JENSEN, "In situ mass spectroscopy and thermogravimetric studies of GaAs MOCVD gas phase and surface reactions", *J. of Crystal Growth*, 85 (1987) 165-174.
- [79] V. S. BAN, "Mass spectrometric studies of vapor phase crystal growth. Part I : $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ system ($0 \leq x \leq 1$)", *J. Electrochem. Soc.*, 118(9) (1971) 1473-1478.
- [80] V. S. BAN et M. ETTENBERG, "Mass spectrometric and thermodynamic studies of vapor-phase growth of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ ", *J. Phys. Chem. Solids*, 34 (1973) 1119-1129.
- [81] R. LUCKERATH, P. BALK, M. FISHER, D. GRUNDMANN, A. HERTLING et W. RICHTER, "Coherent Anti-Stokes Raman Scattering : a new diagnostic tool for the MOCVD process", *Chemtronics*, 2 (1987) 199-205.
- [82] N. HERLIN, M. LEFEBVRE, M. PEALAT et M. PARLIER, "Spectroscopie Raman Cohérente dans un réacteur de CVD", *J. de Phys. IV, colloque C5, suppl. au n°5*, 50 (1989) 843-853.
- [83] R. DEVONSHIRE, "Coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) in CVD", *Chemtronics*, 2 (1987) 183-198.

- [84] N. HATA, A. MATSUDA et K. TANAKA, "Silane thermometry in radio-frequency discharge plasma by Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy", *J. Appl. Phys.*, 59(6) (1986) 1872-1874.
- [85] W. G. BREILAND, P. HO et M. E. COLTRIN, "Gas-phase silicon atoms in silane chemical vapor deposition : Laser-excited fluorescence measurements and comparisons with model predictions", *J. Appl. Phys.*, 60(4) (1986) 1505-1513.
- [86] P. HO et W. G. BREILAND, "Observation of Si₂ in a chemical vapor deposition reactor by laser excited fluorescence", *Appl. Phys. Lett.*, 44(1) (1984) 51-53.
- [87] P. HO et W. G. BREILAND, "Observation of HSiCl in a chemical vapor deposition reactor by laser excited fluorescence", *Appl. Phys. Lett.*, 43(1) (1983) 125-126.
- [88] N. DORVAL, "Analyse optique in-situ de la phase gazeuse au cours du dépôt de carbure de silicium par décomposition thermique du mélange MTS/H₂", Thèse, Orsay, 1993.
- [89] S. WILLIAMS, D. S. GREEN, S. SETHURAMAN et R. N. ZARE, "Detection of trace species in hostile environments using degenerate four-wave mixing : CH in an atmospheric-pressure flamme", *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 9122.
- [90] C. D. STINESPRING, A. FREEDMAN et J. C. WORMHOUDT, "Gas-surface reaction studies relevant to SiC chemical vapor deposition", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 131 (1989) 227-232.
- [91] B. W. SHELDON, P. A. REICHE et T. M. BESMANN, "In-situ light-scattering measurements during the CVD of polycrystalline silicon carbide", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 250 (1992) 93-99.
- [92] J. M. BENNET et L. MATTSON, "Introduction to surface roughness and scattering", Optical Society of America, Washington D. C., 1989.

Chapitre 1

*KINETICS OF THE HOMOGENEOUS
DECOMPOSITION OF CH₃SICl₃ IN
HYDROGEN UNDER REDUCED PRESSURE*

*Cet article est soumis à
"The Journal of the Electrochemical Society".*

Chapitre 1

KINETICS OF THE HOMOGENEOUS DECOMPOSITION OF CH_3SiCl_3 IN HYDROGEN UNDER REDUCED PRESSURES

Abstract	47
1. Introduction	48
2. Experimental	50
3. Gas phase analysis	52
3.1. Mass spectrometry	52
3.1.1. <i>Temperature influence</i>	53
3.1.2. <i>Initial MTS partial pressure influence</i>	54
3.2. CARS	54
4. Kinetics of MTS homogeneous decomposition	55
4.1. Reactional orders	56
4.1.1. <i>MTS decomposition rate</i>	56
4.1.2. <i>CH_4 and SiCl_4 formation rate</i>	58
4.2. Activation energies	59
5. Reactional mechanism	60
5.1. MTS decomposition process	60
5.1.1. <i>Reaction order with respect to MTS</i>	60
5.1.2. <i>Activation energy</i>	62
5.1.3. <i>Pre-exponential factor</i>	63
5.2. Mechanism of reaction products formation	64
6. Conclusion	68
References	69

KINETICS OF THE HOMOGENEOUS DECOMPOSITION OF CH₃SiCl₃ IN HYDROGEN UNDER REDUCED PRESSURES

F. Loumagne and F. Langlais

Laboratoire des Composites Thermostructuraux - UMR 47 CNRS-SEP-UB1

Domaine Universitaire - 3, allée de la Boétie - 33600 Pessac, France.

N. Dorval, M. Lefebvre and M. Péalat

ONERA - Division Optique Quantique

Chemin de la Hunière et des Joncherettes - 91120 Palaiseau, France.

ABSTRACT

The homogeneous decomposition of CH₃SiCl₃ (MTS) in hydrogen is a fundamental step of silicon carbide deposition. The kinetics of the process is investigated by gas phase analysis using Mass Spectrometry at the reactor outlet and Coherent Anti-Stokes Raman Scattering at the reactor hot-zone outlet. Two kinetic laws of the MTS decomposition are derived, depending on the pressure range, from the study of the influence of temperature and initial gas phase composition on MTS decomposition extent. At low pressures ($P \approx 3$ kPa), the process is second order with respect to MTS, whereas at higher pressures ($P > 10$ kPa), a first order is observed. This order transition validates a unimolecular decomposition. The activation energy of 345 kJ/mol corresponds to the formation of a MTS activated complex. This complex is de-activated, giving rise to CH₃[•] and SiCl₃[•] radicals, which undergo reactions to mainly give CH₄, SiCl₄ and SiCl₂.

KEY WORDS : Methyltrichlorosilane, homogeneous decomposition, kinetics, chemical vapor deposition, mass spectrometry, CARS.

1. INTRODUCTION

Methyltrichlorosilane CH_3SiCl_3 (MTS) is a commonly used precursor of SiC-based ceramics prepared by chemical vapor deposition (CVD) or chemical vapor infiltration (CVI) processes [1-3]. This chemical species has the advantage of being decomposed at rather low temperatures (about 700°C at 100kPa and about 900°C at 10kPa).

MTS homogeneous decomposition is an important step of the deposition process, because it controls the nature and the amount of surface reactive species.

The gas phase composition of the Si-C-H-Cl system has been established on the basis of thermodynamic calculations of the homogeneous and heterogeneous equilibria [4,5]. In a low pressure CVD reactor, gas residence time is too short for an equilibrium to be reached. Therefore, these results can only partially describe the chemical system. However, when gas phase reactions are very rapid with respect to surface reactions, gas phase composition can be determined by the homogeneous equilibrium calculations.

Gas phase analysis is the best way (i) to determine the nature and the quantity of gaseous species and (ii) to establish a reactional mechanism which can account for the precursor homogeneous decomposition but also for the surface reactions yielding the solid.

Mass Spectrometry (MS) and Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (CARS) are powerful tools for the gas phase analysis. Ban et al. [6,7] and Lee et al. [8] studies on Si and GaAs chemical vapor deposition process, have shown the mass spectrometry abilities to investigate the mechanisms occurring in a

CVD reactor. Ban et al. [6,7] determined the quantitative composition of the Si-H-Cl system gas phase.

Up to now, the gas phase analysis of a thermally activated CVD process by CARS has seldom been performed because of experimental and technical difficulties. Lückerbath et al. [9] are the first who developed this technique in a cold-wall reactor. They have thus characterised the gas phase during GaAs deposition from $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ and AsH_3 :

A few studies have been performed on the homogeneous MTS decomposition. Besmann et al. [10] used MS to analyse the gas phase in a hot-wall low pressure reactor. For $\alpha = P_{\text{H}_2}/P_{\text{MTS}} = 10$, $P = 3.3 \text{ kPa}$ and $T \approx 900^\circ\text{C}$, they showed that only 10% of MTS is dissociated. Burgess and Lewis [11] studied the kinetics of MTS reduction by hydrogen in a hot wall reactor. Their experiments have been done at atmospheric pressure, in a low temperature range ($700\text{-}800^\circ\text{C}$) and for an initial gas phase composition ratio α ranging from 1.2 to 25. They measured the undissociated MTS quantity by Infra-Red Spectrometry (IR). The reaction products trapped at the reactor outlet have been evaporated through an IR-cell. They have thus determined an apparent reaction order with respect to MTS equal to + 1, a nil apparent reaction order with respect to hydrogen and an apparent activation energy equal to 336 kJ/mol.

The purpose of the present study is to establish, on the basis of gas phase analysis by MS and by CARS, the kinetic law(s) which govern MTS homogeneous decomposition. The investigated conditions, i.e. reduced pressures and low temperatures, are characteristic of those used in the CVI of SiC-based ceramics. Then, a reactional mechanism which accounts for the obtained results, is proposed.

2. EXPERIMENTAL

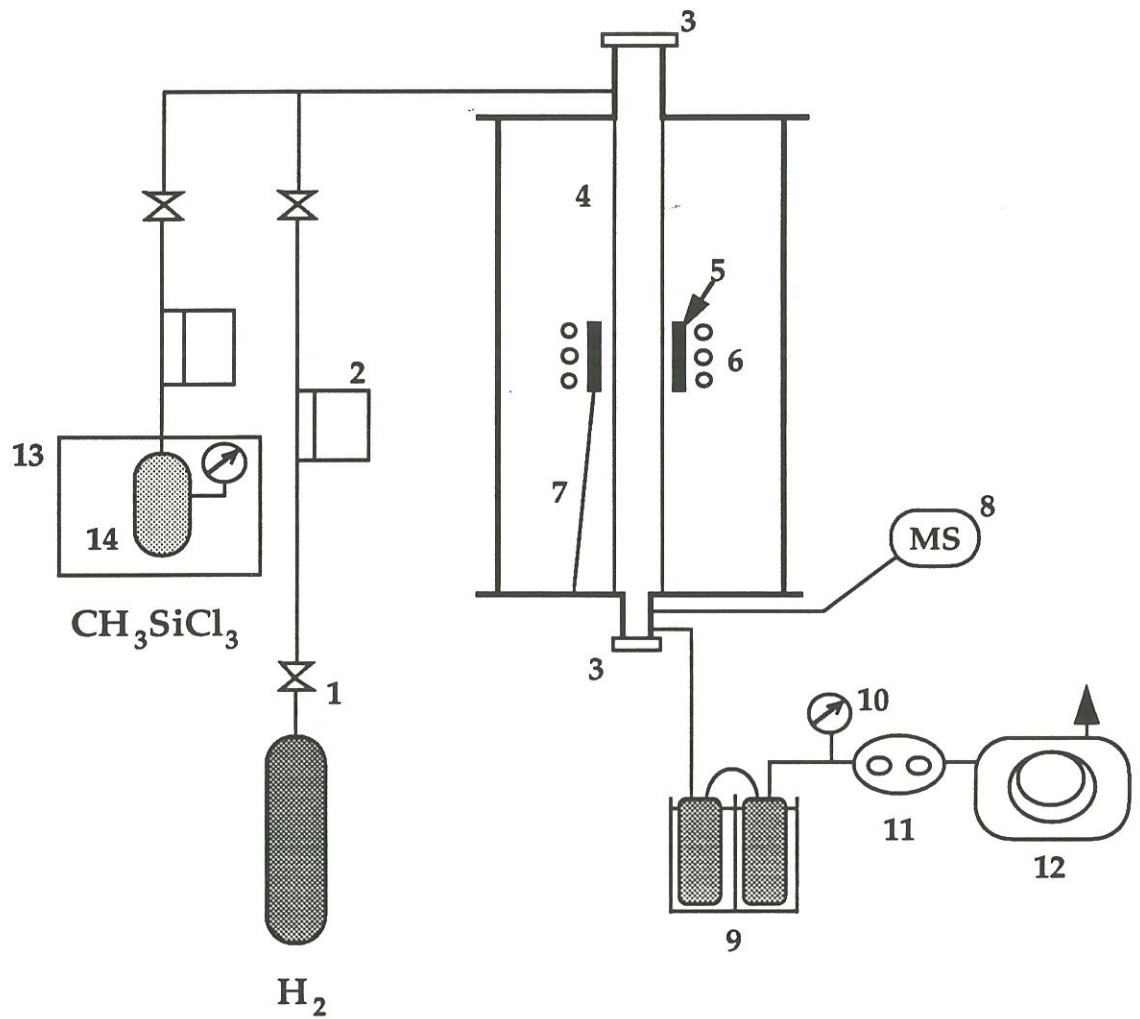
The gas phase analysis experiments (by MS and CARS) have been performed in two similar hot wall low pressure CVD reactors, heated by radio-frequency induction and described in details elsewhere [12] (fig. 1a).

A quadrupole mass spectrometer¹ has been located at the outlet of one of the reactors. The ionization voltage was set equal to 70 eV.

The basis of the CARS technique has been often detailed [13]. We just present the main characteristics of the CARS set-up.

The CARS spectra are generated by the non-linear interaction which occurs at the crossing of a pump laser beam and a Stokes laser beam, whose frequency difference is successively tuned on the Raman active vibrations of the gas. One laser emits a fixed frequency (pump laser) ; the second is a tuneable laser (Stokes laser). The pump laser is a frequency-doubled Q-switched single longitudinal mode Nd:YAG laser. Part of the energy it delivers is used to pump a dye laser chain. The line width of the dye laser is narrowed using a grazing incidence grating following a removable prism expander. The line width is 0.06 cm^{-1} or 0.7 cm^{-1} without the prism expander. At the output of the CARS emitter, the Stokes beam and the pump beam, previously split into two parallel beams, are mixed using the planar boxcars arrangement [14]. They have parallel polarizations. The total pump beam energy is maintained below 70 mJ and the Stokes energy is less than 1 mJ.

¹ Anagaz 200, from Delsi-Nermag



- | | |
|---------------------------------------|-------------------------|
| 1- Shut-off valve | 8- Mass Spectrometer |
| 2- Mass flowmeter | 9- Liquid nitrogen trap |
| 3- Laser window for CARS measurements | 10- Pressure sensor |
| 4- Silica tubular reactor | 11- Pressure controller |
| 5- Susceptor | 12- Vacuum pump |
| 6- R. F. coil | 13- Thermostated oven |
| 7- Thermocouple | 14- MTS source |

Figure 1a. Schematics of the CVD equipment

First the beams are focused in a cell filled with argon, where a reference CARS signal is generated and then in the CVD reactor, where the sample signal is created (fig. 1b). The sample signal is ratioed to the reference one in order to reduce the effects of laser fluctuations. The beams are focused in the CVD reactor by a 750 mm focal length achromat. The resultant cylindrical probe volume is 20 mm long and 100 μm in diameter. Its axis is collinear with the reactor axis.

The experiments have been performed under the following deposition conditions :

- the initial gas phase composition, $\alpha = P_{\text{H}_2}^0/P_{\text{MTS}}^0$, ranges from 3 to 20,
- the temperature, T , from 800 to 1100°C,
- the total pressure, P , from 2.5 to 13.5 kPa, and
- the total flow rate, Q , from 200 to 250 sccm (sccm = $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, under standard pressure (100 kPa) and temperature (298 K)).

Growth rate measurements performed under the same conditions have shown that the deposition yield was low. Therefore, the partial pressures measured at the outlet of the reactor were thought (i) not to be influenced by heterogeneous phase reactions and (ii) representative of the homogeneous phase reactions. That is also the reason why no substrate was put inside the reactor.

MTS, CH_4 and SiCl_4 partial pressures have been measured as a function of temperature and initial MTS and H_2 partial pressures. Apparent activation energy and apparent reactive orders with respect to MTS have been deduced from these measurements.

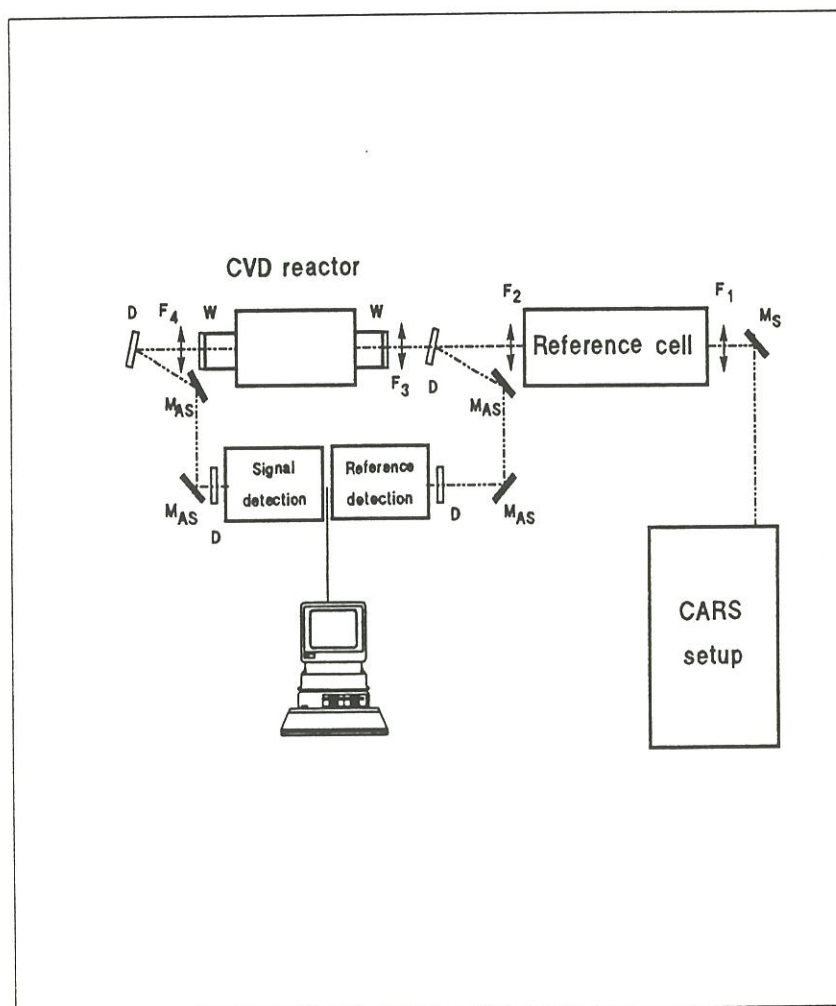


Figure 1b. Schematics of the CARS set-up
 MS and MAS : broadband mirrors (532-700 nm and 440-532 nm respectively)
 F1 - F4 : lens ; D : dichroic mirror ; W : windows.

3. GAS PHASE ANALYSIS

3.1. Mass Spectrometry

A methyltrichlorosilane mass spectrum, recorded in an hydrogen atmosphere, is presented in figure 2. Among the four elements present in the MTS molecule, chlorine only exhibits a noticeable isotopic effect : the natural abundance of ^{37}Cl is equal to 25.5% and that of ^{35}Cl to 74.5%. The relative intensities of the various mass spectrum fragments, which contain chlorine, are reported in table 1.

The MTS peaks intensities ($m/e = 148, 150$ and 152) are proportional to MTS partial pressure. First, a normalization is done at room temperature, by recording the MTS peaks intensities for several initial MTS partial pressures. Then it is possible to quantify undissociated MTS in high temperature experiments. No normalization has been done for CH_4 , SiCl_4 and HCl species, so relative partial pressures only, with arbitrary units, are reported.

The MTS mass spectrum determined here is in good accordance with that proposed by Yeheskel et al. [15], especially in the high masses range ($m/e \geq 100$). The discrepancy upon the low masses peaks intensities could simply be assigned to a different sensibility of each mass spectrometers in this mass range. As a matter of fact, for both studies, the peaks intensity ratio of a same fragment follows the isotopic distribution. On the contrary, they are very different from that determined by Sokolov et al. [16]. This can be explained by the fact that (i) they made measurements from an organosilane mixture, and (ii) the mass spectrometer they used was not sensitive in the high masses range.

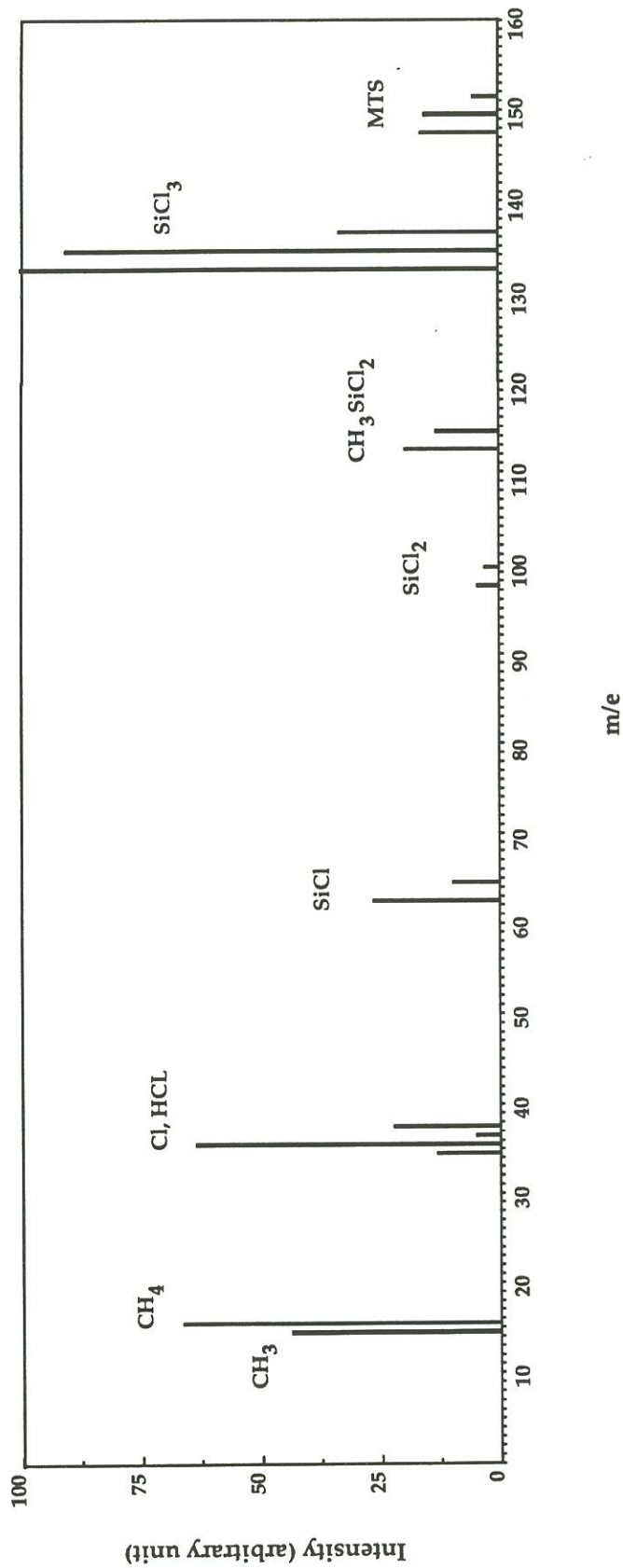


Figure 2. Methyltrichlorosilane mass spectrum, recorded under H₂ atmosphere
 (α =PH₂/PMTS=6, P≈12kPa and Q=210sccm)
 lowest intensity peaks have been removed

m/e	species	this study (H ₂ /MTS=1/6)	Yehekel[15] (MTS/H ₂ /Ar =1/10/50)	Sokolov[16] (Organosilanes mixture without H ₂ or Ar)
35	³⁵ Cl	13.1	10.0	75.0
37	³⁷ Cl	5.1	3.3	28.0
36	H ³⁵ Cl	63.6	13.3	<6.7
38	H ³⁷ Cl	22.4	4.5	<6.7
63	Si ³⁵ Cl	26.6	43.5	100.0
65	Si ³⁷ Cl	9.9	15.0	60.0
98	Si ³⁵ Cl ₂	4.4	6.7	32.0
100	Si ³⁵ Cl ³⁷ Cl	2.9	4.7	<6.7
113	CH ₃ Si ³⁵ Cl ₂	19.8	23.3	85.0
115	CH ₃ Si ³⁵ Cl ³⁷ Cl	13.2	15.0	<6.7
133	Si ³⁵ Cl ₃	100.0	100.0	10.0
135	Si ³⁵ Cl ₂ ³⁷ Cl	90.4	100.0	<6.7
137	Si ³⁵ Cl ³⁷ Cl ₂	33.3	37.0	<6.7
148	CH ₃ Si ³⁵ Cl ₃	16.2	16.7	47.0
150	CH ₃ Si ³⁵ Cl ₂ ³⁷ Cl	15.7	16.7	<6.7
152	CH ₃ Si ³⁵ Cl ³⁷ Cl ₂	5.4	8.0	<6.7

Table 1. MTS mass spectrum : chlorine fragments.

3.1.1. Temperature influence

The temperature influence on the outlet gas phase composition has been investigated for $\alpha = 5$, $P = 3$ and 10 kPa. In any case, increasing temperature changes the gas phase composition as follows :

- 1- The intensity of MTS peak decreases,
- 2- CH_4 , HCl and SiCl_4 peaks are observed and their respective intensity increases.

The variations of MTS concentration are reported as a function of temperature in figure 3. For $P = 10$ kPa and $T = 900^\circ\text{C}$, 50% of the introduced MTS is dissociated. To reach a decomposition extent of 90%, the temperature must be at least 1000°C . At $P = 3$ kPa, the MTS decomposition extent is lower with only 50% of MTS dissociated at 1000°C .

The CH_4 and SiCl_4 partial pressures variations as a function of temperature have been respectively plotted in figures 4a and 4b. CH_4 and SiCl_4 behaviours are similar. These species appear as MTS decomposition begins. Their relative partial pressures remain constant when all introduced MTS is dissociated.

The temperature influence on MTS decomposition extent is coherent with Burgess and Lewis [11] results, as shown in figure 3.

These experimental results show that the equilibrium is not reached, because they are in contradiction with thermodynamic studies of MTS/ H_2 system. As a matter of fact, in the investigated conditions, these studies predicted that (i) MTS is totally decomposed beyond 800°C and (ii) this decomposition is unfavoured by a total pressure increase [4,5].

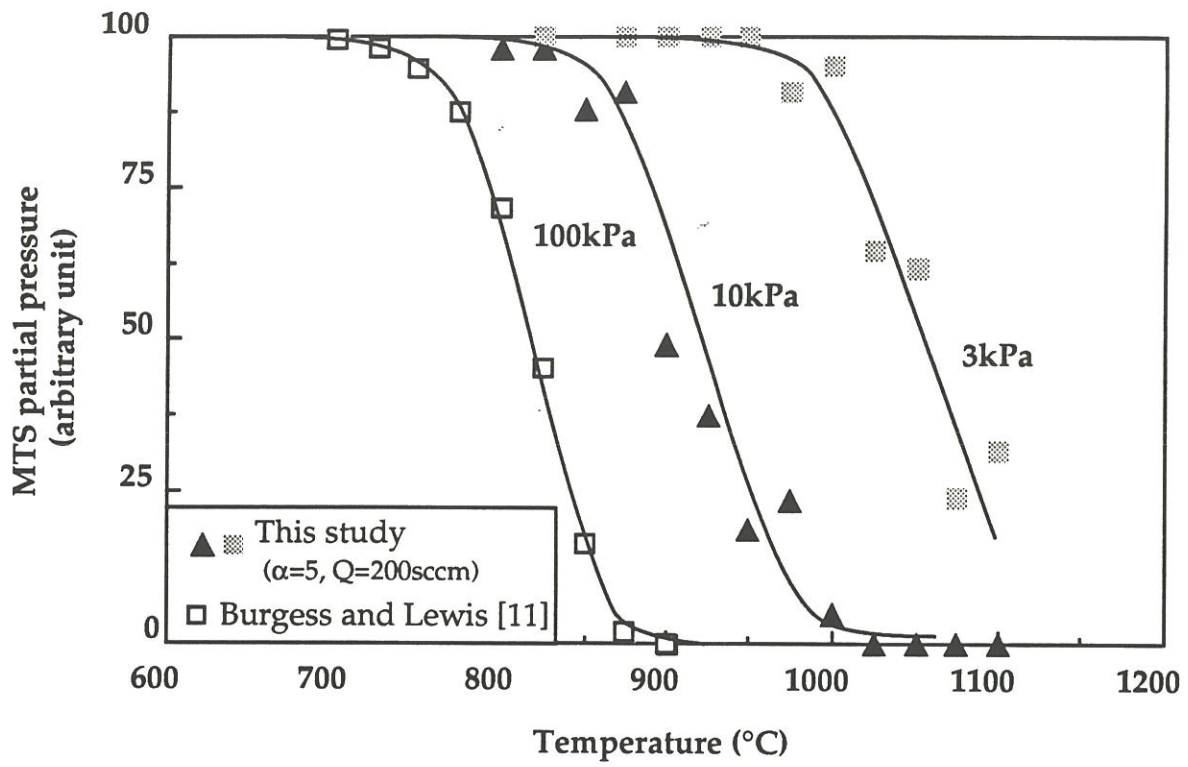


Figure 3. Temperature influence on the MTS decomposition extent

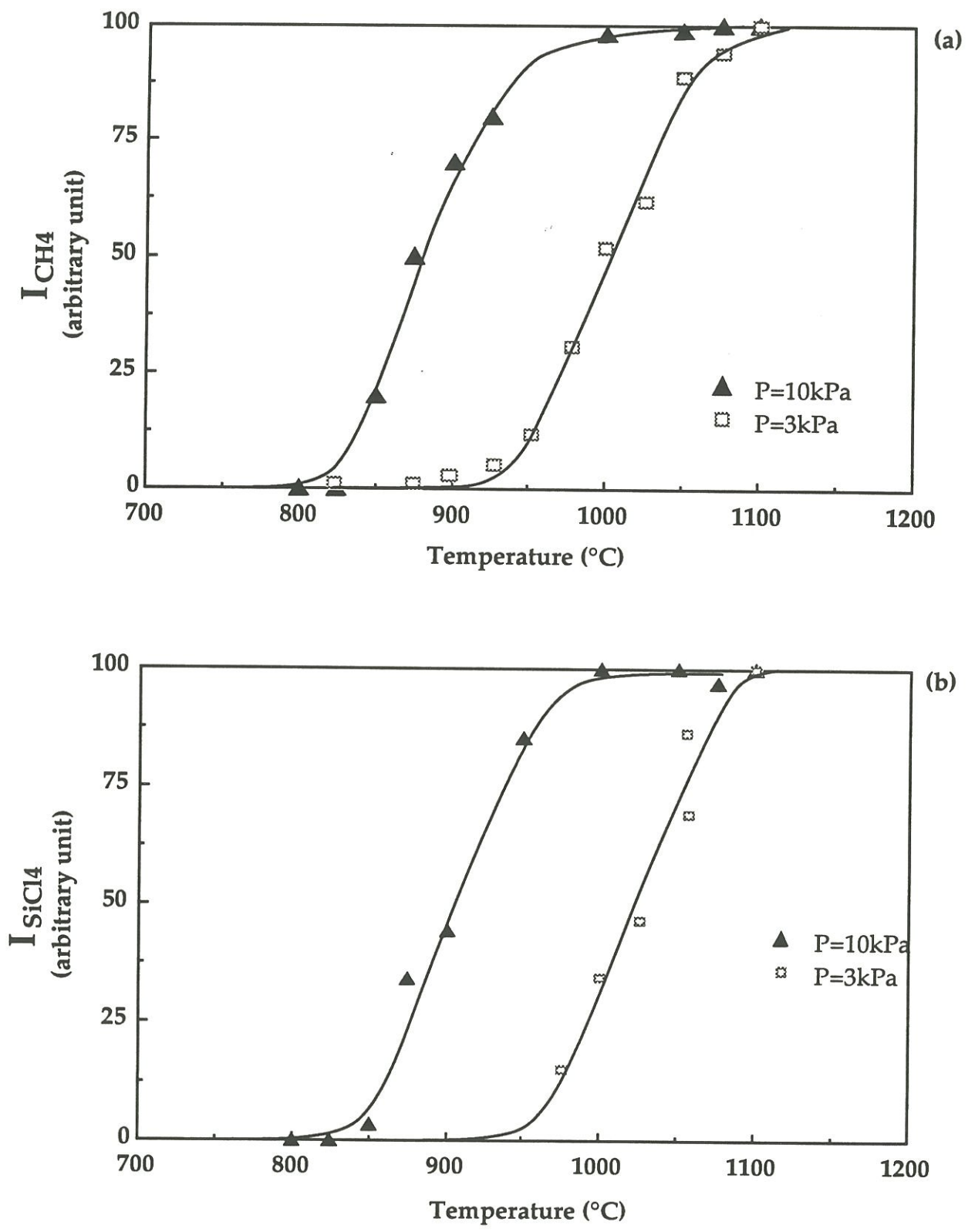


Figure 4. Temperature influence on (a) CH₄ peaks intensity and on (b) SiCl₄ peaks intensity for $\alpha=5$ and $Q=200\text{sccm}$ (MS results).

3.1.2. Initial MTS partial pressure influence

The MTS partial pressure influence on MTS decomposition and on CH₄ or SiCl₄ formation has been investigated for T = 925°C and P_{H2} = 10 kPa. As P_{MTS} varies, total pressure also varies. In order to make measurements with constant gas residence time, total flow rate is changed too.

The MTS partial pressure, at the reactor hot-zone outlet, has been plotted as a function of initial MTS partial pressure in figure 5. P_{MTS} increases linearly as P_{MTS}⁰ increases.

The variations of CH₄ and SiCl₄ relative partial pressures have been plotted as a function of initial MTS partial pressure in figures 6a and 6b. In both cases, the peaks intensities, i.e. the reaction products partial pressures, are increasing functions of P_{MTS}⁰.

3.2. CARS

A CARS spectrum, recorded in the Raman frequency domain 2800-3000 cm⁻¹, is shown in figure 7. The Stokes line width is 0.7 cm⁻¹ (FWHM) and the frequency step is 0.3 cm⁻¹. The rotational lines of the v=1 ← v=0 vibrational band of HCl are seen below 2900 cm⁻¹. At about 2950 cm⁻¹, the ν₁ band of CH₄ and the ν₁ band of MTS (in both cases, the CH symmetric stretching) are nearly overlapped.

The peak amplitudes of a i-species depend on both its partial pressure P_i and the temperature. The distribution of the population among the rotational states of HCl yields the temperature. The partial pressure measurements are

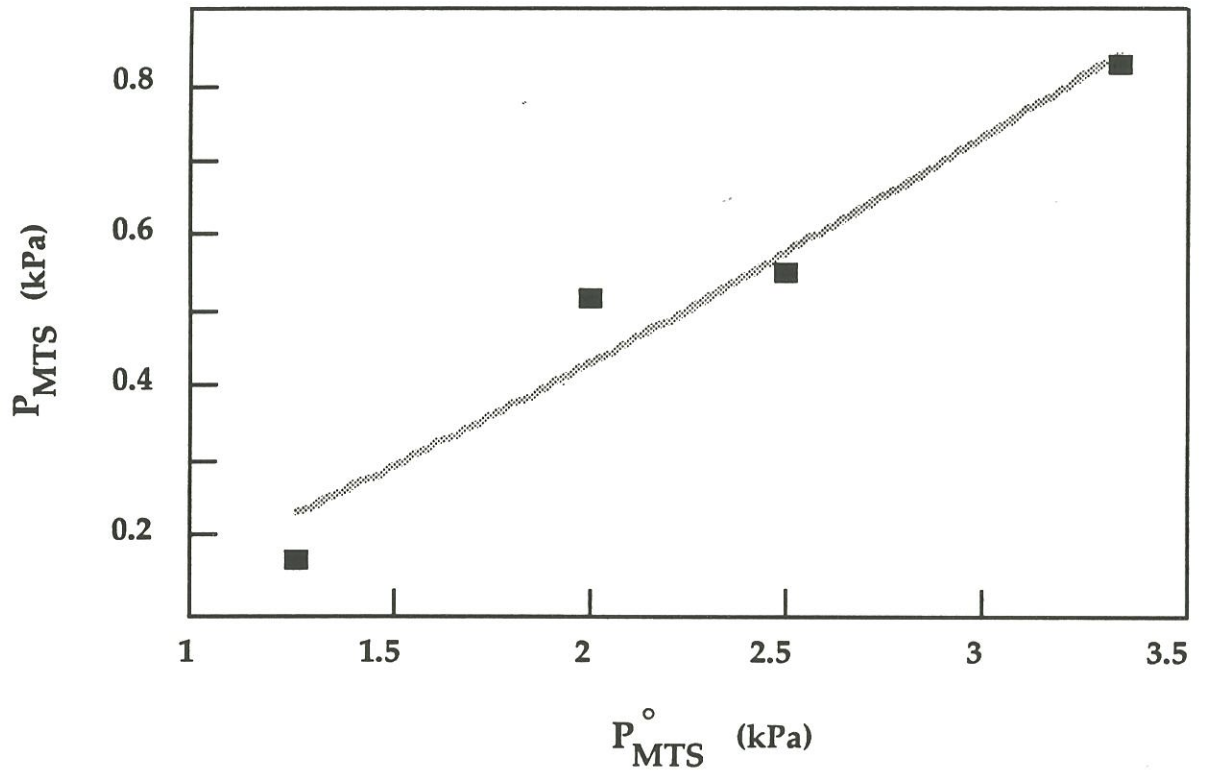


Figure 5. Influence of initial MTS partial pressure (P_{MTS}^o) on MTS partial pressure (P_{MTS}) at the hot-zone outlet for $T=925^{\circ}\text{C}$, $3 \leq \alpha \leq 10$, $11.2 \leq P(\text{kPa}) \leq 13.2$ and $200 \leq Q(\text{sccm}) < 250$ (MS results).

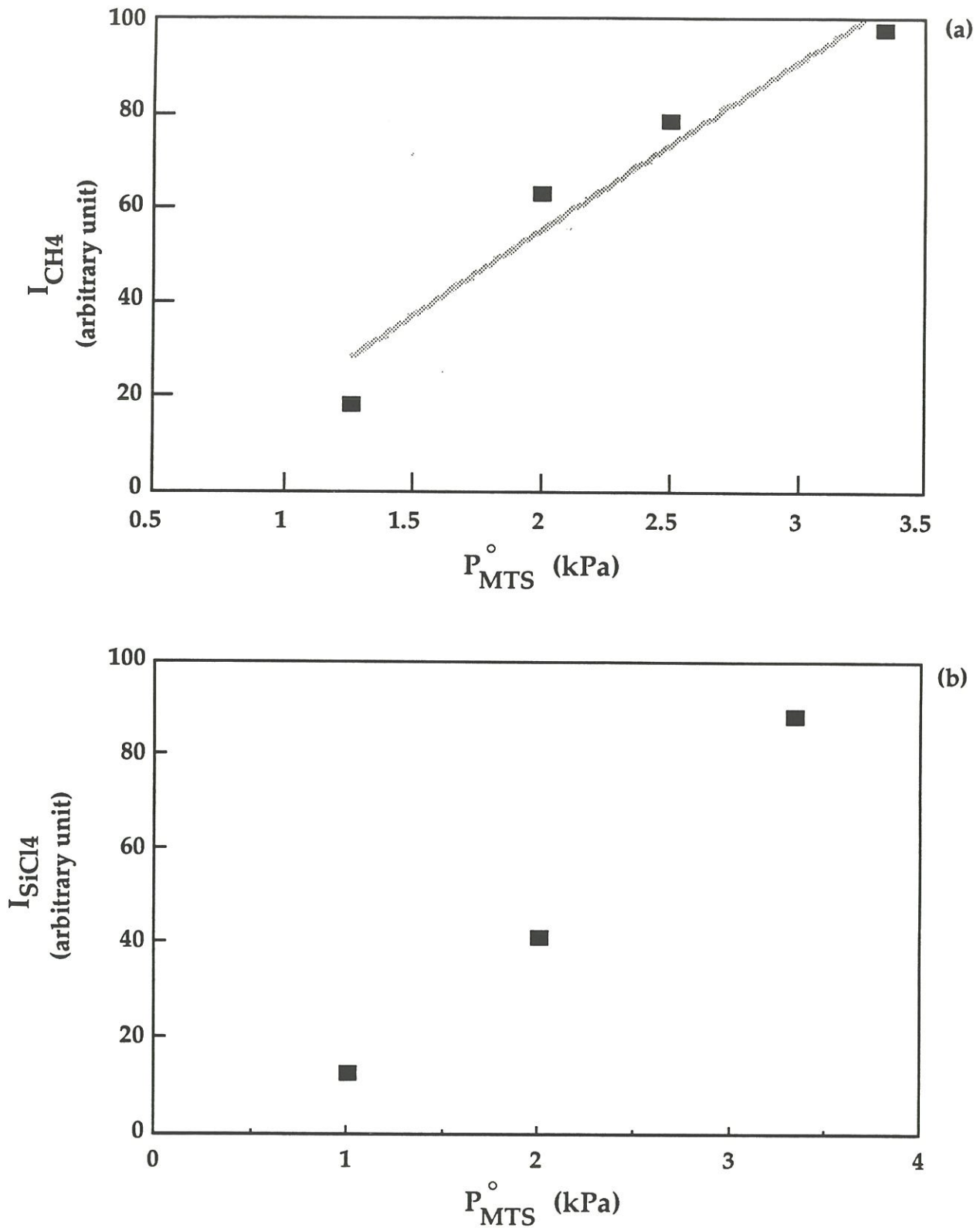


Figure 6. Influence of initial MTS partial pressure on (a) CH₄ peaks intensity and on (b) SiCl₄ peaks intensity for $T=925^{\circ}\text{C}$, $3 \leq \alpha \leq 10$, $11.2 \leq P(\text{kPa}) \leq 13.2$ and $200 \leq Q(\text{sccm}) < 250$ (MS results).

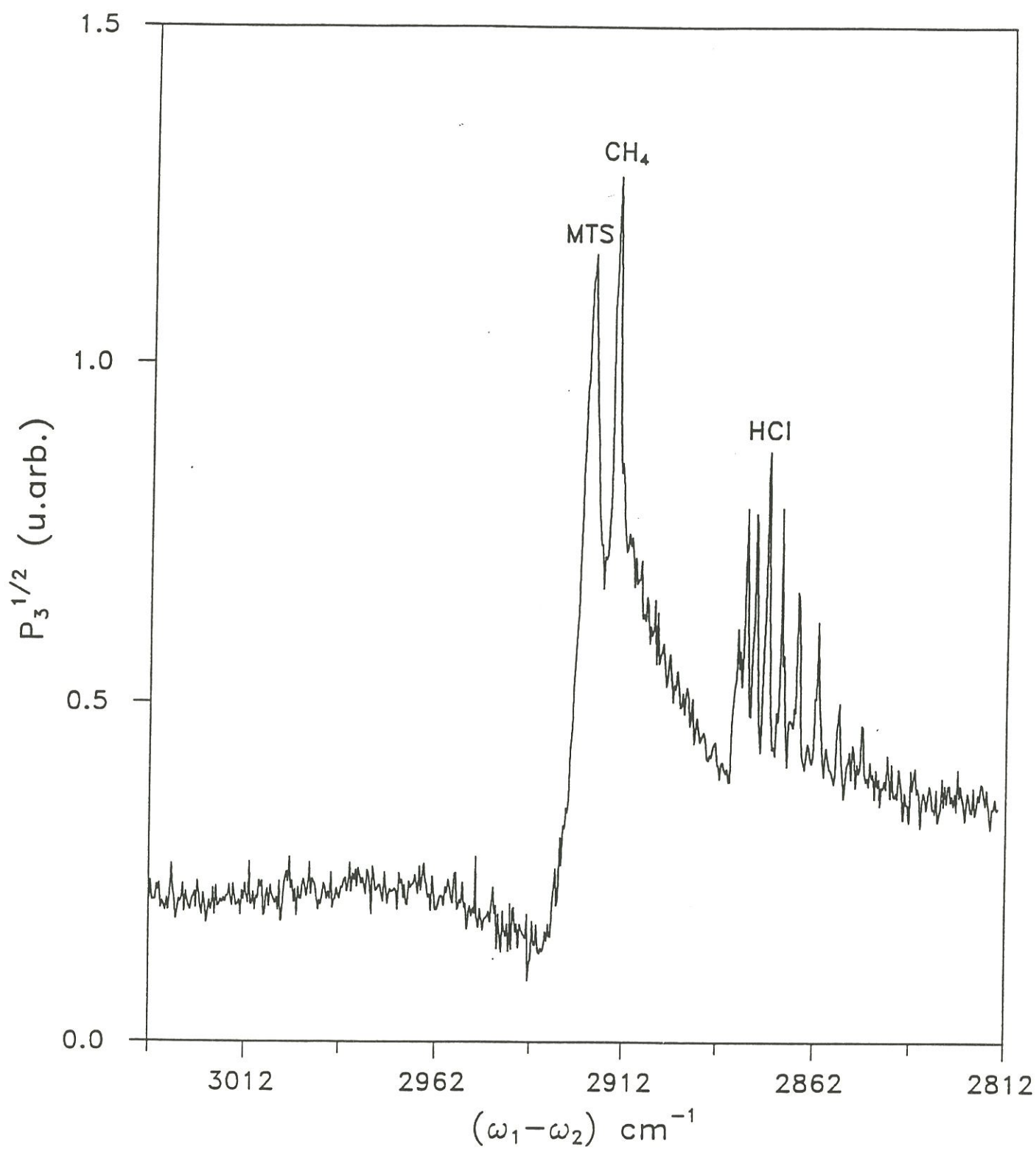


Figure 7. CARS spectra of MTS, CH₄ and HCL species recorded at 740K
P₃ = Power of the DRASC beam ; ω = frequency of the signal

then performed by comparing the spectra with those recorded in known mixtures of MTS, CH₄ and HCl.

The influence of MTS and H₂ initial partial pressures on MTS decomposition rate has been investigated for T = 925°C, P < 5 kPa and 3 ≤ α ≤ 20. The measurements have been done with a constant total flow rate equal to 200 sccm. Therefore as P_{MTS}⁰ or P_{H₂}⁰ change, gas residence time also changes. A corrective factor must be applied to each measurement so that comparisons would be made at constant residence time. P_{MTS} has been plotted as a function of P_{MTS}⁰ in figure 8. The P_{MTS} variations with P_{MTS}⁰ are not linear so that, in the low pressure range (P ≈ 3 kPa), the system behaviour with respect to MTS is different from that in the higher pressure range (P > 10 kPa), previously reported.

4. KINETICS OF MTS HOMOGENEOUS DECOMPOSITION

The MTS decomposition rate can be expressed by the following general equation :

$$-\frac{dP_{\text{MTS}}}{dt} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{\mathfrak{R}T}\right) \cdot P_{\text{MTS}}^n \cdot P_{\text{H}_2}^m \quad (1)$$

where

A = pre-exponential factor

E_a = apparent activation energy

ℜ = perfect gas constant

n, m = apparent reaction partial orders with respect to MTS and H₂, respectively.

Similar equations can be written for CH₄ and SiCl₄ formation rates.

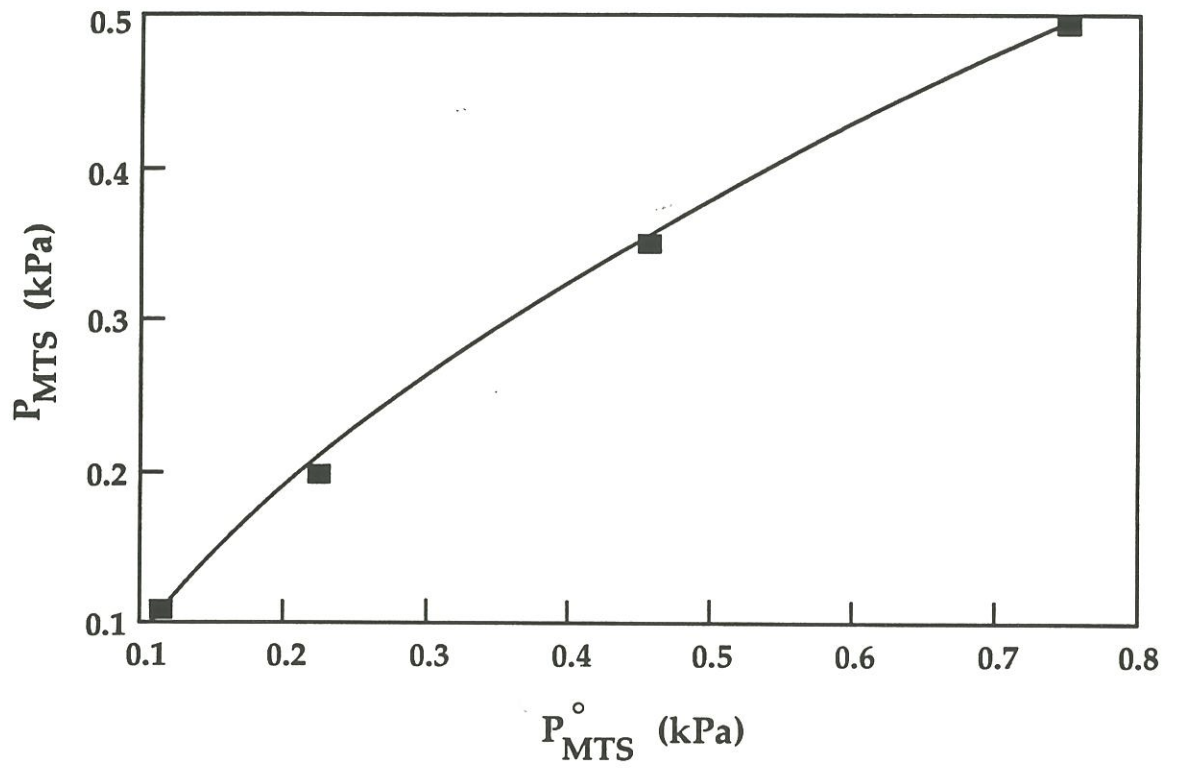


Figure 8. Influence of initial MTS partial pressure (P_{MTS}^o) on MTS partial pressure (P_{MTS}) at the hot-zone outlet for $T=925^{\circ}\text{C}$, $3 \leq \alpha \leq 20$, $P_{H_2}^o=2.25\text{kPa}$ and $Q=200\text{sccm}$ (CARS results).

4.1. Reactional orders

4.1.1. MTS decomposition rate

The influence of MTS initial partial pressure has been measured, $P_{H_2}^0$ and T being constant. Equation (1) can then be written as :

$$-\frac{dP_{MTS}}{dt} = C \cdot P_{MTS}^n \quad (1')$$

with $C = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot P_{H_2}^m = \text{constant}$.

The integration of equation (1') from the reactor hot-zone entrance ($t = 0$) to the reactor hot-zone outlet ($t = t_s$) gives :

$$P_{MTS} = ((n - 1)Ct_s + P_{MTS}^0)^{1/1-n} \text{ with } (n \neq 1) \quad (2)$$

where P_{MTS}^0 = initial MTS partial pressure,

P_{MTS} = MTS partial pressure at the reactor hot-zone outlet,

t_s = gas residence time.

Gas residence time can be calculated by the following equation :

$$t_s = \frac{S}{Q} \cdot \frac{P}{P_0} \cdot \frac{T_0}{T} \cdot l \quad (3)$$

where Q = total flow rate in sccm,

S = reactional tube cross-section = 9.1 cm²,

P_0 and T_0 = standard pressure (101kPa) and temperature (298K),

l = hot-zone length = 3 cm (on the basis of a simplified temperature profile with a plateau shape).

P_{MTS} is plotted as a function of P_{MTS}^0 in figure 5. By iterative calculations, n and Ct_s constants are determined so that equation (2) could best

fit figure 5 curve. It comes out that $n = 0.81$ and $Ct_s = 1.52$ with a correlative coefficient $r = 0.97$. Therefore, in the high pressure range ($P > 10$ kPa), MTS decomposition rate is first order with respect to MTS partial pressure, in a first approximation.

This result can be confirmed by P_{CH_4} variations as a function of P_{MTS}^0 . As a matter of fact, CH_4 is the only carbon species, as evidenced by MS patterns where neither C_2H_2 nor C_2H_4 peaks are observed. CH_4 partial pressure is proportional to dissociated MTS so that :

$$I_{CH_4} = B. (P_{MTS}^0 - P_{MTS}) \quad (4)$$

B is a corrective factor because I_{CH_4} is an intensity expressed, after removing MTS contribution, with arbitrary units whereas P_{MTS}^0 and P_{MTS} are partial pressures expressed in kPa.

I_{CH_4} and P_{MTS}^0 are linked by the following relationship :

$$I_{CH_4} = B. (P_{MTS}^0 - ((n - 1) Ct_s + P_{MTS}^0)^{1/(1-n)}) \quad (5)$$

Fitting figure 6a curve with equation (5) gives $n = 0.92$ and a correlation coefficient $r = 0.97$. The first order with respect to MTS is confirmed.

For the CARS results, i.e. in the low pressure range ($P \approx 3$ kPa), fitting equation (2) is no longer possible for gas residence time is not constant. Reaction partial order with respect to MTS is determined by plotting :

$$\ln - \frac{dP_{MTS}}{dt} = \ln \frac{P_{MTS}^0 - P_{MTS}}{t_s} \text{ as a function of the mean MTS partial pressure : } \frac{1}{2}(P_{MTS}^0 + P_{MTS}) \text{ (fig. 9). This approximation is fair because under these}$$

conditions MTS decomposition extent is low. The slope is equal to 2. Therefore,

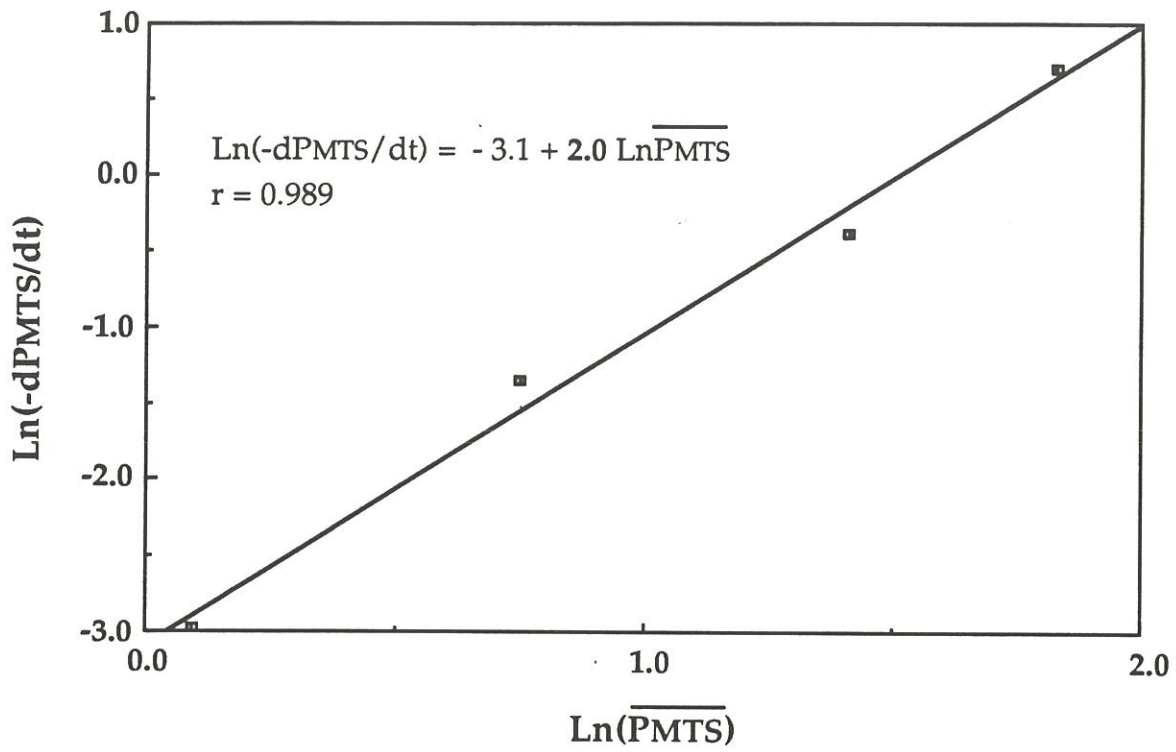


Figure 9. Influence of mean MTS partial pressure ($\overline{P_{MTS}}$) on MTS homogeneous decomposition for $T=925^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2}^{\circ}=2.25\text{kPa}$, $3\leq\alpha\leq 20$ and $Q=200\text{sccm}$ (CARS results).

in the low pressure range, MTS decomposition rate is second order with respect to MTS.

Moreover, H₂ partial pressure has no influence on MTS decomposition extent : the apparent reaction order with respect to hydrogen is zero.

4.1.2. CH₄ and SiCl₄ formation rate

The formation rate of CH₄ and SiCl₄ reaction products can be written as the following form :

$$\frac{dP_i}{dt} = A^i \cdot \exp\left(-\frac{E_a^i}{RT}\right) P_{MTS}^{n_i} \quad (6)$$

where $i = \text{CH}_4$ or SiCl_4

n_i = apparent reaction order of the i product formation with respect to MTS.

The measurements have been performed for $P > 10$ kPa. In this pressure range, MTS decomposition rate is first order with respect to MTS. Therefore, as the measurements have been performed at a constant residence time, P_{MTS} is proportional to P_{MTS}^0 . Equation (6) becomes :

$$\frac{dP_i}{dt} = C_i \cdot P_{MTS}^{n_i}, \text{ and } C_i = \text{constant}. \quad (7)$$

The apparent reaction order n_i can be determined by plotting $\text{Ln} \frac{dP_i}{dt} = \text{Ln} \frac{P_i}{t_s}$ as a function of $\text{Ln} P_{MTS}^0$ (fig. 10).

If $i = \text{CH}_4$, the slope of the straight line is close to 1, the CH₄ formation rate can be considered first order with respect to MTS.

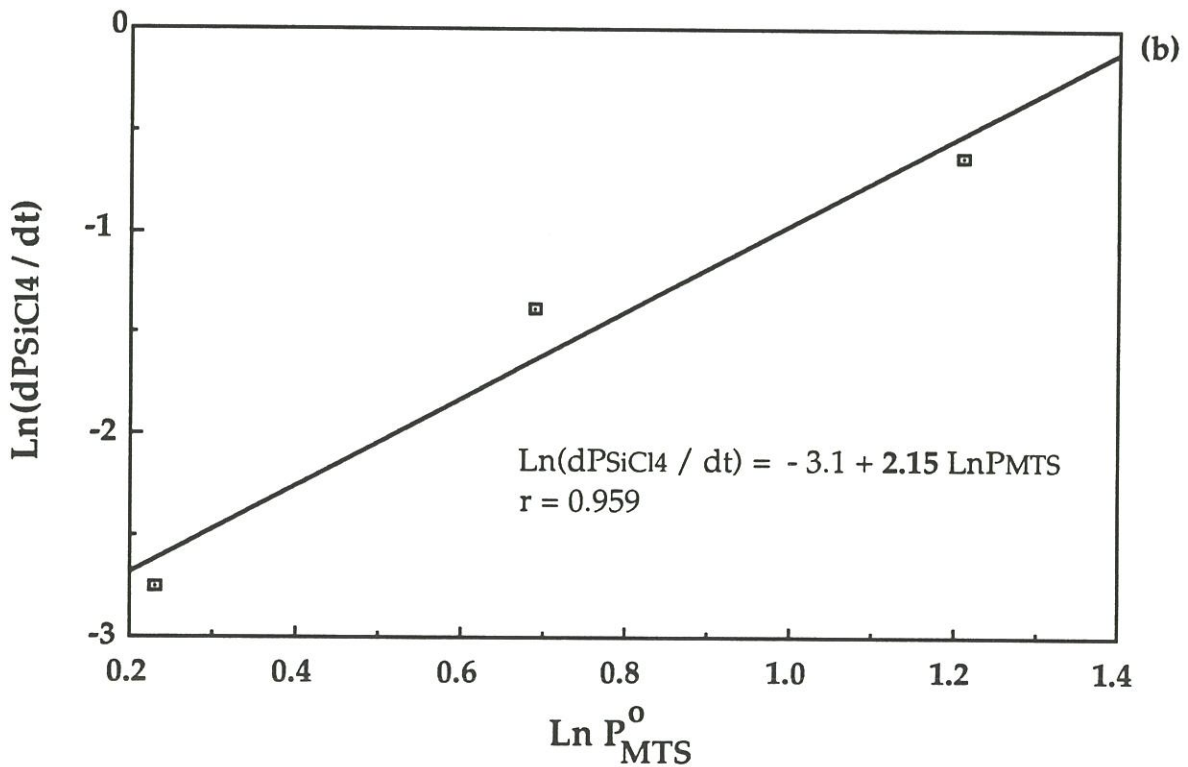
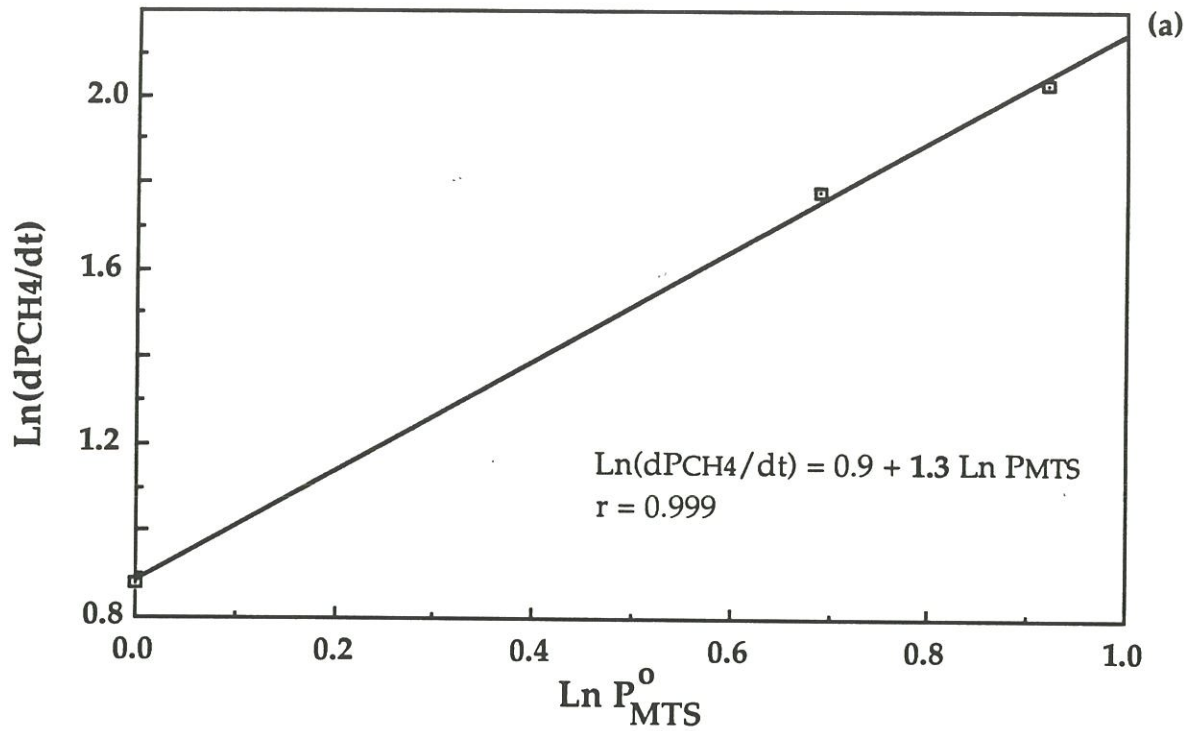


Figure 10. Influence of the initial MTS partial pressure on (a) CH₄ formation rate and on (b) SiCl₄ formation rate, for $T=925^\circ\text{C}$, $3 \leq \alpha \leq 10$, $11.2 \leq P(\text{kPa}) \leq 13.2$ and $200 \leq Q(\text{sccm}) < 250$.

If $i = \text{SiCl}_4$, the apparent reaction order n_i is close to 2 : **SiCl_4 formation rate is second order with respect to MTS.**

4.2. Activation energies

From the previous results, it is possible to establish two experimental kinetic laws, which respectively correspond to two pressure ranges : $P < 3$ kPa and $P > 10$ kPa.

For $P < 3$ kPa, the MTS decomposition kinetic law is :

$$-\frac{dP_{\text{MTS}}}{dt} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{\mathcal{R}T}\right) \cdot P_{\text{MTS}}^2 \quad (8)$$

The integration of equation (8), from the hot-zone entrance (P_{MTS}^0 ; $t=0$) to the hot-zone outlet (P_{MTS} ; $t=t_s$), gives :

$$\frac{P_{\text{MTS}}^0 - P_{\text{MTS}}}{P_{\text{MTS}}^0 \cdot P_{\text{MTS}}} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{\mathcal{R}T}\right) \cdot t_s \quad (9)$$

The logarithm of $f_a = \frac{P_{\text{MTS}}^0 - P_{\text{MTS}}}{P_{\text{MTS}}^0 \cdot P_{\text{MTS}} \cdot t_s}$ has been plotted, in figure 11a, as

a function of reciprocal temperature, for $\alpha=5$, $P=3$ kPa and $Q=200$ sccm. From the resulting straight line, the apparent activation energy and the pre-exponential factor have been derived :

$$E_a = 355 \pm 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$A = 2.5 \cdot 10^{12} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

For $P > 10$ kPa, the MTS decomposition law is :

$$-\frac{dP_{\text{MTS}}}{dt} = A' \cdot \exp\left(\frac{-E'_a}{\mathcal{R}T}\right) \cdot P_{\text{MTS}}^1 \quad (10)$$

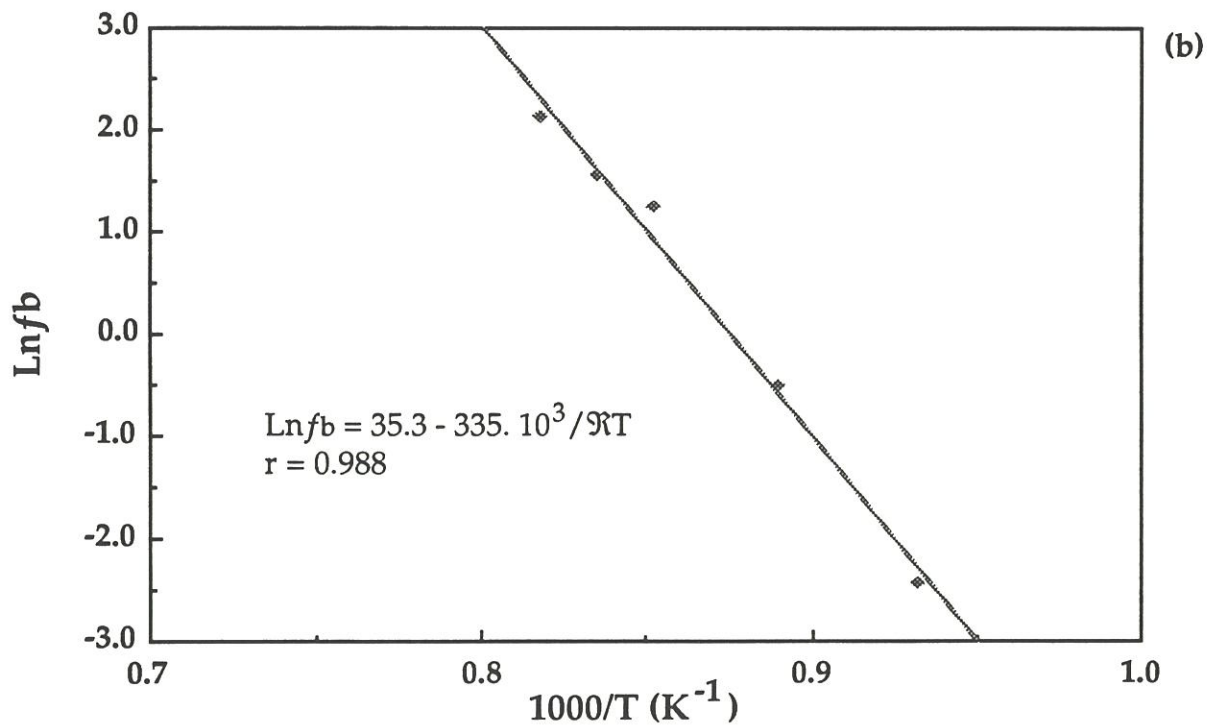
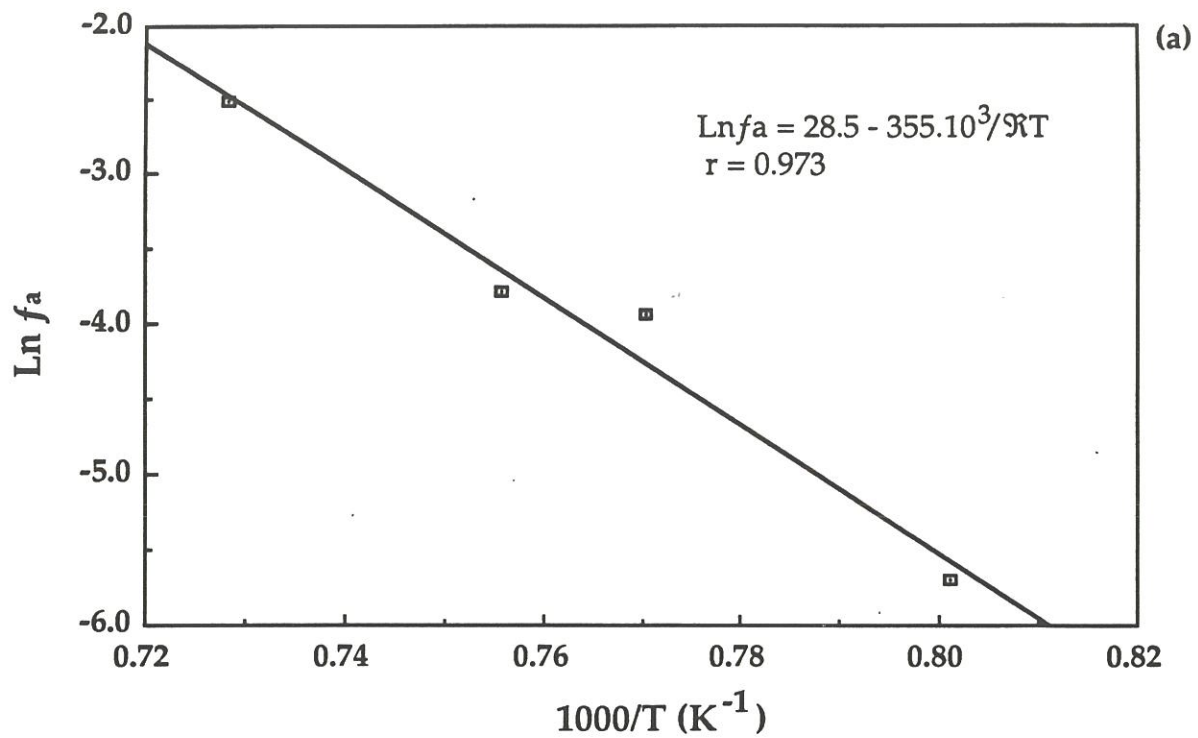


Figure 11. Activation energy of MTS homogeneous decomposition for $\alpha=5$, $Q=200\text{sccm}$, (a) $P=3\text{kPa}$ and (b) $P=10\text{kPa}$

The equation (10) integration upon the hot zone (from $t = 0$ to $t = t_s$ and from P_{MTS}^0 to P_{MTS}), gives :

$$\ln \frac{P_{\text{MTS}}^0}{P_{\text{MTS}}} = A' \cdot \exp\left(\frac{-E'_a}{RT}\right) \cdot t_s \quad (11)$$

The activation energy E'_a and the pre-exponential factor A' are determined by plotting the logarithm of $f_b = \frac{1}{t_s} \cdot \ln \frac{P_{\text{MTS}}^0}{P_{\text{MTS}}}$ as a function of reciprocal temperature for $\alpha = 5$, $P = 10$ kPa and $Q = 200$ sccm (fig. 11b) :

$$E'_a = 335 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$A' = 1.8 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}.$$

5. REACTIONAL MECHANISMS

5.1. MTS decomposition process

5.1.1. Reaction order with respect to MTS

As most of the thermal decompositions of organic substances proceed by **radical mechanisms** [18], MTS homogeneous decomposition could go through homolytic breaking of the Si-C bond.

The few theoretical and experimental studies, which have been performed on MTS homogeneous decomposition, are all in agreement with the Si-C bond breaking [11,19,20]. Thus, Osterheld et al. [20], modelled MTS decomposition kinetics. From ab initio calculations, they determined thermochemical data of possible reaction products and they estimated reaction rates from transition state theory. They took into account 6 decomposition pathways : (i) homolytic breaking of Si-C, Si-Cl and C-H molecular bonds and (ii) three elimination/insertion reactions (e.g. $\text{CH}_3\text{-SiCl}_3 \rightarrow \text{CH}_2 = \text{SiCl}_2 + \text{HCl}$).

The homolytic breaking of Si-C bond is found about four times more rapid than, for example, HCl elimination reaction.

The variations of the reaction order with respect to MTS, as a function of total pressure, are characteristic of unimolecular reactions. According to Lindemann and Christiansen hypothesis, unimolecular reactions are second order, in the low pressure range, and first order in higher pressure range [17].

Thus, the first steps of MTS homogeneous decomposition could take place according to the following reactional scheme :



where MTS* represents an activated state of the MTS molecule.

The reverse reaction is neglected. On the one hand, at high temperature, MS analysis shows MTS is totally decomposed to mainly form CH₄ and SiCl₄. Therefore, SiCl₃[•] and CH₃[•] radicals do not undergo recombinations to give back MTS molecules. On the other hand, the reverse reaction Gibbs free energy is largely positive (ΔG(1200K)=+178kJ/mol).

Under high pressure conditions, the collision probability between two molecules is high. Therefore, the "de-activation" rate, k₋₁·P_{MTS*}·P_{MTS}, is high with respect to the dissociation rate k₂·P_{MTS*}. Then step (R1) has reached equilibrium, which gives :

$$k_1 \cdot P_{\text{MTS}}^2 = k_{-1} \cdot P_{\text{MTS}^*} \cdot P_{\text{MTS}} \quad (12)$$

so,

$$P_{\text{MTS}^*} = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot P_{\text{MTS}} \quad (13)$$

The MTS decomposition rate is controlled by the formation rate of CH_3^\bullet and SiCl_3^\bullet reactive species, i.e. by the step (R2) rate :

$$v = -\frac{dP_{\text{MTS}}}{dt} = k_2 \cdot P_{\text{MTS}^*} = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot P_{\text{MTS}} \quad (14)$$

Therefore, in the higher pressures range, the MTS decomposition reaction rate is first order with respect to MTS.

Under low pressure conditions, the collision probability between two molecules is small. Therefore, the dissociation rate is high with respect to the de-activation rate. The activated MTS^* molecules are consumed as rapidly as they are formed. The formation rate of CH_3^\bullet and SiCl_3^\bullet radicals is controlled by MTS^* formation rate, which gives the following expression :

$$v = -\frac{dP_{\text{MTS}}}{dt} = k_1 \cdot P_{\text{MTS}}^2 \quad (15)$$

Therefore, in the low pressures range, the MTS decomposition rate is second order with respect to MTS.

In this study, the hydrogen partial pressure is higher than that of MTS. According to the previous kinetic approach, hydrogen does not seem to play any role in the decomposition process. As hydrogen is a small and stable molecule, it can be assumed that MTS-MTS collisions are more effective than H_2 -MTS ones.

5.1.2. Activation energy

The activation energies, which come into play in MTS decomposition process at 3 and 10 kPa, have the same order of magnitude : about 335-355 kJ/mol. This value is in good accordance with that established by Burgess and

Lewis (=336 kJ/mol), at atmospheric pressure, for temperature ranging from 700 to 800°C and initial gas phase composition α ranging from 1.2 to 25 [11].

The energy of methyltrichlorosilane Si-C bond is about 398 kJ/mol at 298K. Allendorf and Melius [21], by thermochemical ab initio calculations, established 404.2 kJ/mol, Schiffer and Ahlrichs [22] proposed 393 kJ/mol. At 1198 K (925°C), the MTS Si-C bond energy is much lower. Therefore, **the activation energy determined in this study can actually correspond to the formation of the activated complex MTS*** (fig. 12).

It is interesting to notice that one activation energy corresponds to two different limiting steps : either R1 or R2. This can be explained by the fact that MTS* consumption step (either by de-activation or by decomposition) needs no activation energy. Hence, in any case, the activation energy corresponds to the formation of the MTS* activated complex.

5.1.3. Pre-exponential factor

As far as we know, only two kinetic studies determined the pre-exponential factor of MTS decomposition, A :

- the theoretical study of Osterheld et al. [20], where $A = 2.8 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$, and
- the experimental study of Burgess and Lewis [11], where $A = 7.6 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$.

In the present study, two pre-exponential factor values, which depend on the total pressure, have been determined.

At $P = 10 \text{ kPa}$, A' is equal to $1.8 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$. **The high value of the pre-exponential factor is characteristic of the homolytic breaking of a molecular bond** [18]. In that way, the value well corresponds to step R2. This value has the same order of magnitude as those previously reported in the literature. The difference may be attributed to experimental error measurements. As a matter

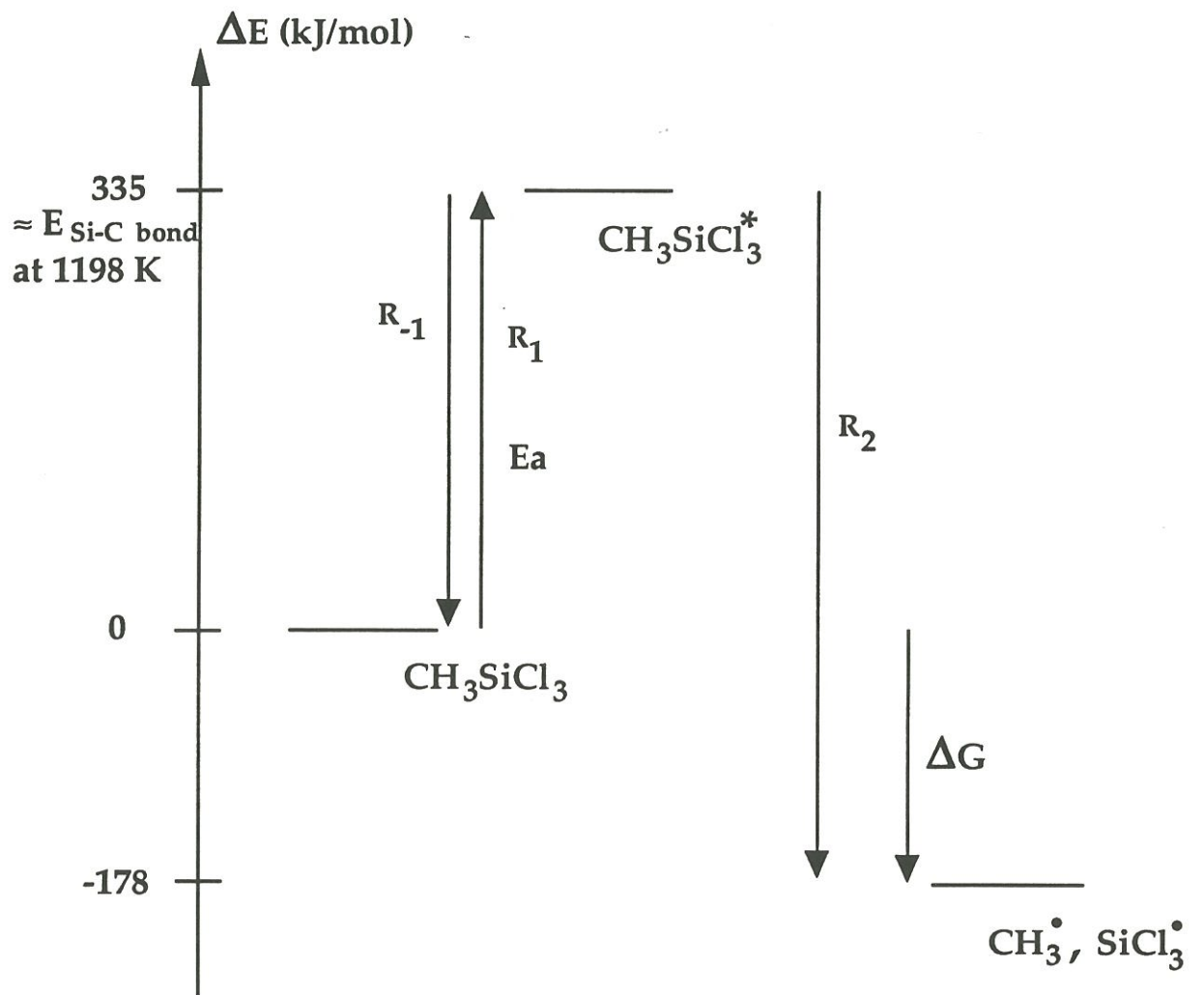


Figure 12. Energy scale of the MTS homogeneous decomposition first step

of fact, the experimental results can be disturbed by several phenomena : the experimental points are not very well aligned and the residence time is calculated on the basis of a simplified temperature profile.

At $P = 3$ kPa, the decomposition rate is no more controlled by the decomposition of MTS^* into CH_3^\bullet and SiCl_3^\bullet but by the excitation rate of MTS into MTS^* . The established pre-exponential factor ($A = 2.5 \cdot 10^{12} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) can no longer be compared to the previously reported values. In this case, A has a rather low value. This could be attributed to an **atomic rearrangement which might happen during the collision between two MTS molecules** (step R1) [20].

5.2. Mechanisms of reaction products formation

The mechanism we propose includes the stable compounds evidenced on the MS patterns (CH_4 , HCl and SiCl_4). SiHCl_3 species has also been taken into account because Burgess and Lewis detected it at atmospheric pressure [11].

Many reactions can be considered for the CH_3^\bullet and SiCl_3^\bullet radicals can undergo a large set of reactions [19,23]. The purpose of this study is not to model the kinetics of SiC deposition by taking into account as many reactions as possible, but to establish a simple mechanism of the reaction products formation, which can describe the experimental results. At 1200K, all the reactions considered have a negative or a slightly positive Gibbs free energy. Reactions such as $\text{SiCl}_3^\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiHCl}_3 + \text{H}^\bullet$, $\Delta G(1200\text{K}) = +135 \text{ kJ/mol}$, which have a large positive Gibbs free energy have been eliminated.

The reactional scheme is presented in table 2.

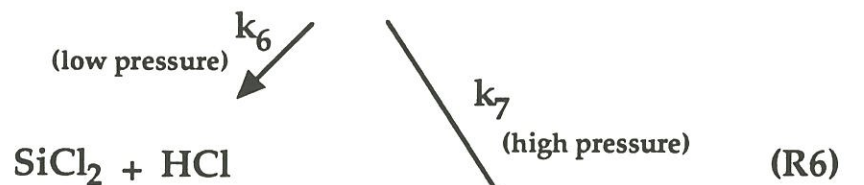


Table 2. MTS homogeneous decomposition scheme

The thermodynamic equilibrium calculation of Si-C-H-Cl system have shown that the main carbon species are CH₄, C₂H₂ and, in a less extent, C₂H₄. However, gas phase analysis of MTS/H₂ [10,11,15] and of DMS/H₂ [24] systems never evidenced unsaturated carbon species. Therefore, methyl radical is supposed to mainly react according to step R3 :



SiH₂Cl₂, SiHCl₃ and SiCl₄ saturated species and SiCl₂ unsaturated species are the main silicon compounds, according to the thermodynamics. Gas phase analysis showed that either SiCl₄ [10,15] or SiHCl₃ [11] are preferentially formed. Both products formation can be explained by reactions R4 to R7:



Unfortunately, SiCl₂ can not be evidenced by mass spectroscopy because (i) MTS and SiCl₄ also give SiCl₂ fragments and (ii) SiCl₂ can undergo polymerization reactions, for example. Laser Induced Fluorescence (LIF) analysis of the gaseous phase of MTS/H₂ thermal decomposition in a cold wall CVD reactor, evidenced SiCl₂ [25]. This study also showed that SiCl₂ is a relatively stable species (because of the associated electrons) with a mean life time equal to 300 ms. In a hot wall reactor, where the isothermal hot zone is extended, SiCl₂ is likely one of the most important silicon bearing

intermediate species. Reactions R4 and R6 are the main ways of SiCl₂ production.

Step R4 is not found in the literature. Itabashi et al. reported a similar reaction for SiH₃[•] radical, in the SiH₄-H₂ system [26]. Allendorf et al. took into account this reaction for the methyl radical, i.e. CH₂ + CH₄ ↔ CH₃[•] + CH₃[•], in the modelling of SiC deposition from SiH₄-C₃H₈ system [23]. Reaction R4 probably proceeds by the intermediate species Si₂Cl₆^{*}. This activated molecule dissociates to give SiCl₂, unsaturated reactive species, and SiCl₄ saturated stable species.

As the MS experiments have been performed at a total pressure over 10 kPa, MTS decomposition rate is first order with respect to MTS. Therefore, the SiCl₃[•] and CH₃[•] radicals formation rates are first order with respect to MTS.

The methane formation rate is controlled by reactions R2 (CH₃[•] formation) and R3 (CH₃[•] consumption to yield CH₄). As methyl radical is quite unstable, the steady-state hypothesis can then be applied :

$$\frac{dP_{CH_3^{\bullet}}}{dt} = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot P_{MTS} - k_3 \cdot P_{CH_3^{\bullet}} \cdot P_{H_2} = 0 \quad (16)$$

and,

$$P_{CH_3^{\bullet}} = \frac{k_2 \cdot k_1}{k_3 \cdot k_{-1}} \cdot \frac{P_{MTS}}{P_{H_2}} \quad (17)$$

$$\frac{dP_{CH_4}}{dt} = k_3 \cdot P_{CH_3^{\bullet}} \cdot P_{H_2} = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot P_{MTS} \quad (18)$$

The methane formation rate is first order with respect to MTS, as experimentally observed (fig. 10a).

SiCl_3^\bullet radical is a stable species, as evidenced by its largely negative Gibbs free energy of formation ($\Delta_f G^\circ(1200\text{K}) = -350\text{kJ/mol}$). Therefore, (i) the steady-state hypothesis cannot be applied to this radical and (ii) SiCl_3^\bullet consumption rates (steps R4 and R5) are assumed to be low with respect to its formation rate. Therefore,

$$\frac{dP_{\text{SiCl}_3^\bullet}}{dt} \approx k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot P_{\text{MTS}} \quad (19)$$

The expression of P_{MTS} is given by the integration of equation (14) :

$$P_{\text{MTS}} = P_{\text{MTS}}^0 \exp\left(-k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} t\right) \quad (20)$$

Equation (19) then becomes :

$$dP_{\text{SiCl}_3^\bullet} \approx P_{\text{MTS}}^0 k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} \exp\left(-k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} t\right) dt \quad (21)$$

The integration of equation (21) upon the hot-zone yields :

$$P_{\text{SiCl}_3^\bullet} \approx P_{\text{MTS}}^0 \left(1 - \exp\left(-k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} t_s\right)\right) \quad (22)$$

The **tetrachlorosilane formation rate**, controlled by reactions R2 (SiCl_3^\bullet formation) and R4 (SiCl_3^\bullet reaction to give SiCl_4), is expressed by the following equation :

$$\frac{dP_{\text{SiCl}_4}}{dt} = k_4 \cdot P_{\text{SiCl}_3^\bullet}^2 \approx \left(1 - \exp\left(-k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} t_s\right)\right)^2 P_{\text{MTS}}^0{}^2 \quad (23)$$

The reaction is **second order with respect to MTS**, which is in accordance with the experimental result (fig. 10b).

Steps R6 and R7 are pressure-dependent. At high pressures, the SiHCl_3^* activated molecule gives to an M molecule its energy excess by collision. In this case, step R7 is more rapid than step R6. The SiHCl_3 formation rate is controlled by R5 rate for SiHCl_3^* activation rate is equal to its de-activation rate. As a consequence, SiHCl_3 formation rate is first order with respect to MTS, as experimentally determined by Burgess and Lewis [11]. At low pressures, step R6 is more rapid than step R7 for collisions are less efficient,

which explain SiHCl_3 is not evidenced. This also means SiCl_2 is largely formed by reactions R4 (for SiCl_4 is detected) and R6 (for SiHCl_3 is not detected). SiCl_2 might play an important role in the silicon heterogeneous formation process.

6. CONCLUSION

This study gives a reactional scheme for the MTS homogeneous decomposition, on the basis of gas phase analysis by mass spectrometry and laser spectroscopy.

MTS thermal decomposition is a unimolecular process, whose reaction rate depends on total pressure :

- at a low pressure ($P \approx 3\text{kPa}$), the MTS decomposition is second order with respect to MTS, according to the following kinetic law :

$$-\frac{dP_{\text{MTS}}}{dt} = 2.5 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(\frac{-355.10^3}{RT}\right) \cdot P_{\text{MTS}}^2$$

- at higher pressures ($P > 10\text{kPa}$), it becomes first order, with the following kinetic law :

$$-\frac{dP_{\text{MTS}}}{dt} = 1.8 \cdot 10^{15} \cdot \exp\left(\frac{-335.10^3}{RT}\right) \cdot P_{\text{MTS}}$$

MTS decomposes into CH_3^\bullet and SiCl_3^\bullet radicals which in turn react to give CH_4 , SiCl_4 and SiCl_2 species (table 2). CH_3^\bullet and SiCl_3^\bullet radicals and SiCl_2 species could be the main carbon and silicon precursors, during silicon carbide deposition process.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been supported by the French Ministry of Defense (DRET) and SEP through a grant given to F. L. The authors are indebted to A. Josiek, G. Vignoles and R. Naslain from LCTS for valuable discussions.

REFERENCES

- [1] J. SCHLICHTING, "Chemical vapor deposition of silicon carbide", Powder Metall. Int., 12 (3) (1980) 141-147.
- [2] J. SCHLICHTING, "Chemical vapor deposition of silicon carbide", Powder Metall. Int., 12 (4) (1980) 196-200.
- [3] R. NASLAIN, F. LANGLAIS and R. FEDOU, "The CVI-processing of ceramic matrix composites", J. de Physique IV, colloque C5, suppl au n°5, 50 (1989) 191-207.
- [4] C. PREBENDE, "Mécanismes physico-chimiques mis en jeu dans le processus CVD d'élaboration de céramiques à base de carbure de silicium en réacteur à parois chaudes", Thesis N°347, Bordeaux, 1989.
- [5] G. S. FISHMAN and W. T. PETUSKEY, "Thermodynamic analysis and kinetic implications of chemical vapor deposition of SiC from Si-C-Cl-H gas systems", J. Am. Ceram. Soc., 68(4) (1985) 185-190.
- [6] V. S. BAN and S. L. GILBERT, "Chemical processes in vapor deposition of silicon", J. Electrochem. Soc., 122(10) (1975) 1382-1391.
- [7] V. S. BAN, "Mass spectrometric studies of vapor phase crystal growth : GaAs_xP_{1-x} system (0≤x≤1)", J. Electrochem. Soc., 118(9) (1971) 1473-1478.
- [8] P. W. LEE, T. R. OMSTEAD, D. R. MCKENNA and K. F. JENSEN, "In situ mass spectroscopy and thermogravimetric studies of GaAs MOCVD gas phase and surface reactions", J. of Crystal Growth, 85 (1987) 165-174.

- [9] R. LUCKERATH, P. BALK, M. FISHER, D. GRUNDMANN, A. HERTLING and W. RICHTER, "Coherent Anti-Stokes Raman Scattering : a new diagnostic tool for the MOCVD process", *Chemtronics*, 2 (1987) 199-205.
- [10] T. M. BESMANN and M. L. JOHNSON, "Kinetics of the low pressure chemical vapor deposition of silicon carbide" *Proc. Third Intl. Symp. Ceramic Materials and Components for Engines*, Las Vegas NE, 1988, V. J. Tennery ed., Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, (1989) 443-456.
- [11] J. N. BURGESS and T. J. LEWIS, "Kinetics of the reduction of MTS by hydrogen", *Chemistry and Industry*, Jan. 1974, 76-77.
- [12] F. LANGLAIS, C. PREBENDE and J. P. COUDERC, "Physical and chemical kinetic processes in the CVD of silicon from $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$ gaseous mixtures in a vertical cylindrical hot-wall reactor", *J. of Crystal Growth*, 113 (1991) 606-632.
- [13] S. DRUET and J. P. TARAN, "CARS spectroscopy", *Prog. Quant. Electro.*, 7 (1981) 1-72.
- [14] A. C. ECKBRETH, "Boxcars : Crossed beam phase-matched CARS generation in gases", *Appl. Phys. Letters*, 32 (1978) 421-423.
- [15] J. YEHESEKEL, S. AGAM and M. S. DARIEL, "Mass spectrometric study of SiC-CVD from MTS (CH_3SiCl_3) and hydrogen", *Proc. 11th Intl. Conf. on CVD*, K. E. Spear & G. W. Cullen eds., The Electrochem. Soc., Pennington, (1990) 696-702.
- [16] N. N. SOKOLOV, K. A. ANDRIANOV and S. M. AKIMOVA, "Mass spectrometric study of organosilanes", *J. Gen. Chem. of USSR*, 25 (1955) 647-652.
- [17] K. J. LAIDLER, "Chemicals kinetics", Harper and Row, Pub. Inc., 1987.
- [18] M. LAFFITTE and F. ROUQUEROL, "La réaction chimique", Vol. 1-2, Masson ed., 1991.

- [19] S. V. SOTIRCHOS and G. D. PAPASOULIOTIS, "Kinetic modelling of the deposition of SiC from methyltrichlorosilane", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 250 (1992) 35-40.
- [20] T. H. OSTERHELD, M. D. ALLENDORF and C. F. MELIUS, "Unimolecular decomposition of methyltrichlorosilane : RRKM calculations", submitted to *The Journal of Physical Chemistry*.
- [21] M. D. ALLENDORF and C. F. MELIUS, "Theoretical study of the thermochemistry of molecules in the Si-C-Cl-H system", *J. of Phys. Chem.*, 97(3) (1993) 720-728.
- [22] M. SCHIFFER and R. AHLRICHS, "A theoretical study of structure and bonding of chlorinated silaethanes and 1,3-disilapropanes", *Theor. Chim. Acta*, 75 (1989) 99-110.
- [23] M. D. ALLENDORF and R. J. KEE, "A model of silicon carbide chemical vapor deposition", *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 841-852.
- [24] D. E. CAGLIOSTRO and S. R. RICCIETIELLO, "Analysis of the pyrolysis products of dimethyldichlorosilane in the chemical vapor deposition of silicon carbide in argon", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(3) (1990) 607-614.
- [25] N. DORVAL, "Analyse optique in-situ de la phase gazeuse au cours du dépôt de carbure de silicium par décomposition thermique du mélange MTS/H₂", Thèse, Orsay, 1993.
- [26] N. ITABASHI, K. KATO, N. NISHIWAKI, T. GOTO, C. YAMADA and E. HIROTA, "Diffusion coefficients and reaction rate constant of the SiH₃ radical in silane plasma", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28 (1989) 325-328.

Chapitre 2

*KINETICS OF CHEMICAL VAPOR
DEPOSITION OF SiC-BASED CERAMICS
FROM CH₃SiCl₃ (MTS)/H₂ GAS PRECURSOR*

*Cet article est soumis à
"The Journal of the Electrochemical Society".*

Chapitre 2

KINETICS OF THE CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF SiC-BASED CERAMICS FROM CH₃SiCl₃ (MTS) - H₂ GAS PRECURSOR

Abstract	72
1. Introduction	73
2. Experimental	76
3. Results and discussion	77
3.1. Growth kinetics	77
3.1.1. <i>Influence of total flow rate</i>	77
3.1.2. <i>Influence of total pressure</i>	78
3.1.3. <i>Influence of temperature</i>	80
3.2. Discussion on the kinetic control P-T diagram	81
3.3. Influence of the gas phase composition on the growth kinetics	84
3.3.1. <i>Influence of MTS partial pressure</i>	84
3.3.2. <i>Influence of H₂ partial pressure</i>	85
3.3.3. <i>Influence of CH₄ partial pressure</i>	86
3.3.4. <i>Influence of HCl partial pressure</i>	86
3.3.5. <i>Kinetic laws</i>	87
3.4. Surface reaction mechanism	89
5. Conclusion	97
References	98

KINETICS OF THE CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF SiC-BASED CERAMICS FROM CH₃SiCl₃ (MTS) - H₂ GAS PRECURSOR

F. Loumagne, F. Langlais and R. Naslain

Laboratoire des Composites Thermostructuraux - UMR 47 CNRS-SEP-UB1

Domaine Universitaire - 3, allée de la Boétie - 33600 Pessac, France.

ABSTRACT

The kinetics of SiC-based ceramics deposition from CH₃SiCl₃ (MTS)/H₂ gas precursor has been investigated over a range of reduced pressure and low temperature. On the basis of in-situ growth rate measurements, transitions from chemical to mass transfer kinetic control are found to be induced by decreasing total flow rate or increasing temperature and total pressure. The chemically controlled domain includes 2 or 3 sub-domains, depending on $\alpha = P_{H_2}^0 / P_{MTS}^0$ ratio. By taking into account the apparent activation energy, the results of gas-phase analysis and the influence of MTS, H₂, CH₄ and HCl partial pressures on the growth rate, kinetic limiting steps and overall kinetic laws are proposed. The kinetics of SiC deposition highly depends on both the dilution ratio α and the total pressure. For $3 \leq \alpha \leq 10$ and $T = 825^\circ\text{C}$, the reaction order with respect to MTS equals 2; at $T = 925^\circ\text{C}$, it becomes nil in the low pressure range and 1 for $P \geq 10\text{kPa}$, whereas at 825 and 925°C, $P_{H_2}^0$ has no influence on the growth rate. The apparent reaction orders are explained on the basis of a Langmuir-Hinshelwood model. The limiting step is evidenced as being HCl elimination by both Si-Cl and C-H bonds breaking.

KEY WORDS : Silicon carbide, chemical vapor deposition, CH₃SiCl₃, growth rate, kinetic laws.

1. INTRODUCTION

Among the different silicon carbide synthesis techniques, chemical vapor deposition (CVD) and chemical vapor infiltration (CVI) are the most appropriate ways to prepare, for example, SiC-coatings for nuclear fuel particles, SiC electronic devices or SiC-based matrices of ceramic matrix composites (by densifying porous fiber preforms) [1]. These techniques are widely used because they present the advantage of yielding a large variety of SiC-based ceramics. As a matter of fact, SiC physico-chemical properties (morphology, chemical composition, structure, nanostructure, ...) highly depend on the CVD/CVI parameters : temperature, pressure and initial gas phase composition [2].

The numerical models, proposed to predict densification rates and infiltration profiles, take into account the various processes involved in CVI : mass transfer by convection, Fick and Knudsen diffusion, homogeneous and heterogeneous chemical reactions [3-5]. Up to now, the modelling is limited by a lack of reliable kinetic data on the chemical reactions which govern the deposition process. Therefore, kinetics studies become compulsory to model rigorously the various phenomena occurring in CVD/CVI reactors, and to improve the yield of porous substrates infiltration or the quality of the deposits.

The chemistry of the silicon carbide deposition process, in the Si-C-H-Cl system, has been examined by several investigators through the calculations of homogeneous and heterogeneous equilibria [6-8]. It is a convenient way to point out rapidly the deposition parameters influence on the gas phase and solid deposit composition, in the high temperature and high pressure domain, where mass-transfer are rate limiting. Under conditions where the

homogeneous reactions are rapid with respect to the heterogeneous reactions, the calculation of the homogeneous equilibria gives a good description of the gaseous phase [9]. In most of CVD/CVI conditions, the system is far from equilibrium. An experimental kinetic study only can give the general trends of SiC deposition which can be limited by the following chemical steps :

- (1) - homogeneous decomposition of the gaseous precursor(s), giving rise to reactive intermediate species, and / or
- (2) - surface reactions of species formed in step (1).

A kinetic investigation of CH_3SiCl_3 (MTS) homogeneous decomposition in hydrogen has been carried out by Burgess and Lewis under atmospheric pressure and low temperature ($T \approx 700\text{-}800^\circ\text{C}$) [10]. This step presents a high activation energy (336 kJ/mol), a first reaction order with respect to MTS and a zero order with respect to hydrogen. Loumagne et al. [11] have investigated the MTS homogeneous decomposition in a low pressure range ($P \leq 15\text{kPa}$), for temperature ranging from 800 to 1100°C and $\alpha = P_{\text{H}_2}^0 / P_{\text{MTS}}^0 \leq 20$. From CARS and mass spectrometry gas phase analyses, they established that MTS homogeneous decomposition law is pressure dependent. At a **low pressure** ($P \approx 3\text{kPa}$), the reaction is **second order with respect to MTS**, whereas at a **higher pressure** ($P \approx 10\text{kPa}$), the reaction is **first order with respect to MTS**. In both cases, the activation energy equals 345 kJ/mol. From these results, it has been established that **MTS decomposition is a unimolecular reaction**.

Most of the kinetic studies performed on SiC-CVD from MTS/ H_2 gaseous system, have been limited to the determination of the apparent activation energy of the deposition process. The reported values highly depend on the experimental parameters (temperature, pressure, gas phase composition,

total flow rate, reactor geometry...), as it can be seen in table 1. The reported activation energies range from 40 to 400 kJ/mol.

A few works have established kinetic laws or, at least, the influence of reactants and products partial pressures. Aluko [21] set up a growth rate kinetic law, for the SiC-CVD process from SiH₄/C₃H₈/H₂ system, and proposed a chemical mechanism. But, he took into account the adsorption of CH₄, which is unlikely, because of its low sticking coefficient. Cagliostro and Riccitello, on the basis of products analysis by gas phase chromatography and literature data, proposed a detailed mechanism of SiC deposition from dimethyl-dichloro-silane/Ar pyrolysis. But in their model, no reactional intermediate has been taken into account [22,23].

In MTS/H₂ system, Besmann et al. [15] determined an apparent reaction order with respect to MTS equal to 1, at atmospheric pressure, T=1120°C and $\alpha = P_{\text{H}_2}^0 / P_{\text{MTS}}^0$ ranging from 5 to 13. From the work of So and Chun [17], performed at P=40kPa, T=1300°C and α ranging from 49 to 199, it is possible to calculate an apparent reaction order of 1.3 with respect to MTS. Neuschütz and Salehomoun have [16] reported an apparent reaction order with respect to MTS equal to 0.5, at atmospheric pressure, T≤850°C and $\alpha \approx 55$. The discrepancy with the other authors results could be attributed to the fact that they performed the experiments adding CH₄ to the gas phase, so that CH₄/MTS ratio ranges from 15 to 30. Under reduced pressure (P=3.3 kPa), T≈1000°C and $5 \leq \alpha \leq 20$, Besmann et al. determined a zero order with respect to MTS [18].

The influence of hydrogen partial pressure on the growth rate has not been experimentally investigated. However, high α ratios (i. e. high $P_{\text{H}_2}^0$) have been reported to favour SiC+Si codeposition [2].

Total Pressure (kPa)	Temperature (°C)	α ($P_{H_2}^0/P_{MTS}^0$)	Activation Energy (kJ/mol)	Reference
101	1250 - 1450 1450 - 1600 > 1600	10.8	400 125 50	[12]
101	≤ 1250 1250 - 1500	49 - 199	163 38	[13]
101	1200 - 2000	14 - 40	68,5	[14]
101	900 - 1225	5 - 13	72	[15]
101	750 - 850	26 - 130	160	[16]
27 40 67	1100 - 1400	99	109 88 55	[17]
3,3	≈ 1000	10	188 ± 40	[18]
20	≤ 900	0.67	296	[19]
16 - 25	$\leq 900 - 925$	6.95	120 - 210	[20]

Table 1. Summary of SiC-CVD kinetic studies from CH_3SiCl_3 / H_2 gas precursor.

HCl, which is a by-product of both homogeneous and heterogeneous reactions, inhibits SiC growth [24,25], for it strongly adsorbs on the surface [26].

The purpose of this paper is to present a detailed kinetic study of silicon carbide chemical vapor deposition, for conditions typically used in CVI : low α ratio ($\alpha \leq 30$), low temperature ($T=800-1100^\circ\text{C}$) and reduced pressure ($P \leq 30\text{kPa}$). In a first part, P-T kinetic diagrams, giving the boundaries of mass-transfer and chemical reactions kinetically controlled domains, are established for different initial gas phase compositions, on the basis of growth rate measurements as a function of temperature, total pressure and total flow rate. In a second part, by studying the influence of the gas phase composition in P-T domains where the process is rate-controlled by chemical reactions, kinetics laws have been established and a mechanism is proposed.

2. EXPERIMENTAL

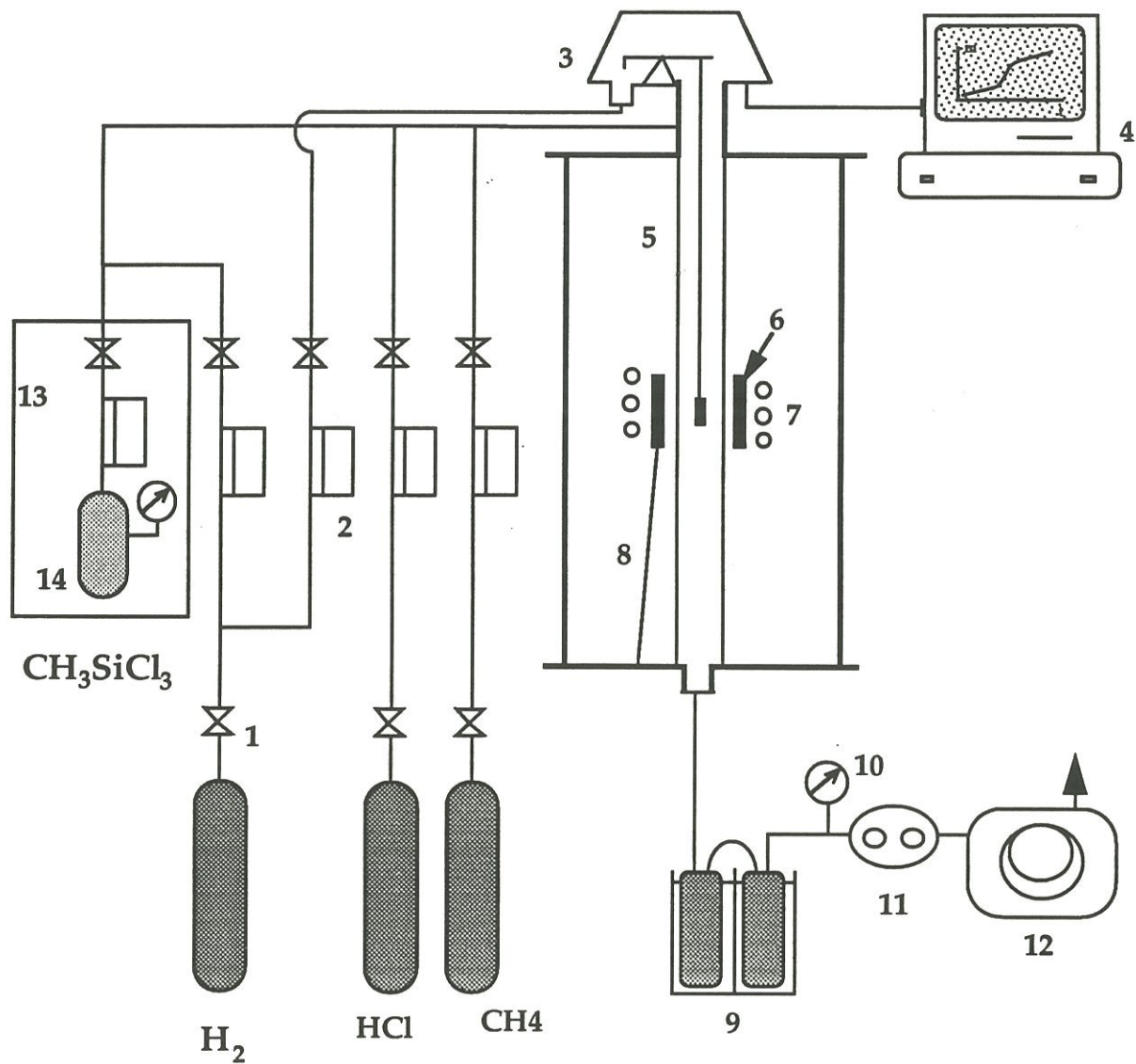
The deposition experiments have been carried out on graphite substrates¹ in a hot wall low pressure reactor heated by radio frequency induction (fig. 1). The deposition chamber is a vertical silica tube ($\varnothing = 34\text{ mm}$), with a large isothermal hot zone and a creeping laminar flow.

The growth rate measurements have been performed in-situ with a microbalance² (sensitivity $2.5\ \mu\text{g}$) as a function of temperature ($800 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 1100$), total pressure ($1 \leq P\ (\text{kPa}) \leq 30$), total flow rate ($50 \leq Q\ (\text{sccm}^*) \leq 450$) and initial gas phase composition ($3 \leq \alpha = P_{\text{H}_2}^0 / P_{\text{MTS}}^0 \leq 30$).

¹ ATJ49B, Carbone Lorraine

² B80, Setaram

* $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ under standard pressure (100kPa) and temperature (25°C)



- | | |
|---------------------------|-------------------------|
| 1- Shut-off valve | 8- Thermocouple |
| 2- Mass flowmeter | 9- Liquid nitrogen trap |
| 3- Microbalance | 10- Pressure sensor |
| 4- Microcomputer | 11- Pressure controller |
| 5- Silica tubular reactor | 12- Vacuum pump |
| 6- Susceptor | 13- Thermostated oven |
| 7- R. F. coil | 14- MTS source |

Figure 1. Schematics of the CVD equipment

The influence of *i*-species (*i* = MTS, H₂, CH₄ and HCl) partial pressure on the growth rate has been studied by varying P_i whereas $P_{j \neq i}$ was remained constant. Therefore, total pressure *P* and, for *i* = MTS or H₂, α varied too. So in order to keep constant the residence time of the gases in the reactor, the total flow rate *Q* was also changed. For HCl and CH₄ partial pressures influence, additional amounts of these species were introduced in the initial gaseous mixture.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Growth kinetics

3.1.1. Influence of total flow rate

The growth rate variations as a function of total flow rate have been investigated for α ranging from 3 to 30 and for several values of temperature and pressure. The results are presented in figures 2 to 4.

For $\alpha = 3$, $T = 900^\circ\text{C}$ and $P = 1$ or 3 kPa (fig. 2), the growth rate increases with the total flow rate for low *Q* values ($Q \leq Q_t \approx 75$ sccm) : the kinetics of the system is limited by mass transfer. For $Q \geq Q_t$, the growth rate no longer depends on *Q* : the kinetics of the system is limited by chemical reactions. At a higher pressure ($P = 15$ kPa), the transition is slightly shifted to higher values of *Q* : $100 \leq Q_t \leq 150$ sccm. At a lower temperature ($T = 850^\circ\text{C}$), the transition between the two kinetic regimes occurs at lower total flow rate.

For $\alpha = 5$ (fig. 3), the growth rate variations as a function of total flow rate present the same features as for $\alpha = 3$. At $P = 3$ kPa and $T = 875^\circ\text{C}$, the transition between mass transfer kinetic control and chemical reactions kinetic control occurs at very low *Q* values : $Q_t < 50$ sccm. For both $P = 3$ and 10 kPa,

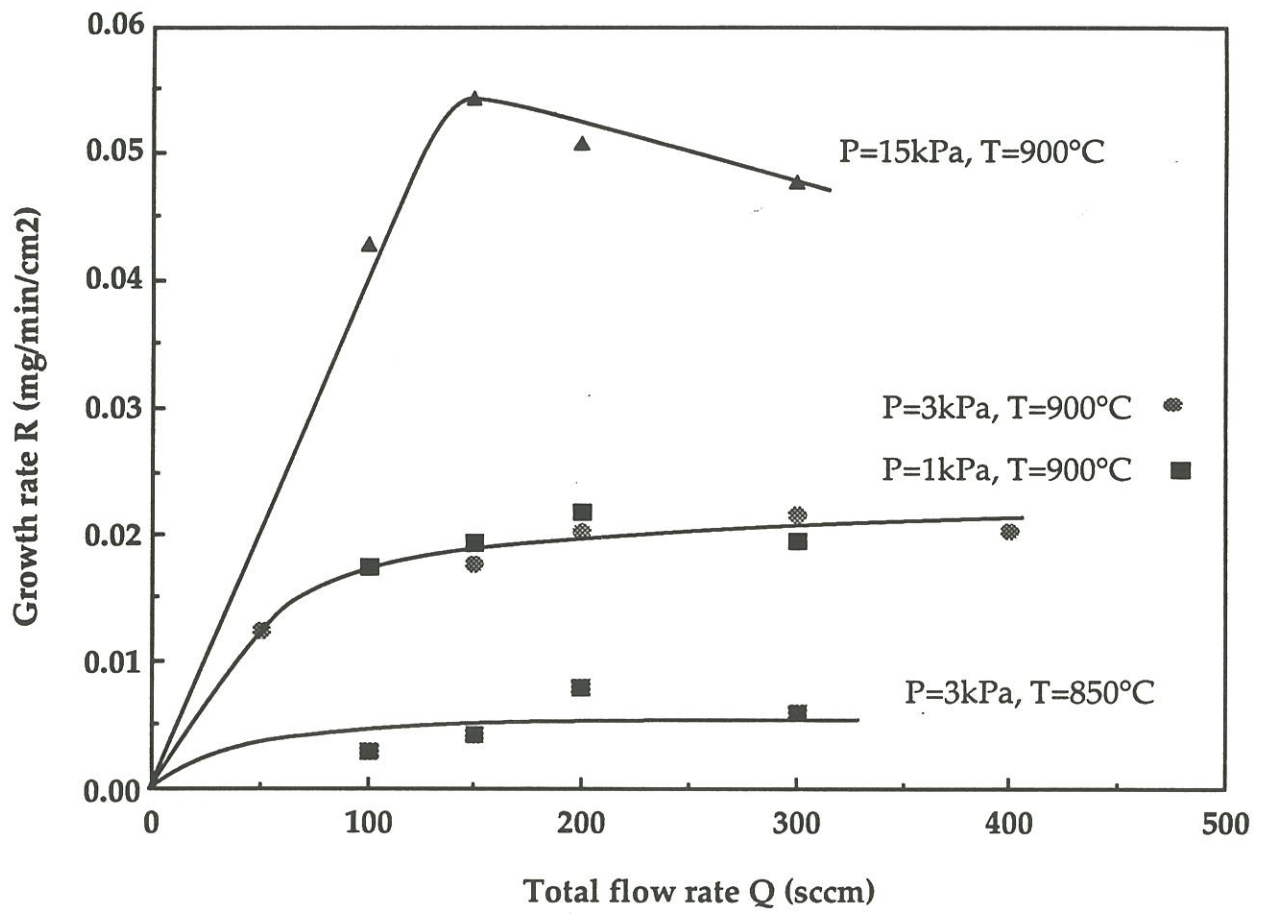


Figure 2. Growth rate variations with total flow rate for $\alpha=3$

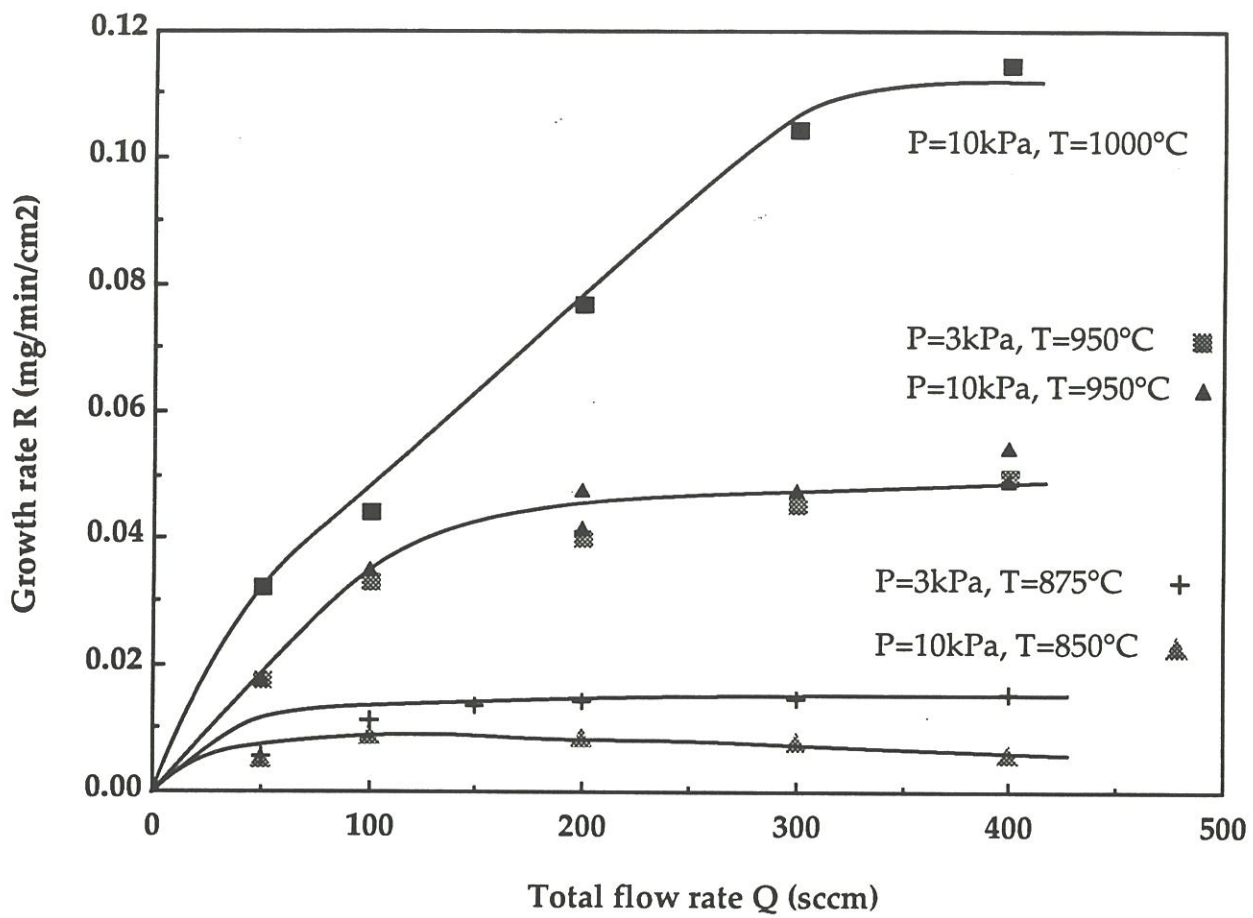


Figure 3. Growth rate variations with total flow rate, for $\alpha=5$.

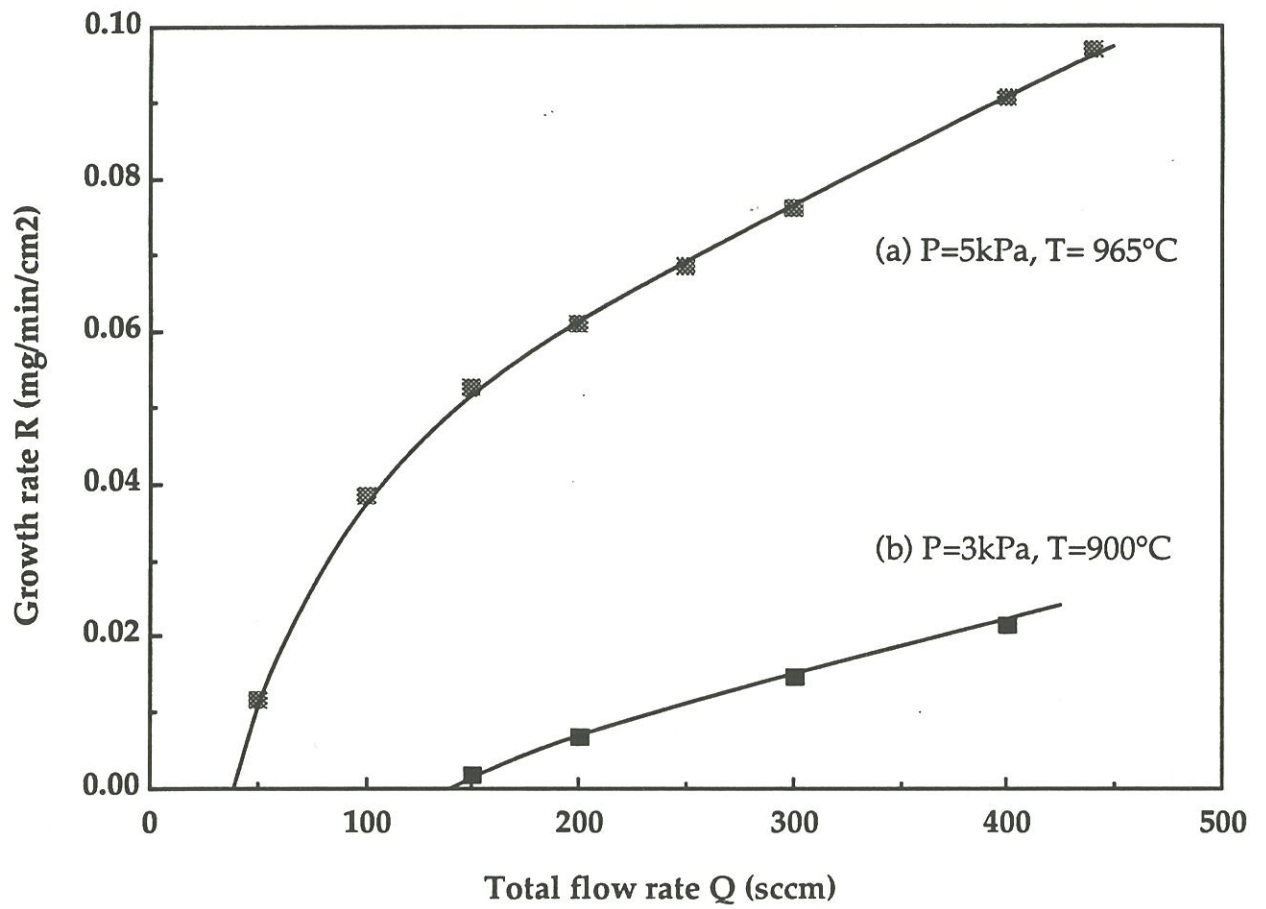


Figure 4. Growth rate variations with total flow rate for high α values : (a) $\alpha=10$ and (b) $\alpha=28$.

increasing the temperature up to $T = 950^{\circ}\text{C}$, increases the transition Q value to about 110 sccm. At $P = 10$ kPa and $T = 1000^{\circ}\text{C}$, the transition occurs at a much higher total flow rate $Q_t \approx 300$ sccm.

The features obtained for more diluted gas phases ($\alpha=10$ and 28) are presented in figure 4. In both cases, the growth rate increases as Q increases. Over the whole flow rate range investigated, at $\alpha = 28$, $P = 3$ kPa and $T = 900^{\circ}\text{C}$, the system is in a mass-transfer limited regime. For $\alpha = 10$, $P = 5$ kPa and $T = 965^{\circ}\text{C}$, a slope change occurs at $Q_t \approx 130$ sccm but at $Q \geq Q_t$ the growth rate is still a function of Q . For both α values, a threshold flow rate value Q' can be defined such as, for $Q \leq Q'$, no growth rate is noticeable. The presence of a threshold flow rate for high α values is explained by the fact that at low flow rate values, the amount of reactive species is small when α is high. As the reactor is of the hot wall type, most of these species react on the wall before reaching the substrate.

In some cases, one can notice a slight decrease of the growth rate in the chemical reactions regime for $Q \gg Q_t$. This cannot be attributed to a change of the kinetic limiting step, but should rather be related to a decrease of the reactive species concentration in the gas phase : at very high flow rates the velocity of the gas is very important (≈ 10 cm/s), and the MTS decomposition extent is lowered.

3.1.2. Influence of total pressure

The influence of the total pressure on the growth rate has been studied for $Q = 200$ sccm, several values of temperature and $\alpha = 3, 5$ and 10 (respectively figures 5, 6 and 7).

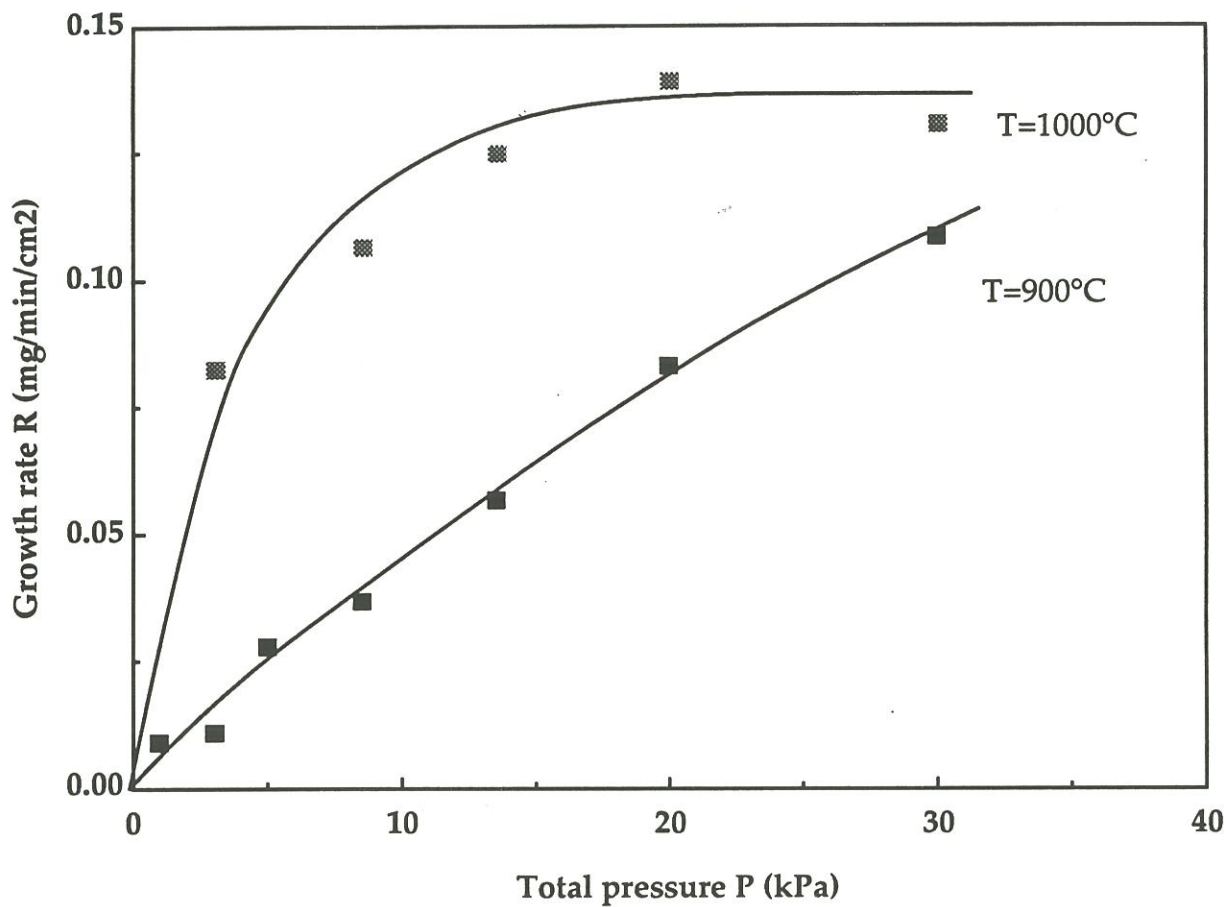


Figure 5. Growth rate variations with total pressure for $\alpha=3$ and $Q=200\text{sccm}$.

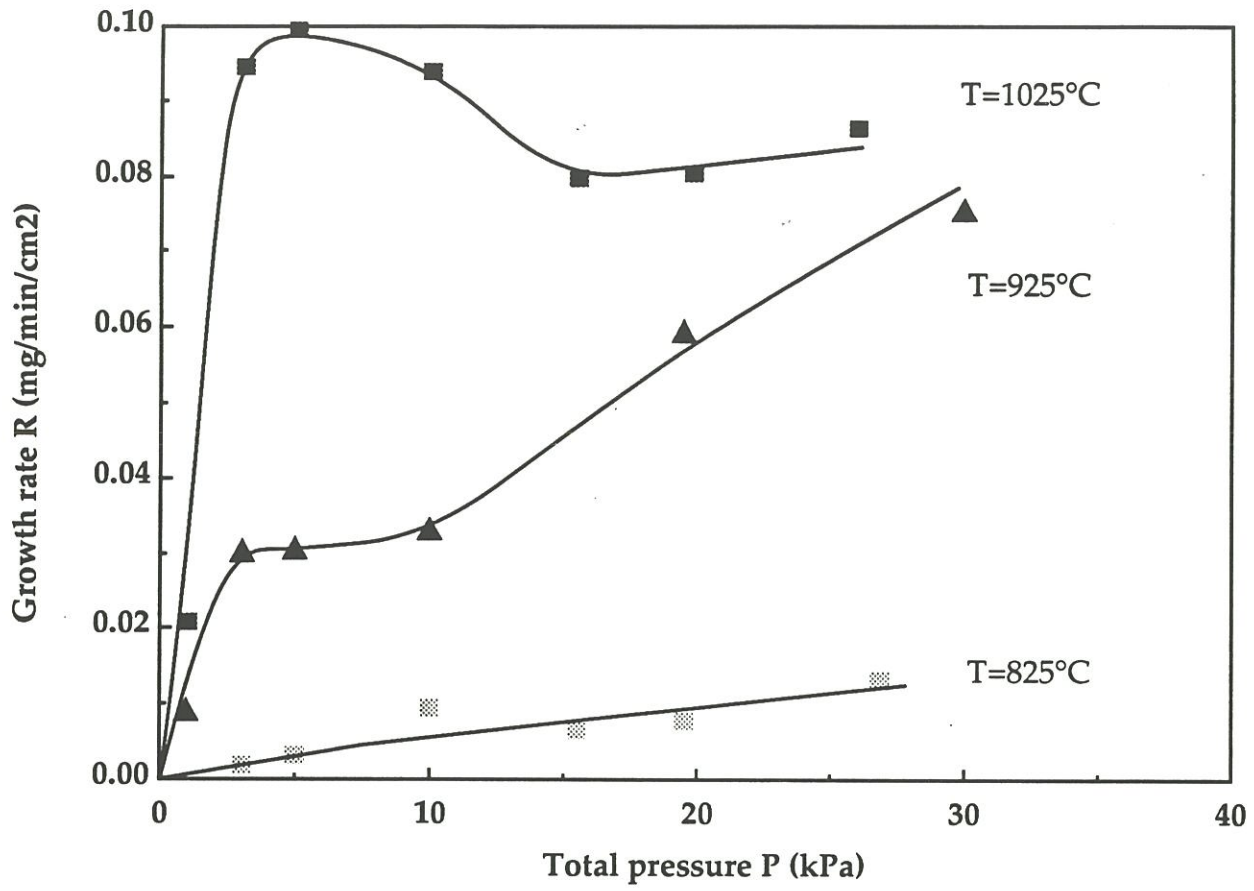


Figure 6. Growth rate variations with total pressure for $\alpha=5$ and $Q=200\text{sccm}$.

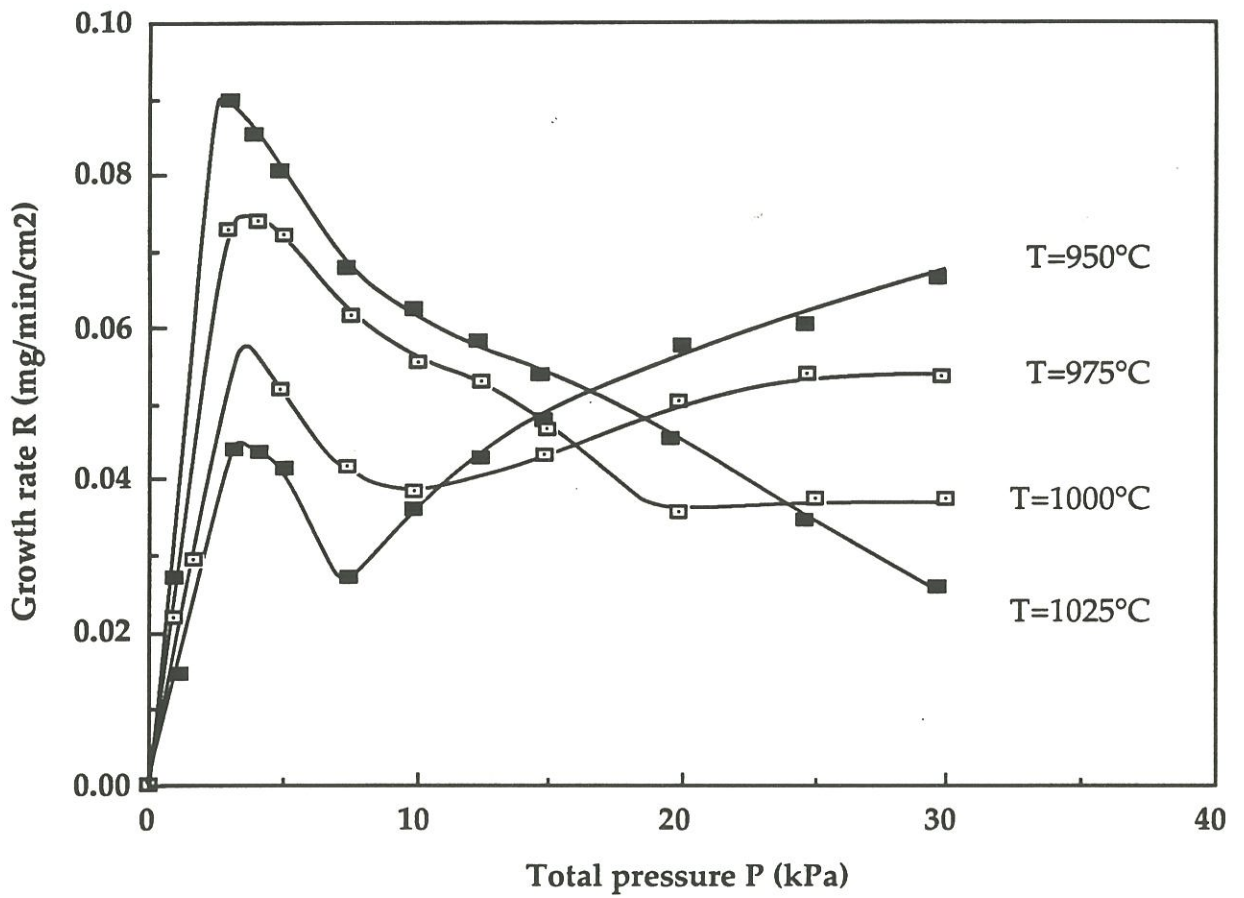


Figure 7. Growth rate variations with total pressure for $\alpha=10$ and $Q=200\text{sccm}$

For $\alpha = 3$ (fig. 5), two behaviours are observed. At a low temperature ($T=900^{\circ}\text{C}$), the growth increases over the whole pressure range, which is characteristic of a kinetic process limited by the surface reactions. At a higher temperature ($T = 1000^{\circ}\text{C}$), the growth rate increases with P up to 17.5 kPa. For $P \geq 17.5\text{kPa}$, the growth rate does not depend on P : the system may be in a mass-transfer regime.

For $\alpha = 5$ (fig. 6), at low temperatures ($T = 825$ and 925°C), a feature similar to the one observed for $\alpha = 3$ and $T = 900^{\circ}\text{C}$ is obtained. At $T = 1025^{\circ}\text{C}$, the curve can be divided into 3 parts. For $P \geq 15$ kPa, the growth rate remains constant : the kinetics is probably controlled by mass transfer. For $P \leq 15$ kPa, the growth rate is a function of total pressure : the kinetics is controlled by chemical reactions, and two different mechanisms are evidenced because, for $P \leq 5$ kPa, the growth rate increases with P and, for $5 \leq P \leq 15$ kPa, the growth rate decreases with P .

At $\alpha = 10$ (fig. 7) and whatever the temperature, for $P \leq 4$ kPa, the growth rate drastically increases with P . For $T = 950^{\circ}\text{C}$, the growth rate sharply decreases between 4 and 7.5 kPa and increases for $P \geq 7.5$ kPa. Therefore, over the whole pressure range the kinetics is controlled by chemical reactions through at least two different mechanisms. For $T = 975^{\circ}\text{C}$, the growth rate presents a feature similar to the one previously obtained but (i) the relative minimum is at 10 kPa and (ii) for $P \geq 20$ kPa, the growth rate becomes independent on P , indicating a mass-transfer controlled kinetics. For $T = 1000^{\circ}\text{C}$, the growth rate decreases from 4 to 20 kPa and remains constant above 20 kPa. For $T = 1025^{\circ}\text{C}$, the growth rate continuously decreases from 3 to 30 kPa. Chemical reactions can not account for such a long decrease which should be attributed to a homogeneous phase nucleation in the high pressure range.

3.1.3. Influence of temperature

The growth rate is plotted as a function of the reciprocal temperature, in figures 8 to 11, for $Q = 200$ sccm, various total pressures and various initial gas phase compositions α .

At $\alpha = 3/P = 5$ and 10 kPa (fig. 8), $\alpha = 5/P = 3$ (fig. 9), and $\alpha = 10/P = 2.5$ kPa (fig. 10), the reported plots show three domains :

- at low temperatures ($T \leq 825-900^\circ\text{C}$), the deposition is highly thermally activated. It is not possible to derive a mean activation energy. As a matter of fact, the measured energies cover a wide range of values from 500 up to 850 kJ/mol, which means that the kinetics is governed by the chemical reactions. This domain is shifted to lower temperatures as P increases so it does not appear at $\alpha = 10/P = 17$ kPa or at $\alpha = 5/P = 19$ kPa.

- for medium temperatures e.g. for $900 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 1050$, $\alpha=10$ and $P=2.5$ kPa and for $850 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 975$, $\alpha=3$ and $P=1$ kPa and for $875 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 1075$, $\alpha=5$ and $P=3$ kPa, the growth rate increases rapidly with the temperature. The mean activation energy is about 190 ± 20 kJ/mol. This value is lower than the one in the low temperature domain but is high enough for the growth rate to be controlled by chemical reactions. This lower value is characteristic of a different mechanism.

- at high temperatures, i.e. $T \geq 1025^\circ\text{C}$ for $\alpha = 5/P = 5$ and 10 kPa, $T \geq 1075^\circ\text{C}$ for $\alpha = 5/P = 3$ kPa, $T \geq 950-1000^\circ\text{C}$ for $\alpha = 3/P = 5$ and 10 kPa, $\alpha = 5/P = 19$ kPa and $\alpha = 10/P = 5, 10$ and 17 kPa, the deposition process is no longer thermally activated. Mass transfers control the kinetics. This domain is shifted to higher temperatures as P decreases so it cannot be seen on plots obtained for $\alpha = 3/P = 1$ kPa or $\alpha = 10/P = 2.5$ kPa.

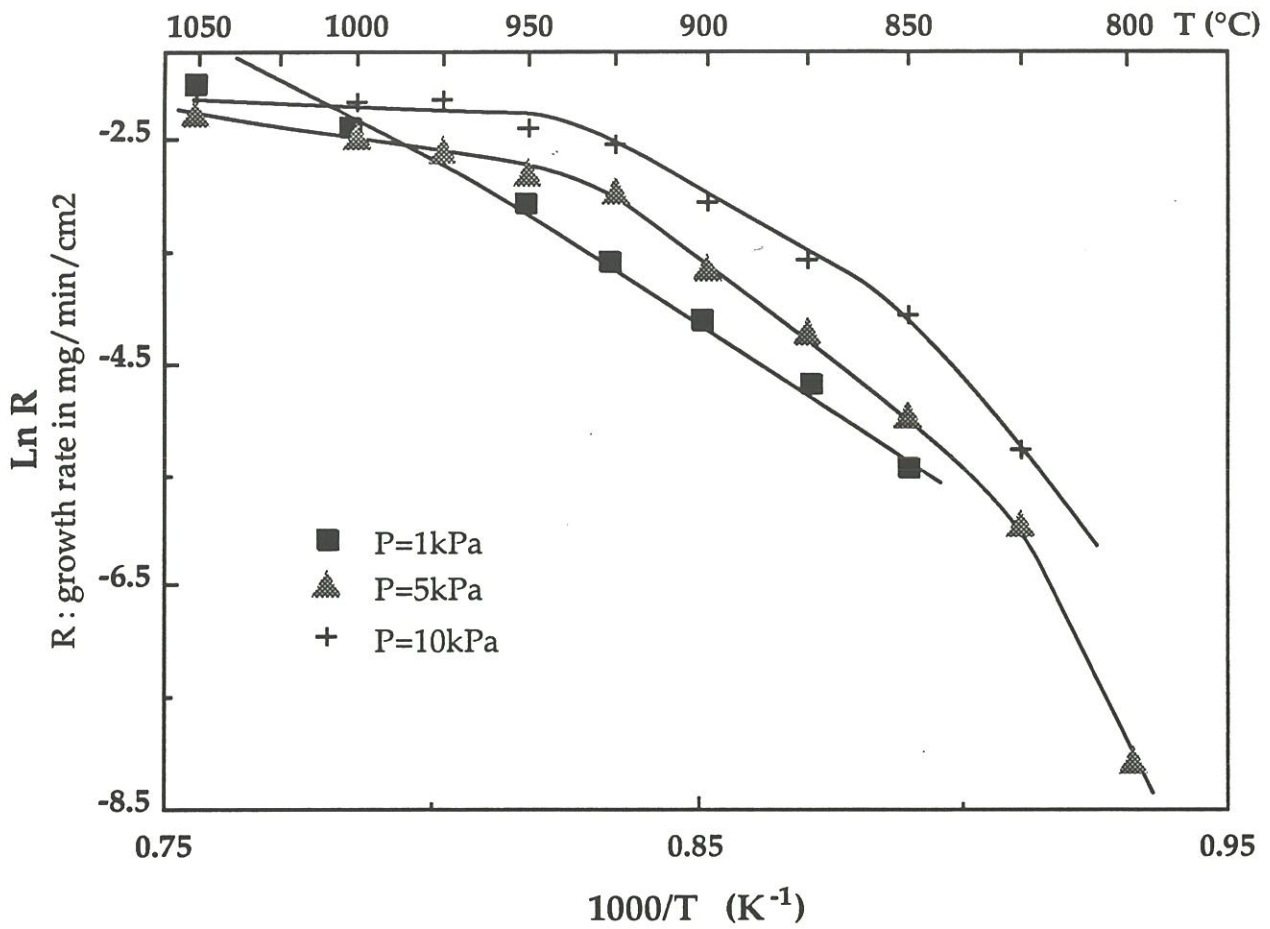


Figure 8. Growth rate variations with reciprocal temperature for $\alpha=3$ and $Q=200\text{sccm}$

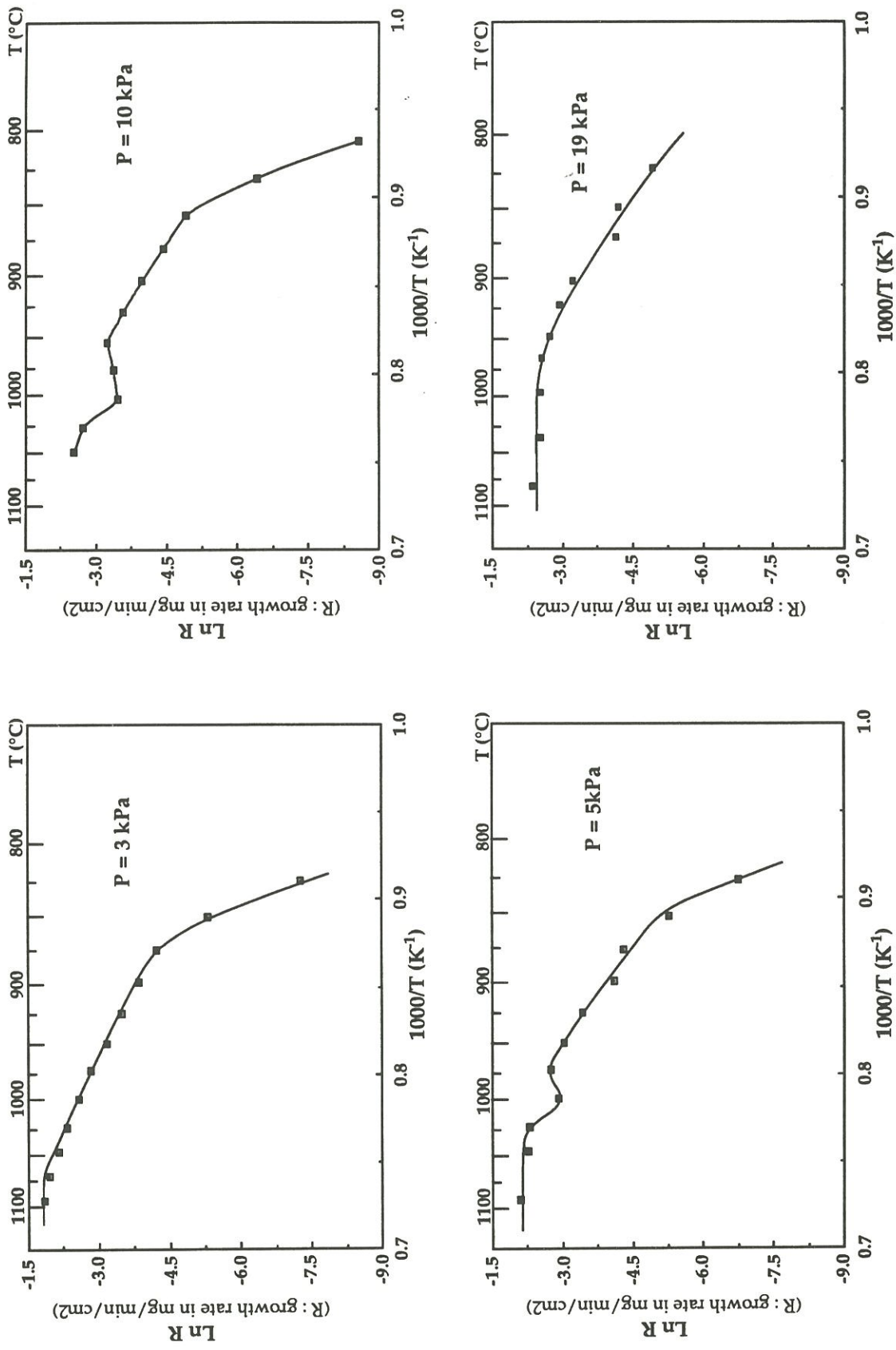


Figure 9. Growth rate variations with reciprocal temperature for $\alpha=5$, $Q=200$ sccm and four total pressures.

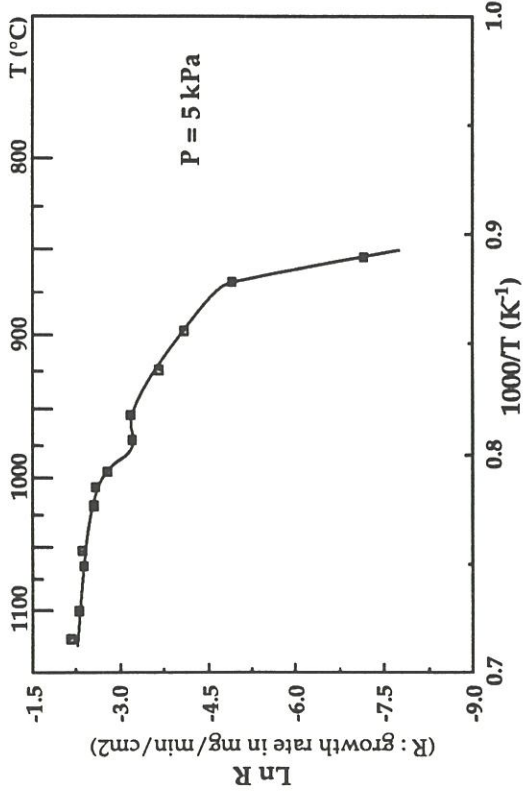
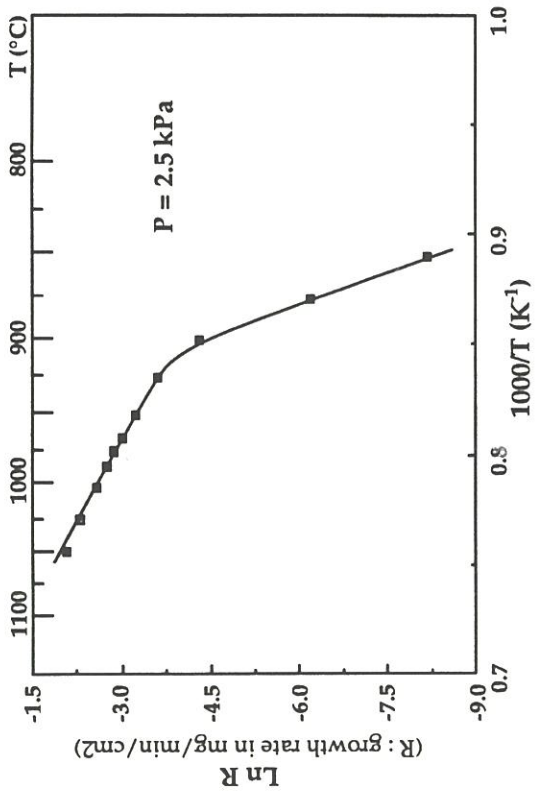
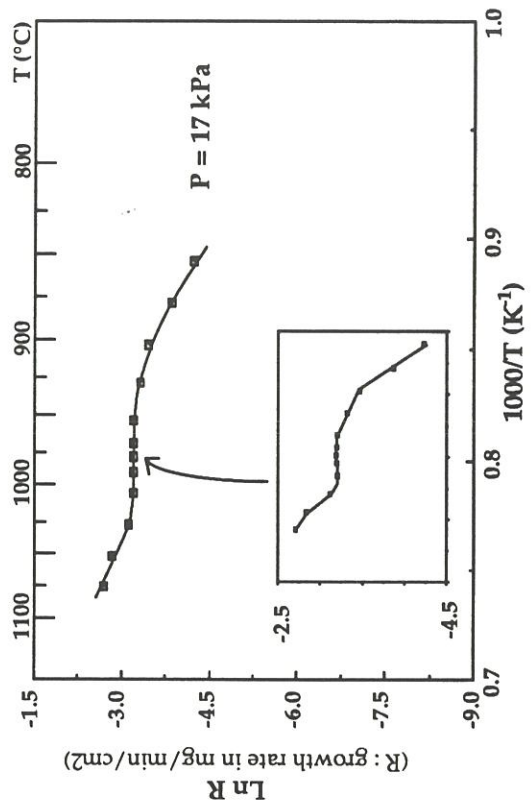
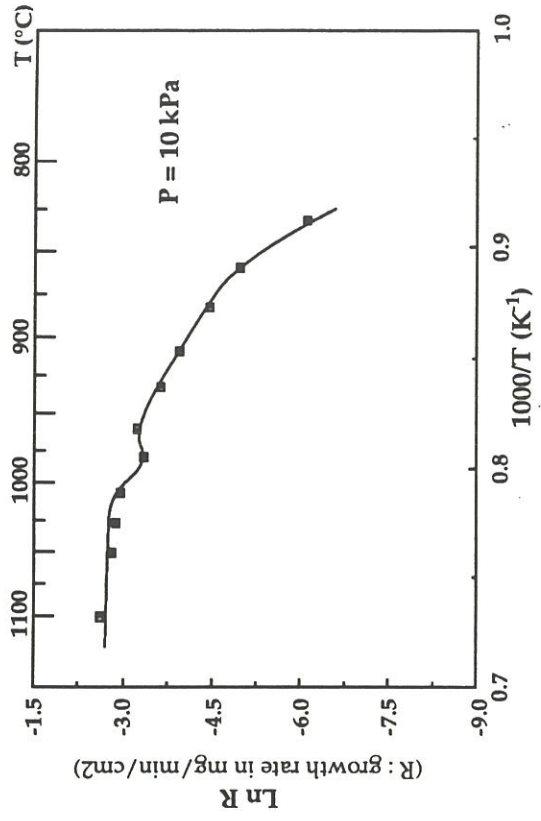


Figure 10. Growth rate variations with reciprocal temperature for $\alpha=10$, $Q=200$ scm and four total pressures.

For $\alpha = 5$, $P = 5$ and 10 kPa (fig. 9) and for $\alpha = 10$, $P = 5$, 10 and 17 kPa (fig. 10), Arrhenius plots exhibit a singularity : a relative minimum of the growth rate. As the temperature increases from 950 - 975 to 1025°C for $\alpha = 5$ and from 950 to 1000°C for $\alpha = 10$, the activation energy becomes negative and turns positive again. In this domain, a third mechanism induces this behaviour.

The influence of α ratio on the Arrhenius plot for $P = 17$ kPa and $Q = 200$ sccm is presented in figure 11. The increase of α highly enhances the relative minimum so that, in the investigated temperature range, only appears the medium temperature domain ($E_a \approx 190 \pm 20$ kJ/mol) from 850 to 900°C.

3.2. Discussion on the kinetic P-T control diagram

On the basis of growth rate measurements, the temperature and the pressure values of the transition from physical kinetic control to chemical kinetic control have been reported in figure 12 for $Q \geq 200$ sccm and $\alpha = 3, 5$ and 10.

For $\alpha = 3$ (fig. 12a), the pressure-temperature diagram can be divided in two main regions : that of Mass Transfer Regime (MTR) and that of Chemical Reactions Regime (CRR). The transition from CRR domain to MTR domain is induced by increasing temperature or pressure. Arrhenius plots suggest the occurrence of two sub-domains in the CRR regime. The former CRR₁, in the bottom of the diagram (i.e. for low temperatures), corresponds to a very high activation energy : $E_a > 500$ kJ/mol, and the latter CRR₂ (intermediate temperature range), corresponds to an activation energy of 190 ± 20 kJ/mol.

The pressure-temperature diagrams established for $\alpha = 5$ (fig. 12b) and $\alpha=10$ (fig. 12c), present the same feature as for $\alpha = 3$. But in the CRR domain, a

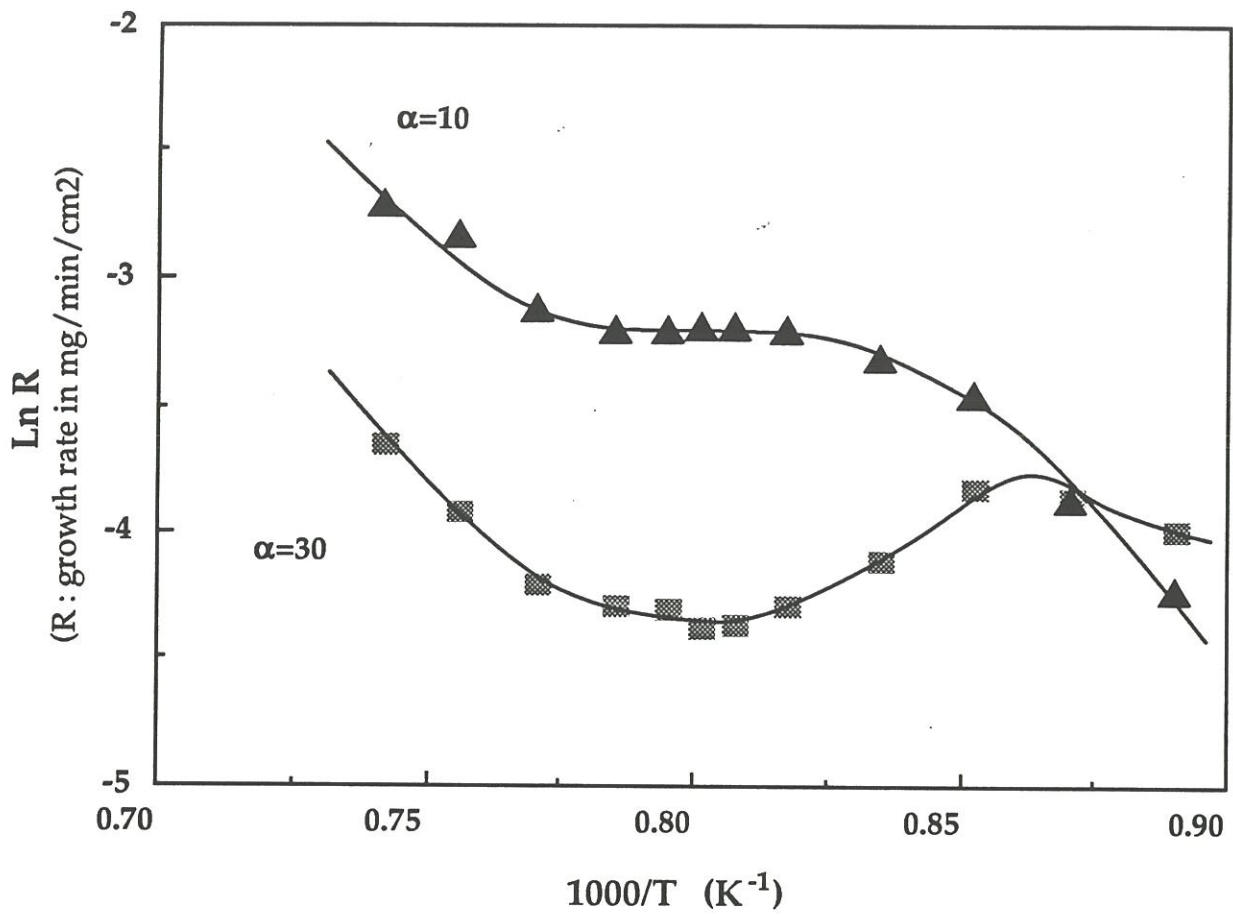


Figure 11. Influence of α ratio on Arrhenius plots established for $P=17\text{kPa}$ and $Q=200\text{scm}$.

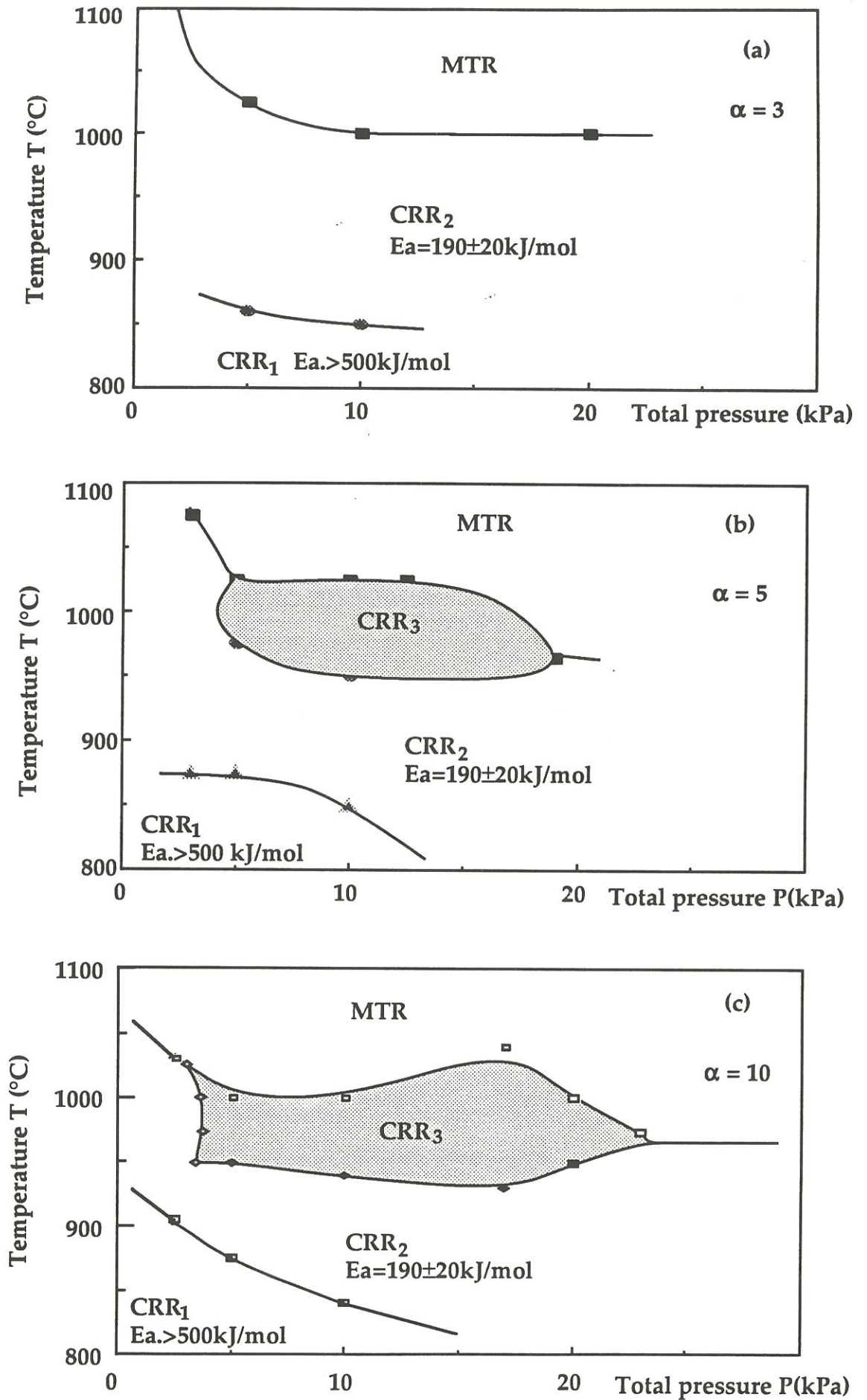


Figure 12. Temperature-pressure kinetic control diagram established for $Q=200$ sccm, (a) $\alpha=3$, (b) $\alpha=5$ and (c) $\alpha=10$

third area occurs defined by $5 \leq P(\text{kPa}) \leq 20$ and $950-975 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 1025$. It is linked to the unusual kinetic feature observed for specific conditions of temperature or pressure, i.e. the relative minimum of the growth rate (fig. 7, 9-11).

As α increases :

- the CRR - MTR transition is unchanged except for pressures above 17.5 - 20 kPa, where it is slightly shifted down from 1000°C to 975°C.
- the high activation energy sub-domain remains more or less the same.
- the 190 ± 20 kJ/mol activation energy sub-domain decreases for $P \leq 15$ kPa, and is unchanged for $15 \leq P(\text{kPa}) \leq 30$.
- the third CRR sub-domain is highly dependent on α value and seems to increase with α .

Among the kinetic studies performed on the influence of temperature on the growth rate and summarized in table 1, only Ivanovna and Pletiouckine reported two domains where kinetics is governed by chemical reactions, but under conditions of high temperature and atmospheric pressure [12]. For $\alpha = 11$ and $P = 101$ kPa, they determined two activation energies : 400 kJ/mol for $1250 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 1450$ and 125 kJ/mol for $1450 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 1600$.

The activation energy observed in the present work for the medium temperature sub-domain (i.e. 190 kJ/mol) is in good agreement with that reported by Besmann and Johnson (188 kJ/mol) for $P = 3.3$ kPa, $T \approx 1000^{\circ}\text{C}$ and $\alpha = 10$ [18]. In this sub-domain, the heterogeneous step of the deposition process could govern the overall kinetics.

Conversely, in the low temperature sub-domain, the activation energy is too high (above 500 kJ/mol) to be only accounted for by the heterogeneous

process. As reported in a previous work, the MTS homogeneous decomposition is highly thermally activated ($E_a \approx 350$ kJ/mol) and the decomposition extent is very low for temperature lower than 850°C [11]. As a consequence, in this sub-domain, the deposition kinetics can be assumed to be controlled by both homogeneous and heterogeneous steps.

The transition towards the lower activation energy regime with increasing temperature, could result from the increasing rate of the MTS decomposition which provides reactive intermediate species for the heterogeneous reactions.

The third CRR sub-domain with a relative minimum of the growth rate has already been noticed by Langlais and Prébendé on Arrhenius plots established for $P=25$ kPa and $\alpha=6$ and 95 [20]. They explained this singular kinetic behaviour by a decrease of silicon formation rate due to HCl species whose partial pressure increases with temperature. Van Kemenade and Stemfoort attributed the decrease of the growth rate to a change of the deposit composition. The unusual pressure dependence of the growth rate (fig. 7), which corresponds to the same phenomenon, has also been observed by Langlais et al. [27] and by Besmann et al. [24], in both cases under conditions close to the present ones (respectively $\alpha=5/T=1100^\circ\text{C}$ and $\alpha=10/T=1120^\circ\text{C}$). The latter explained the growth rate behaviour with total pressure by a change of the deposition mechanism, as total pressure increases.

In the medium temperature range, the MTS homogeneous decomposition does not limit the kinetics but its rate is still enhanced by increasing the temperature and the total pressure [11]. The intermediate reactants concentrations increase with T and P, which results in higher and higher surface coverages of these species and increasing deposition rates.

Above a given pressure or temperature, the amounts of HCl in the gas phase and of chlorine at the surface (species produced by both homogeneous and heterogeneous reactions) reach high enough values to compete with the reactive species and to inhibit the growth rate. At last, when the MTS decomposition rate is high enough to consume all the MTS molecules introduced in the reactor hot-zone, a further increase of temperature does not increase the amount of homogeneously produced HCl, the inhibition effect decreases and the growth rate rises again up to the mass transfer regime. Similarly, a further increase of total pressure can induce the transition towards either the CRR₂ sub-domain (for $T \leq 975^\circ\text{C}$) or the MTR domain (for $T \geq 1000^\circ\text{C}$).

3.3. Influence of the gas phase composition on the growth kinetics

In order to describe more precisely each sub-domain where the deposition process is thermally activated, experimental kinetic laws have been established by varying MTS, H₂, CH₄ and HCl partial pressures for two temperatures characteristic of each sub-domain : 825 and 925°C.

3.3.1. Influence of MTS partial pressure

The variations of the growth rate with initial MTS partial pressure are reported in figure 13 for $P_{\text{H}_2}^0 = 4.2, 5$ and 10 kPa and for $T = 825$ and 925°C . In these experiments, as P_{MTS}^0 increases from 0.8 to 3.8 kPa, the total pressure is raised from 5 to 15.2 kPa, α ratio ranges from 1 to 10 and the total flow rate increases from 200 to 330 sccm.

When the deposition kinetics is highly thermally activated ($T = 825^\circ\text{C}$), a drastic influence of MTS content is observed. The growth rate is greatly favoured by an increase of MTS partial pressure on low P_{MTS}^0 values side (the

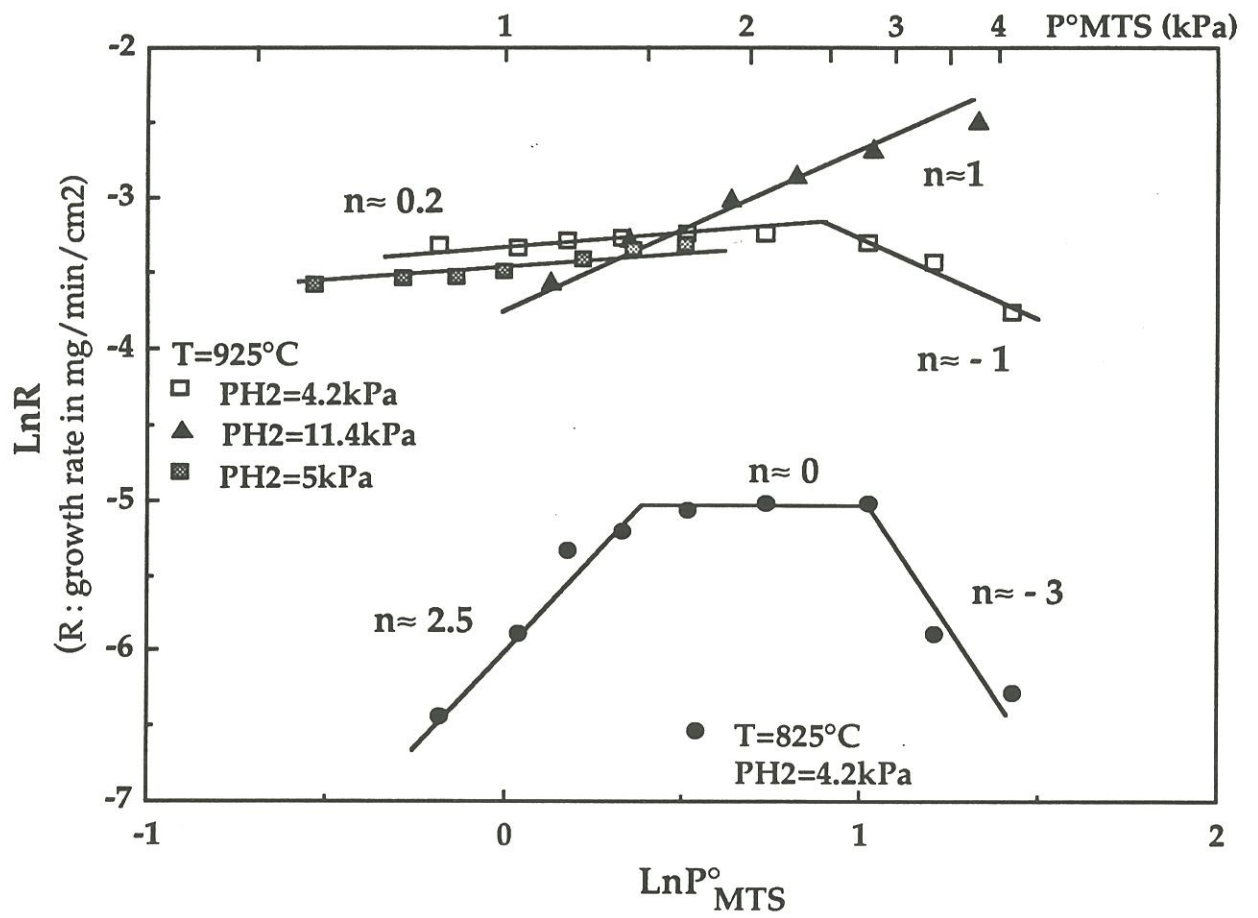


Figure 13. Growth rate variations with initial MTS partial pressure ($P^{\circ}\text{MTS}$)

corresponding apparent reaction order is 2.5) and highly inhibited on the high P_{MTS}° values side (with an apparent reaction order of -3). A large maximum is observed between these behaviours, corresponding to an apparent zero order in MTS.

At $T=925^{\circ}\text{C}$, the growth rate is higher and its variations with P_{MTS}° are more complicated. For low α values ($1 \leq \alpha \leq 2$), an increase of MTS partial pressure inhibits the growth : the apparent reaction order is equal to -1 . For α values ranging from 3 to 10, P_{MTS}° influence depends on the total pressure :

- in the low total pressure range ($P < 10\text{kPa}$), the growth rate remains almost constant as P_{MTS}° is changed : the apparent reaction order with respect to MTS is close to zero.

- in the higher total pressure range ($P > 10\text{kPa}$), the growth is enhanced by increasing P_{MTS}° : the apparent reaction order with respect to MTS is $+1$.

3.3.2. Influence of H_2 partial pressure

The growth rate is plotted in figure 14 as a function of H_2 partial pressure for $P_{\text{MTS}}^{\circ}=1.7$ and 2.5 kPa and for $T=825$ and 925°C . As $P_{\text{H}_2}^{\circ}$ increases from 1.7 to 25 kPa, the total pressure increases from 3.4 to 27.5 kPa, α ranges from 1 to 10 and the total flow rate increases from 160 to 440sccm.

At both temperatures, two behaviours, depending on α value, are evidenced. For MTS-rich gaseous mixtures ($\alpha < 2.5$), hydrogen favours the deposition rate : the apparent reaction order with respect to hydrogen is equal to 2.5 at 825°C and 0.6 at 925°C . For more diluted gaseous phases ($\alpha > 3$), the growth rate is no more influenced by this parameter.

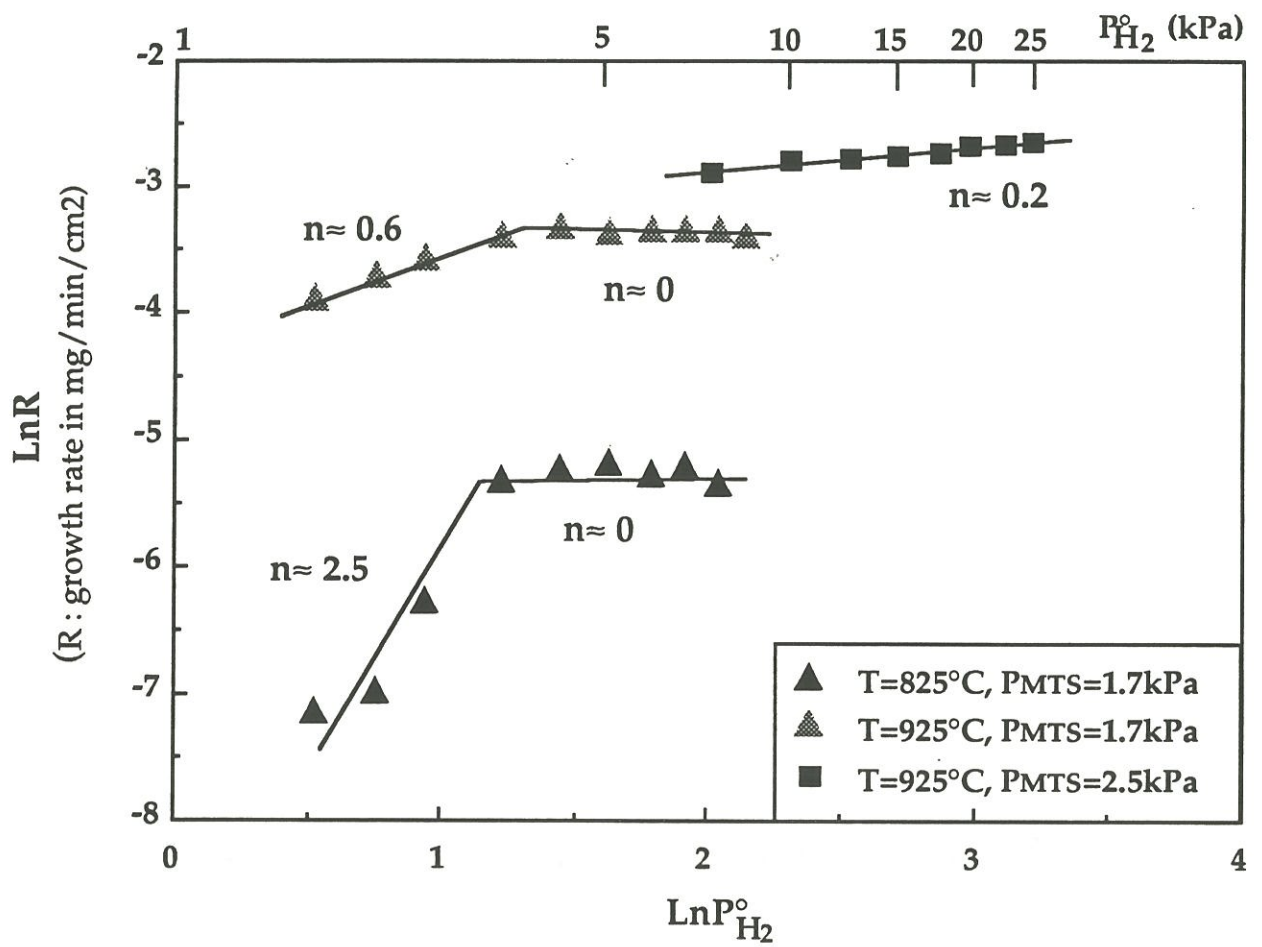


Figure 14. Growth rate variations with initial H₂ partial pressure ($P^{\circ}H_2$)

3.3.3. Influence of CH₄ partial pressure

Figure 15 shows the variations of the growth rate with CH₄ partial pressure (which is added to the initial gas mixture) for $P_{\text{MTS}}^{\circ}=1\text{kPa}$ and $P_{\text{H}_2}^{\circ}=4\text{kPa}$. As $P_{\text{CH}_4}^{\circ}$ is increased from 0.2 to 1 kPa, the total pressure increases from 5.2 to 6 kPa and the total flow rate from 200 to 240 sccm. If the addition of methane to the gas phase does not modify the growth rate for $T=925^{\circ}\text{C}$, a very slight decrease is observed at a low temperature ($T=825^{\circ}\text{C}$).

3.3.4. Influence of HCl partial pressure

For $P_{\text{MTS}}^{\circ}=1\text{kPa}$, $P_{\text{H}_2}^{\circ}=4\text{kPa}$, $T=825$ and 925°C , the variations of the growth rate are drawn in figure 16 versus HCl partial pressure. For $T=925^{\circ}\text{C}$, HCl is added to the initial gas phase with a partial pressure rising from 0.15 to 0.5 kPa, which increases the total pressure from 5.15 to 5.5 kPa. For $T=825^{\circ}\text{C}$, P_{HCl}° is raised from 0.05 to 0.1 kPa.

For $T=925^{\circ}\text{C}$, the influence of HCl partial pressure seems to depend on the δ ratio, with $\delta=P_{\text{HCl}}^{\circ}/P_{\text{MTS}}^{\circ}$. At low P_{HCl}° values ($\delta\leq 10^{-1}$), the growth rate probably does not depend on P_{HCl}° . The inhibition effect of HCl appears for δ ratio above the threshold value 10^{-1} , with an apparent reaction order of -2.5 . Nevertheless, as HCl amount increases in the initial gaseous mixture, the inhibition effect decreases. The apparent reaction order becomes equal to -0.6 for $\delta>0.35$.

At low temperatures ($T\approx 825^{\circ}\text{C}$), the δ range where the growth rate decreases has not been observed. However, there is still an inhibition effect of HCl because the growth rate measured is much lower (by a factor of 10) than

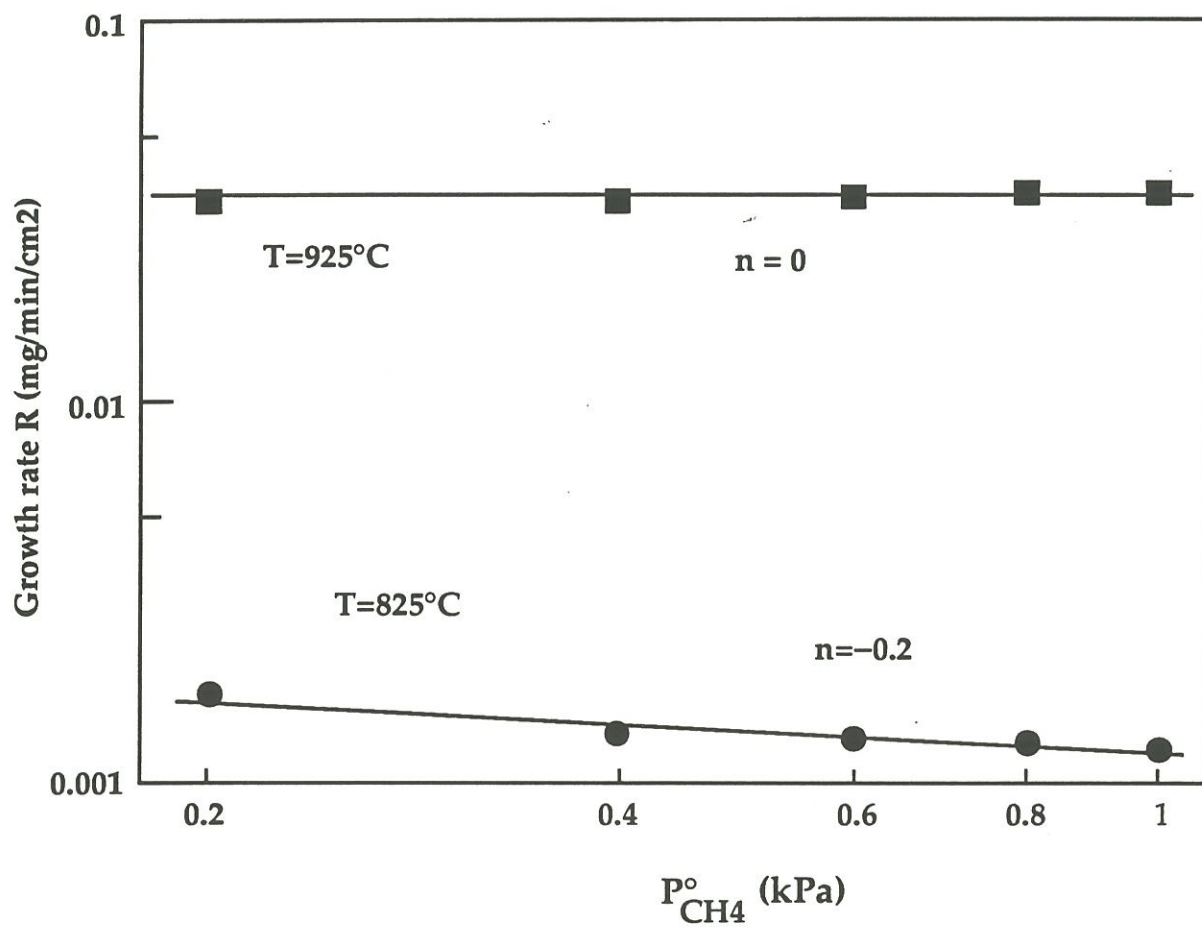


Figure 15. Growth rate variations with initial CH₄ partial pressure ($P^{\circ}_{CH_4}$) for $P^{\circ}_{MTS}=1\text{kPa}$, $P^{\circ}_{H_2}=4\text{kPa}$ and $Q=200\text{-}240\text{sccm}$.

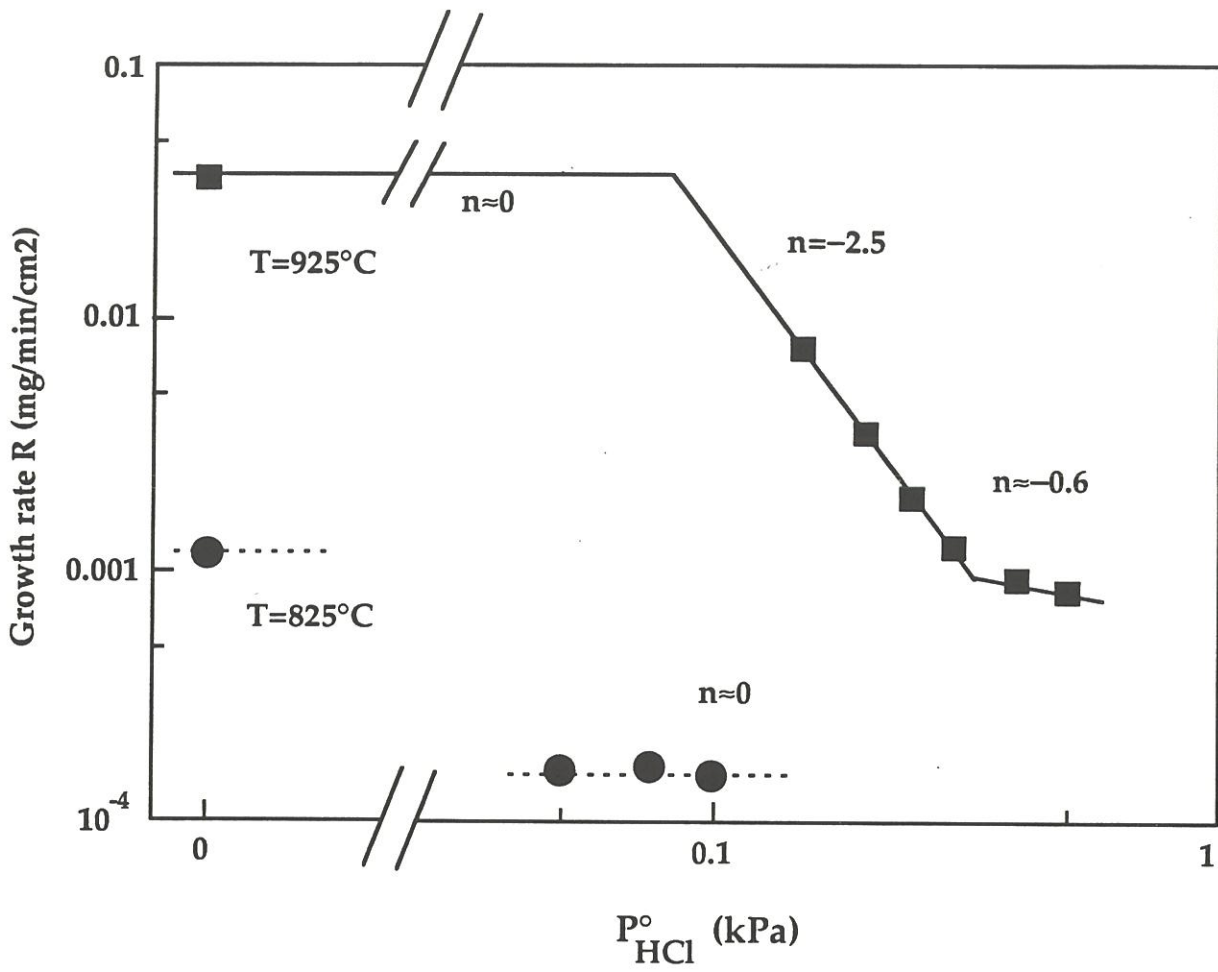


Figure 16. Growth rate variations with initial HCl partial pressure for $P^{\circ}_{\text{MTS}} = 1\text{kPa}$, $P^{\circ}_{\text{H}_2} = 4\text{kPa}$ and $Q = 200\text{-}220\text{sccm}$.

the one for $\delta=0$. For δ ranging from 0.05 to 0.1, the growth rate is constant, which means a nil order with respect to HCl.

3.3.5. Kinetic laws

On the basis of the apparent reaction orders and activation energies previously determined, it was possible to derive experimental kinetic laws for both CRR domains where the deposition process is thermally activated and for an initial gas phase composition α ranging from 3 to 10.

In the low temperature CRR₁ domain ($T \approx 825^\circ\text{C}$), for $5 \leq P(\text{kPa}) \leq 10$, the kinetic law for the formation of SiC can be written as follows :

$$R = A \exp\left(-\frac{E_a}{\mathfrak{R}T}\right) P_{\text{MTS}}^{2.5} \quad (1)$$

with

$$E_a > 500 \text{ kJ/mol}$$

A = pre-exponential factor

\mathfrak{R} = perfect gas constant = $8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

In the medium temperature CRR₂ domain ($T \approx 925^\circ\text{C}$), the results have evidenced two sub-domains depending on total pressure :

- for low pressures ($P < 10 \text{ kPa}$), the growth rate does not depend on MTS or H₂ partial pressures, which results in the following kinetic law :

$$R = A' \exp\left(-\frac{E'_a}{\mathfrak{R}T}\right) \quad (2)$$

with :

$$E'_a = (190 \pm 20) \text{ kJ/mol}$$

$$A' = 5 \cdot 10^5 \text{ mg.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$$

- for pressures higher than 10 kPa, the deposition kinetic law exhibits the same activation energy, a nil order with respect to H₂ but a first order with respect to MTS:

$$R = A'' \exp\left(-\frac{E'_a}{\mathfrak{R}T}\right) P_{\text{MTS}}^1 \quad (3)$$

with $A'' = 4.5 \cdot 10^3 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{Pa}^1$.

The inhibition effect of HCl is not taken into account in the two previous laws because it occurs only for high HCl partial pressures.

The low pressure/medium temperature kinetic behaviour of the system, i.e. nil orders with respect to MTS and H_2 and activation energy close to 200 kJ mol^{-1} , is in good accordance with the results obtained by Besmann and Johnson in the same range of parameters ($P \approx 3.3 \text{ kPa}$, $T \approx 1100^\circ\text{C}$ and $\alpha \approx 10$) [18].

Under conditions of MTS rich initial gas phase ($1 < \alpha < 3$), unusual apparent reaction orders were obtained :

- negative orders with respect to MTS (-3 for $T = 825^\circ\text{C}$ and -1 for $T = 925^\circ\text{C}$),
- positive orders with respect to H_2 (2.5 for $T = 825^\circ\text{C}$ and 0.6 for $T = 925^\circ\text{C}$).

The enrichment of the gas phase in MTS by highly increasing its partial pressure with maintaining that of H_2 , rises the reactive intermediates partial pressures, e.g. those of CH_3^\bullet and SiCl_3^\bullet (resulting from decomposition of MTS [11]) but also that of HCl. As a consequence, an inhibition effect by chemisorption of Cl^\bullet and to a less extent H^\bullet radicals on the growing surface, induces a decrease of the deposition rate. The effect of MTS partial pressure is similar to the temperature and the total pressure influences previously reported (see section 4). This inhibition effect of HCl has also been evidenced by Besmann et al. but under different conditions ($P \approx 100 \text{ kPa}$, $T \approx 1100^\circ\text{C}$ and $\alpha \approx 10$).

3.4. Surface reaction mechanism

We have attempted to explain the experimental kinetic results on the basis of a Langmuir - Hinshelwood model. However, as this model comprises more than one irreversible step, the steady-state assumption has been applied.

This adsorption model is deliberately kept as simple as possible because the structure and the energy of the surface or the adsorbates are not known with certainty.

The study of MTS homogeneous decomposition, presented elsewhere [11], has shown that MTS mainly decomposes to form :

- CH_3^\bullet , SiCl_3^\bullet and SiCl_2 as unsaturated and reactive species,
- CH_4 , SiCl_4 and HCl as saturated species.

We assume that CH_4 and SiCl_4 do not participate to the surface reaction mechanism because of their low sticking coefficient ($5 \cdot 10^{-5}$ [28] and $\leq 2 \cdot 10^{-3}$ [29] respectively). Besmann et al. [24] and Allendorf and Outka [26] proposed that MTS could adsorb on the surface. However, as it has a low sticking coefficient ($3 \cdot 10^{-5}$ [26]), its adsorption has not been taken into account in the present work.

HCl presents a strong affinity towards a surface of SiC [26] and inhibits SiC growth [24,25], because of the strength of the Si-Cl bond (≈ 440 kJ/mol). Consequently, **HCl competes with the reactive precursors of SiC for the same adsorption sites.**

The microstructure and the composition of deposits prepared in the CRR_1 and CRR_2 sub-domains have been thoroughly characterized in another

study [2]. TEM observations have shown that the deposit features mainly depend on total pressure :

- in the **low pressure sub-domain** ($P \approx 5$ kPa), the deposits are sub-micro-crystallized. X-Ray diffraction patterns evidenced **β -SiC with a fiber texture in the $\langle 111 \rangle$ direction**. The chemical analyses by EELS and EPMA showed the deposits are stoichiometric,

- in the **high pressure sub-domain** ($P \geq 10$ kPa), the deposits are nanocrystallized and contain a **silicon excess**. The Si/SiC ratio increases as α and total pressure increase.

As a consequence, to model the experimental kinetic results in the low pressure sub-domain ($P \approx 5$ kPa) we assumed that :

- the surface is a (111) β -SiC surface,
- silicon bearing species (or carbon bearing species, respectively) can only adsorb on carbon sites (or silicon sites respectively). Si and C surface sites are supposed to be energetically identical.

A (111) Si atomic plane of β -SiC is schematically drawn in figure 17. It is formed of tetrahedral surface silicon atoms with one dangling bond perpendicular to the surface. Steps, which are assumed to occur during the growth, are also represented. These steps include ledge carbon atoms, with one or two lateral dangling bonds.

SiCl_3^\bullet and CH_3^\bullet radicals are supposed to be the reactive Si and C precursors respectively, since they are formed during the first step of MTS decomposition and they have a tetrahedral symmetry and can hence be easily adsorbed without breaking the tetrahedral structure of the solid.

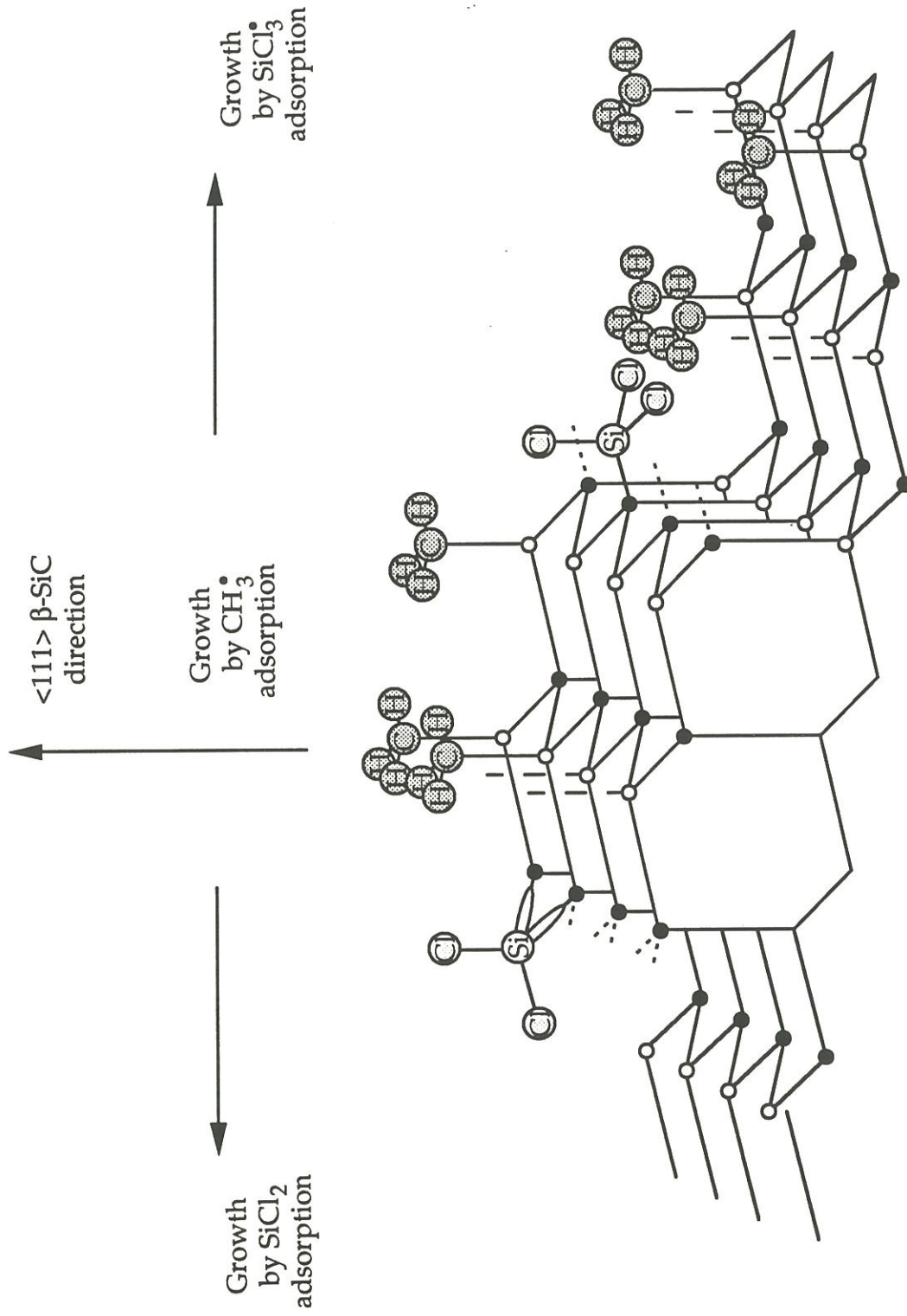


Figure 17. Growth process on a (111) Si atomic plane of β -SiC

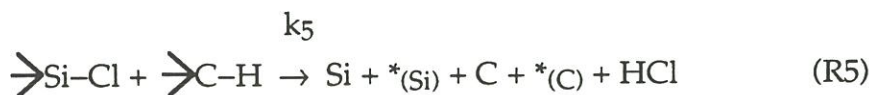
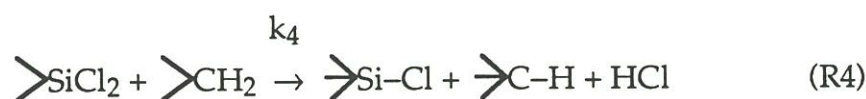
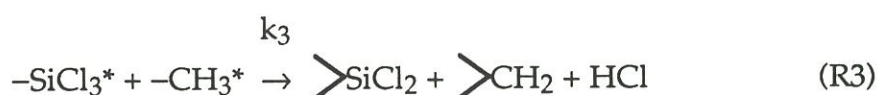
Simplifying assumption : the surface rearrangement has not been taken into account.

In this pressure range, the SiCl₂ adsorption has not been taken into account because :

- as the gas residence time in the reactor is short, SiCl₂ content, which depends on SiCl₃[•] radical reaction, is supposed to be low,

- the ground state of SiCl₂ is ¹A₁ in the C_{2v} symmetry, with both free electrons of Si coupled in a single sp² hybrid orbital. This means it needs an electronic rearrangement to be adsorbed on step sites.

In the surface reaction mechanism presented hereafter, *(C) and *(Si) stand for a free C and Si surface site respectively. X* is an adsorbed species, occupying a surface site.



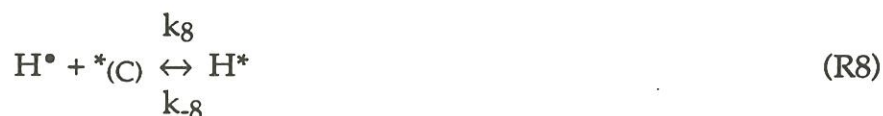
HCl dissociates into Cl[•] and H[•] radicals, with a dissociation constant K₆.



which gives $P_{H^\bullet} = P_{Cl^\bullet} = K_6^{1/2} P_{HCl}^{1/2}$

HCl is a very stable molecule, and its dissociation extent is low (only 1% at 2230°C). However, its dissociation into Cl^\bullet and H^\bullet radicals could be favoured by interactions with the hot surface of the substrate (affinity of Cl towards Si).

Cl^\bullet and H^\bullet radicals adsorb on silicon and carbon sites respectively :



Lespiaux and Langlais have studied the chemisorption of species from the Si-C-H-Cl system on (111) β -SiC surfaces [30]. They showed that : (i) Si atomic planes are mainly covered by CH_3^\bullet and Cl^\bullet radicals and (ii) C atomic planes are mainly covered by $SiCl_3^\bullet$ and H^\bullet radicals. θ_{Si} and θ_C , which represent the fraction of Si and C free surface sites respectively, are equal to :

$$\theta_{Si} = 1 - \theta_{CH_3} - \theta_{Cl} \quad (4)$$

$$\theta_C = 1 - \theta_{SiCl_3} - \theta_H \quad (5)$$

where θ_X is the surface coverage by X species.

According to Langmuir-Hinshelwood model, adsorption/desorption steps are assumed to be at equilibrium. The other steps, supposed to be irreversible, are treated on the basis of the steady-state assumption, which is applied to the intermediate surface species (>SiCl_2 , >CH_2 , >Si-Cl and >C-H).

$$\theta_{\text{SiCl}_3} = K_1 \theta_{\text{C}} \text{P}_{\text{SiCl}_3}^{\bullet} \quad (6)$$

$$\theta_{\text{CH}_3} = K_2 \theta_{\text{Si}} \text{P}_{\text{CH}_3}^{\bullet} \quad (7)$$

$$\theta_{\text{Cl}} = K_6^{1/2} K_7 \theta_{\text{Si}} \text{P}_{\text{HCl}}^{1/2} \quad (8)$$

$$\theta_{\text{H}} = K_6^{1/2} K_8 \theta_{\text{C}} \text{P}_{\text{HCl}}^{1/2} \quad (9)$$

where K_i is the equilibrium constant of the R_i adsorption/desorption step ($i = 1, 2, 7$ and 8).

$$\theta_{\text{C}} = \frac{1}{1 + K_1 \text{P}_{\text{SiCl}_3}^{\bullet} + K_6^{1/2} K_8 \text{P}_{\text{HCl}}^{1/2}} \quad (10)$$

$$\theta_{\text{Si}} = \frac{1}{1 + K_2 \text{P}_{\text{CH}_3}^{\bullet} + K_6^{1/2} K_7 \text{P}_{\text{HCl}}^{1/2}} \quad (11)$$

The solid formation rate is determined by the step R_5 :

$$R = k_5 \theta_{\text{Si-Cl}} \theta_{\text{C-H}} \quad (12)$$

$$= k_3 \theta_{\text{SiCl}_3} \theta_{\text{CH}_3} \quad (13)$$

because of the steady-state assumption.

$$R = k_3 \theta_{\text{Si}} \theta_{\text{C}} K_1 K_2 \text{P}_{\text{SiCl}_3}^{\bullet} \text{P}_{\text{CH}_3}^{\bullet} \quad (14)$$

$$R = \frac{k_3 K_1 K_2 \text{P}_{\text{SiCl}_3}^{\bullet} \text{P}_{\text{CH}_3}^{\bullet}}{(1 + K_1 \text{P}_{\text{SiCl}_3}^{\bullet} + K_6^{1/2} K_8 \text{P}_{\text{HCl}}^{1/2})(1 + K_2 \text{P}_{\text{CH}_3}^{\bullet} + K_6^{1/2} K_7 \text{P}_{\text{HCl}}^{1/2})} \quad (15)$$

At low temperatures ($T \approx 825^\circ\text{C}$), MTS decomposition extent is very small (about a few %). Therefore, $K_1 \text{P}_{\text{SiCl}_3}^{\bullet}$, $K_2 \text{P}_{\text{CH}_3}^{\bullet}$, $K_6^{1/2} K_7 \text{P}_{\text{HCl}}^{1/2}$ and $K_6^{1/2} K_8 \text{P}_{\text{HCl}}^{1/2}$ are

negligible with respect to 1, which gives :

$$R = k_3 K_1 K_2 \text{P}_{\text{SiCl}_3}^{\bullet} \text{P}_{\text{CH}_3}^{\bullet} \quad (16)$$

From the kinetic study of MTS homogeneous decomposition [11], it has been established that $P_{SiCl_3^\bullet}$ and $P_{CH_3^\bullet}$ are both proportional to P_{MTS}^0 according to $P_{SiCl_3^\bullet} = P_{MTS}^0 (1 - \exp(-k_0 t)) = k P_{MTS}$ and $P_{CH_3^\bullet} = \frac{k_0}{k'_0} \exp(-k_0 t) P_{MTS}^0 = k' P_{MTS}^0$, where :

- k_0 is the overall kinetic constant of MTS decomposition steps into CH_3^\bullet and $SiCl_3^\bullet$
- k'_0 is the kinetic constant of CH_3^\bullet reaction with hydrogen,
- t is the gas residence time in the hot zone.

Then SiC growth rate can be expressed by :

$$R = k_3 k k' K_1 K_2 (P_{MTS}^0)^2 \quad (17)$$

In the CRR_1 sub-domain, SiC growth rate is second order with respect to MTS. From this expression, it can be noticed through the kinetic and equilibrium constants of various homogeneous and heterogeneous steps, that SiC deposition has a very high activation energy, as experimentally evidenced.

At medium temperatures ($T \approx 925^\circ C$), MTS decomposition extent is high enough to assume that $K_1 P_{SiCl_3^\bullet} \gg 1 + K_6^{1/2} K_8 P_{HCl}^{1/2}$ and $K_2 P_{CH_3^\bullet} \gg 1 + K_6^{1/2} K_7 P_{HCl}^{1/2}$.

Equation (15) simplifies itself into :

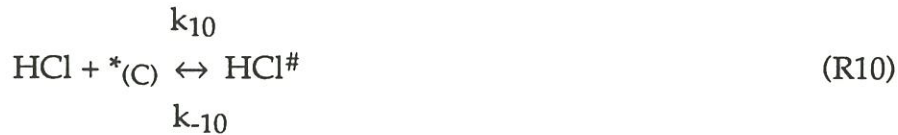
$$R = k_3 \quad (18)$$

The growth rate is zero order with respect to reactive species, and the activation energy of the CRR_2 sub-domain corresponds to step R3.

The addition of HCl to the initial gas phase increases P_{HCl}^0 so that $K_6^{1/2} K_8 P_{\text{HCl}}^{1/2} \gg 1 + K_1 P_{\text{SiCl}_3}^\bullet$ and $K_6^{1/2} K_7 P_{\text{HCl}}^{1/2} \gg 1 + K_2 P_{\text{CH}_3}^\bullet$. The expression of the growth rate (equation 15), becomes :

$$R = k_3 \frac{k k_0}{k_0'} \frac{K_1 K_2}{K_6 K_7 K_8} \frac{P_{\text{MTS}}^2}{P_{\text{HCl}}} \quad (19)$$

The kinetic law exhibits a negative first order with respect to HCl, which has not been experimentally evidenced. This inhibition could appear for δ lower than 0.1 (fig. 16). A further increase of P_{HCl} enhances the physisorption of HCl on both silicon and carbon sites, which then becomes more important than the adsorption of Cl^\bullet and H^\bullet radicals.



Therefore, $\theta_{\text{C}} \approx \frac{1}{K_{10} P_{\text{HCl}}}$ (20)

$$\theta_{\text{Si}} \approx \frac{1}{K_9 P_{\text{HCl}}} \quad (21)$$

where K_9 and K_{10} are HCl physisorption equilibrium constants, and the equation (14) becomes :

$$R = \frac{k_3 K_1 K_2 P_{\text{SiCl}_3}^\bullet P_{\text{CH}_3}^\bullet}{K_9 K_{10} P_{\text{HCl}}^2} \quad (22)$$

which results in a second order inhibition of the growth rate.

At higher δ values, HCl saturates the surface and the apparent reaction order with respect to HCl decreases towards zero.

In the high pressure sub-domain ($P \geq 10 \text{ kPa}$) :

- the deposits contain both Si and SiC nanocrystals. Therefore, the nature of the surface is unknown. It is not possible to propose simplified assumptions about it, in order to establish a reaction mechanism, because there is no main growth direction and silicon species can adsorb on both silicon and carbon sites. However, the nanocrystallized structure induces many steps which contain numerous hollow bridge sites (such as the carbon sites located on the left hand side of figure 17).

- the gas residence time is large, so that it can be assumed that the MTS decomposition yields an important amount of SiCl_2 in the gas phase. This unsaturated species has been evidenced as silicon precursor in many studies [31-33].

Because of their symmetry, hollow bridge sites are thought to be proper sites for the SiCl_2 chemisorption, which occurs on two adjacent sites according to the following reaction [30,31] :



Then SiCl_2 adsorbed species can be reduced into Si by hydrogen :



The collisions between gaseous H_2 and adsorbed SiCl_2 become essential in the surface reactions mechanism.

Moreover, a previous study of MTS homogeneous decomposition [11] has shown that the main carbon reactive precursor, i.e. CH_3^\bullet radical, is consumed, giving rise to CH_4 , by increasing the total pressure. In this sub-

domain, SiC deposition could still proceed by SiCl_3^\bullet and CH_3^\bullet heterogeneous reaction, but the adsorption of SiCl_2 can be important with respect to CH_3^\bullet one, which can account for the silicon excess.

4. CONCLUSION

The kinetics of SiC deposition from $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$ highly depends on temperature, total pressure and initial gas phase composition.

The pressure-temperature kinetic control diagrams evidence the complexity of this chemical system : in the high temperature/total pressure range, kinetics is limited by mass transfer (MTR domain), whereas, in the low temperature/total pressure range, chemical reactions limit the kinetics (CRR domain).

For an initial gas phase composition α ranging from 3 to 10, the CRR domain contains up to 3 sub-domains, corresponding to different chemical mechanisms :

- the **CRR₁ sub-domain**, for $T \approx 825^\circ\text{C}$ and $P < 15 \text{ kPa}$, is characterized by a high activation energy ($E_a > 500 \text{ kJ/mol}$). The apparent reaction orders with respect to MTS and H_2 are equal to +2.5 and 0 respectively. The kinetics is limited both by the income of reactive species at the surface (because of the low MTS decomposition extent) and by the heterogeneous reaction (because of the low thermal activation).

- the **CRR₂ sub-domain**, for $T \approx 925^\circ\text{C}$, is characterized by an activation energy equal to $190 \pm 20 \text{ kJ/mol}$. $P_{\text{H}_2}^0$ has no influence on the growth rate. However, P_{MTS}^0 influence on the growth rate depends on the total pressure. At

low pressure ($P \approx 5 \text{ kPa}$), the apparent reaction order with respect to MTS is zero. It becomes +1 at higher total pressures. Surface reactions only limit the kinetics.

- in the **CRR₃ sub-domain**, for $T=950-1025^\circ\text{C}$ and $P=5-15 \text{ kPa}$, the growth rate is assumed to be **inhibited by HCl adsorption** at the surface.

The kinetic behaviour of the CRR₂/low pressure sub-domain has been explained on the basis of a Langmuir-Hinshelwood model. SiC reactive precursors are supposed to be CH_3^\bullet and SiCl_3^\bullet radicals and the limiting step of the heterogeneous process should be the elimination of a HCl molecule, by both Si-Cl and C-H bonds breaking.

SiC + Si codeposition in the CRR₂/high pressure sub-domain could occur through the reduction of the SiCl_2 adsorbed species by hydrogen in addition with SiCl_3^\bullet and CH_3^\bullet heterogeneous reaction.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been supported by the French Ministry of Defence (DRET) and by SEP through a grant given to F. L. The authors especially thank A. Josiek (LCTS) and S. Goujard (SEP) for valuable discussions, and O. Féron, for his help in experimental investigations.

REFERENCES

- [1] "Silicon carbide ceramics", S. SOMIYA and Y. INOMATA eds., Elsevier Applied Science, vol. 1 and 2, 1991.

- [2] F. LOUMAGNE, S. SCHAMM, F. LANGLAIS and R. NASLAIN, "Physico-chemical properties of SiC-based deposits obtained by CVD from CH₃SiCl₃/H₂ system", to be published.
- [3] Y. S. LIN, "Analysis of CVI process for porous material densification using a continuous model", Proc. 11th Intl. Conf. on CVD, K. E. Spear & G. W. Gullen eds., The Electrochem. Soc., Pennington N. J., (1990) 532-538.
- [4] R. FEDOU, F. LANGLAIS and R. NASLAIN, "A modeling of the isothermal isobaric chemical vapor infiltration in a straight cylindrical pore. Part 1 - Description of the model", J. of Mater. Science and Proc., 1(1) (1993) 43-52.
- [5] R. FEDOU, F. LANGLAIS and R. NASLAIN, "A modeling of the isothermal isobaric chemical vapor infiltration in a straight cylindrical pore. Part 2 - Application to the CVI of SiC", J. of Mater. Science and Proc., 1(2) (1993) 61-74.
- [6] G. S. FISHMAN and W. T. PETUSKEY, "Thermodynamic analysis and kinetic implications of chemical vapor deposition of SiC from Si-C-H-Cl gas systems", J. Am. Ceram. Soc., 68(4) (1985) 185-190.
- [7] A. I. KINGON, L. J. LUTZ, P. LIAW and R. F. DAVIS, "Thermodynamic calculations for the chemical vapor deposition of silicon carbide", J. Am. Ceram. Soc., 66(8) (1983) 558-566.
- [8] C. PREBENDE, "Mécanismes physico-chimiques mis en jeu dans le processus CVD d'élaboration de céramiques à base de carbure de silicium en réacteur à parois chaudes", Thèse N°347, Bordeaux, 1989.
- [9] F. LANGLAIS, F. HOTTIER and R. CADORET, "Chemical vapor deposition of silicon under reduced pressure in a hot-wall reactor : equilibrium and kinetics", J. of Crystal Growth, 56 (1982) 659-672.
- [10] J. N. BURGESS and T. J. LEWIS, "Kinetics of the reduction of MTS by hydrogen", Chemistry and Industry, Jan. 1974, 76-77.

- [11] F. LOUMAGNE, F. LANGLAIS, N. DORVAL, M. LEFEBVRE and M. PEALAT, "Kinetics of the homogeneous decomposition of CH_3SiCl_3 in H_2 under reduced pressure", to be published.
- [12] L. M. IVANOVNA and A. A. PLETIOUCHKINE, "Kinetics of β -SiC formation from gas phase", *Izvest. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.*, 3(10) (1967) 1817-1822.
- [13] B. J. CHOI and D. R. KIM, "Growth of silicon carbide by chemical vapour deposition", *J. Mater. Sci. Lett.*, 10 (1991) 860-862.
- [14] A. W. C. VAN KEMENADE and C. F. STEMFOORT, "On the formation of β -SiC from pyrolysis of CH_3SiCl_3 in hydrogen", *J. of Crystal Growth*, 12 (1972) 13-16.
- [15] T. M. BESMANN, B. W. SHELDON and M. D. KASTER, "Temperature and concentration dependence of SiC deposition on Nicalon fibers", *Surf. Coat. Technol.*, 43/44 (1990) 167-175.
- [16] D. NEUSCHÜTZ and F. SALEHOMOUN, "Kinetics of chemical vapor deposition of SiC between 750 and 850°C at 1 bar total pressure", *Mat. Res. Symp. Proc.*, 250 (1992) 41-46.
- [17] M. G. SO and J. S. CHUN, "Growth and structure of chemical vapor deposited silicon carbide from methyltrichlorosilane and hydrogen in the temperature range of 1100 to 1400°C", *J. Vac. Sci. Technol.*, A6 (1) (1988) 5-8.
- [18] T. M. BESSMAN and M. L. JOHNSON, "Kinetics of the low pressure chemical vapor deposition of silicon carbide", *Proc. Third Intl. Ceramic Materials and Components for Engines*, Las Vegas NE, 1988. Ed. by V. J. Tennery, American Ceramic Society, Westerville OH, (1989) 443-456.
- [19] G. SCHOCH, W. FRITZ and E. FITZER, "Ceramic-ceramic composite materials : a modeling of the CVI process", *Contrat Euram MA1E/0018/C*.

- [20] F. LANGLAIS and C. PREBENDE, "On the chemical process of CVD of SiC-based ceramics from the Si-C-H-Cl system", Proc. 11th Intl. Conf. on CVD, K. E. Spear & G. W. Gullen eds., The Electrochem. Soc., Pennington, (1990) 686-695.
- [21] M. E. ALUKO, "A mechanism and kinetics for silicon carbide growth", Proc. 1st Intl. Conf. on Amorphous and Crystalline Silicon Carbide and related materials 1987, G. L. Harris and C. Y.-W. Yang eds., Springer-Verlag, (1987) 51-55.
- [22] D. E. CAGLIOSTRO and S. R. RICCITIELLO, "Model for the formation of silicon carbide from the pyrolysis of dichlorodimethylsilane in hydrogen". Part I "Silicon formation from chlorosilanes", J. Am. Ceram. Soc., 76(1) (1993) 39-48.
- [23] D. E. CAGLIOSTRO and S. R. RICCITIELLO, "Model for the formation of silicon carbide from the pyrolysis of dichlorodimethylsilane in hydrogen. Part II. Silicon carbide formation from silicon and methane", J. Am. Ceram. Soc., 76(1) (1993) 49-53.
- [24] T. M. BESMANN, B. W. SHELDON, T. S. MOSS III and M. D. KASTER, "Depletion effects of silicon carbide deposition from methyltrichlorosilane", J. Am. Ceram. Soc., 75(10) (1992) 2899-2903.
- [25] D. LESPIAUX, F. LANGLAIS, R. NASLAIN, S. SCHAMM and J. SEVELY, "Chlorine and oxygen inhibition effects in the deposition of SiC-based ceramics from Si-C-H-Cl system. Correlations with the nature of the deposits", submitted to Europ. Ceram. Soc.
- [26] M. D. ALLENDORF and D. A. OUTKA, "The reactivity of HCl and methyltrichlorosilane with silicon carbide surfaces", Mat. Res. Symp. Proc., 282 (1993) 439-444.
- [27] F. LANGLAIS, C. PREBENDE, B. TARRIDE and R. NASLAIN, "On the kinetics of the CVD of Si from SiH₂Cl₂/H₂ and SiC from CH₃SiCl₃/H₂ in

- a vertical tubular hot-wall reactor", J. de Phys. IV, Colloque C5, suppl. au n° 5, 50 (1989) 93-103.
- [28] C. D. STINESPRING and J. C WORMHOUDT, "Surface studies relevant to silicon carbide chemical vapor deposition", J. Appl. Phys., 65(4) (1989) 1733-1742.
- [29] L. J. WHITMAN, S. A. JOYCE, J. A. YARMOFF, F. R. McFEELY and L. J. TERMINELLO, " The chemisorption of chlorosilanes and chlorine on silicon (111) 7x7", J. Surf. Sci., 232(3) (1990) 297-306.
- [30] D. LESPIAUX and F. LANGLAIS, "Chemisorption on β -SiC and amorphous SiO₂ during CVD of silicon carbide from Si-C-H-Cl system. Correlations with nucleation process", submitted to Surface Science.
- [31] Y. OSHITA, A. ISHITANI and T. TAKADA "Surface reaction mechanism of SiCl₂ with carrier gas H₂ in silicon vapor phase epitaxial growth", J. of Crystal Growth, 108 (1991) 499-507.
- [32] F LANGLAIS, C. PREBENDE and J. P. COUDERC, "Physical and chemical kinetic processes in the CVD of silicon from SiH₂Cl₂/H₂ gaseous mixtures in a vertical cylindrical hot-wall reactor", J. of Crystal Growth, 113 (1991) 606-632.
- [33] J. NISHIZAWA and H. NIHIRA, "Mechanisms of chemical vapor deposition of silicon", J. of Crystal Growth, 45 (1978) 82-89.

Chapitre 3

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF SiC- BASED CERAMICS DEPOSITED BY LPCVD FROM CH₃SiCl₃/H₂

*Cet article est soumis à
"Thin Solid Films".*

Chapitre 3

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF SiC-BASED CERAMICS DEPOSITED BY LPCVD FROM CH₃SiCl₃/H₂

Abstract	103
1. Introduction	104
2. Experimental	107
3. Results	110
3.1. Mass Transfer Regime	110
3.2. Chemical Reactions Regime	111
<i>3.2.1. CRR1 and CRR2 sub-domains</i>	111
• CRR ₁ and CRR ₂ /low pressure sub-domain (P≈5kPa)	112
• CRR ₂ /high pressure sub-domain (P≥10kPa)	113
<i>3.2.2. CRR3 sub-domain</i>	114
4. Discussion	115
4.1. Mass Transfer Regime	115
4.2. Chemical Reactions Regime	116
<i>4.2.1. CRR1 and CRR2 sub-domains</i>	116
• CRR ₁ and CRR ₂ /low pressure sub-domain (P≈5kPa)	116
• CRR ₂ /high pressure sub-domain (P≥10kPa)	118
<i>4.2.2. CRR3 sub-domain</i>	120
5. Conclusion	120
References	122

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF SiC-BASED
CERAMICS DEPOSITED BY LPCVD FROM CH₃SiCl₃/H₂

F. Loumagne, S. Schamm*, F. Langlais and R. Naslain

Laboratoire des Composites Thermostructuraux - UMR47 CNRS-SEP-UB1

Domaine Universitaire - 3, Allée de la Boétie - 33600 Pessac, France

* Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales - Laboratoire
d'Optique Electronique - UPR8011 CNRS - BP 4347 - 31055 Toulouse Cedex,
France.

ABSTRACT

Physico-chemical properties of SiC-based deposits, obtained from the thermal decomposition of CH₃SiCl₃ in hydrogen, under conditions of reduced pressure ($P < 20 \text{ kPa}$) and low temperature ($T \leq 1100^\circ\text{C}$), are presented. The morphology, the structure, the nanostructure and the chemical composition of the deposits are discussed from a kinetic and a thermodynamic point of view. Physico-chemical characteristics are tightly related to the kinetic control either by mass transfer or by chemical reactions. The silicon excess has a pronounced influence on the morphology and the nanostructure of the deposits.

KEY WORDS : silicon carbide, LPCVD, morphology, structure, TEM, EELS, EPMA.

1. INTRODUCTION

Silicon carbide has a high potential for many applications at high temperatures : coating for nuclear fuel particles, ceramic matrix composites for engines or space shuttle structure components and high power electronic devices, for example.

SiC has numerous advantages including low density, good mechanical behaviour, large energy gap, resistance to oxidation at high-temperature in passive oxidation regime and chemical inertness to corrosive media. Most of these properties are highly dependent on the morphology, the structure, the nanostructure and the composition of the materials. The properties of SiC deposits could still be improved by a better knowledge and understanding of its chemical, physical and mechanical characteristics and of the mechanisms which control its growth by CVD (chemical vapor deposition) or CVI (chemical vapor infiltration).

Many studies have been performed on the morphology, the structure, and to a less extent, the composition and the nanostructure of silicon carbide [1,2]. Most of them deal with deposits prepared at high temperatures ($T \geq 1300^\circ\text{C}$) and atmospheric pressure, from hydrogen-rich $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$ mixtures or different precursors ($\text{SiH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$...), in a cold-wall reactor or in a fluidized bed reactor. Deposits synthesized by LPCVD (low pressure chemical vapor deposition) in a hot wall reactor under conditions of low temperature ($T \leq 1100^\circ\text{C}$) and concentrated gaseous phase ($\alpha = P_{\text{H}_2}/P_{\text{MTS}} \leq 10$), have been, up to now, scarcely characterized [3-5].

With regard to the morphology, the structure and the chemical composition, general trends can be derived from these studies. Deposits which

are prepared from $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$ gas precursor, present a rough or an angular surface morphology [6-9]. More generally speaking, this feature is characteristic of vapor deposited materials from any chemical system. An increase of the deposition temperature improves the crystallization state of the deposits and induces a smooth - rough - angular transition upon the surface morphology [9-13]. Chin et al. only showed the pressure influence on the deposits morphology [10]. For one condition of temperature and initial gas phase composition (i.e. $T=1150^\circ\text{C}$ and $\alpha=36$), they noticed that a pressure increase lowers the surface roughness up to a smooth surface. The influence of the initial gas phase composition on the surface morphology is a controversial matter. So and Chun [9] reported that when the CH_3SiCl_3 molar fraction is high, the deposit surface morphology is rough. This statement is in contradiction with the conclusions of Federer [11]. This discrepancy could be attributed to quite different deposition conditions. On the one hand, Federer characterized deposits prepared in a fluidized bed reactor, for $T=1575^\circ\text{C}$, $P=101\text{ kPa}$ and $5 \leq \alpha \leq 25$. On the other hand, So and Chun studied materials deposited in a hot-wall reactor, for $T=1300^\circ\text{C}$, $P \approx 40\text{ kPa}$ and $\alpha=49-199$. The hydrogen partial pressure influence on the SiC surface morphology has only been reported for the deposition of SiC from tetramethylsilane [14]. Low hydrogen partial pressure induces an angular morphology, whereas a hydrogen-rich composition gives a rough morphology. According to Chin et al. [10], total flow rate has no noticeable effect on the surface morphology.

Silicon carbide exists under a wide variety of crystallographic modifications, referred to as polytypes which only differ, from one to another, in the $\langle 111 \rangle$ stacking direction of SiC bi-layers [15-17]. The cubic form, β -SiC or 3C-SiC, is the structure commonly observed in CVD-SiC deposits, by X-Ray diffraction [1,2,9,10]. A more accurate observation of some CVI-SiC deposits, by High Resolution Electron Microscopy (HREM), showed that there is no

stacking periodicity in the $\langle 111 \rangle$ growth direction : their structure corresponds to one-dimensionally-disordered polytypes [5].

The deposit anisotropy in the $\langle 111 \rangle$ direction has already been noticed by several authors [9,10], which also reported that a temperature increase induces a change of the preferential growth direction. For $T > 1200^\circ\text{C}$, (220) planes are parallel to the substrate [9].

The use of $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$ precursor often results in deposits containing free silicon, as previously reported by many authors [3,4,10-13,18]. Most of them have studied the influence of the temperature on the deposit composition. In the high temperature range ($T \geq 1100^\circ\text{C}$), decreasing the temperature increases the Si/SiC ratio. A few studies dealt with the influence of the pressure or the initial gas phase composition ($\alpha = P_{\text{H}_2}/P_{\text{CH}_3\text{SiCl}_3}$) on the deposit composition. Chin et al. [10] and Motojima & Hasegawa [18] only showed that a pressure or an α increase favours SiC + Si codeposition.

SiC + C codeposits have been less frequently reported. They were obtained under low pressure and high temperature conditions, for a CH_3SiCl_3 -rich gas phase (low α) [19,20]. Argon addition to the gaseous phase also favours SiC + C codeposition [19].

Thermodynamic calculations, performed on the Si-C-H-Cl system, predict the occurrence of SiC + Si and SiC + C codepositions [21,22]. The pressure-temperature domains in which SiC + Si, pure SiC and SiC + C are formed at equilibrium, as established from thermodynamic calculations, does not fit the experimental phase diagram. In the latter, α ranges which correspond to each solid are shifted to lower α values. This discrepancy can be explained by kinetic factors.

This study intends to characterize the morphology, the structure, the nanostructure and the composition of SiC-based ceramics deposited in a hot-wall LPCVD reactor from CH₃SiCl₃/H₂ mixtures. The chosen conditions are those commonly used especially in the chemical vapor infiltration technique for manufacturing ceramic matrix composites : low temperature (T≤1100°C), reduced pressure (P<20 kPa) and initial gas phase with $\alpha \leq 10$. The physico-chemical characteristics of the deposit have been investigated from a microscopic to a nanometric scales, and correlated to the kinetic regime of the deposition process (i. e. either mass transfer regime or chemical reaction regime).

2. EXPERIMENTAL

The deposition experiments have been carried out in a vertical cylindrical hot-wall LPCVD reactor (fig. 1), described in details elsewhere [23]. The substrate is heated by radio-frequency induction.

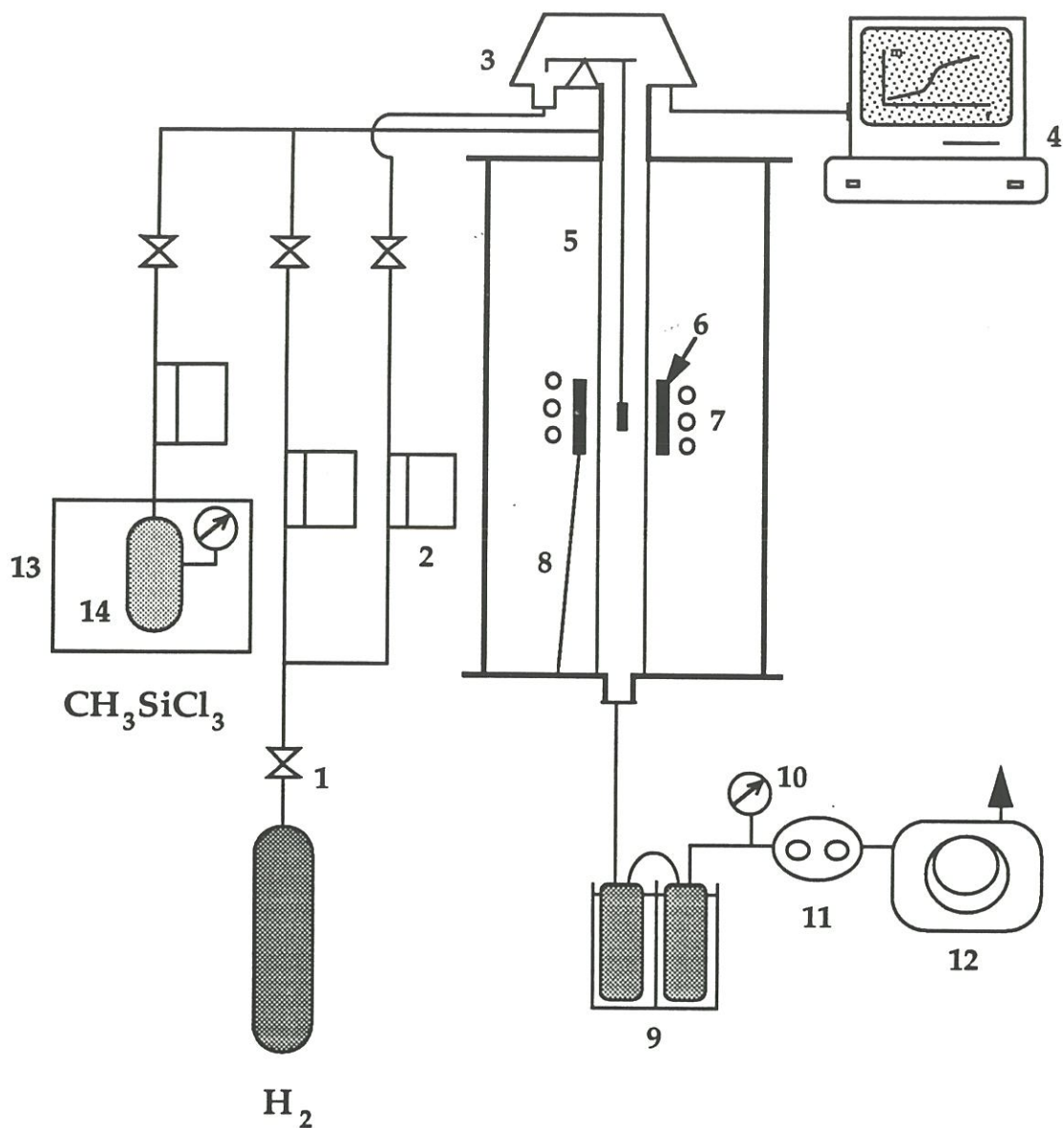
The deposits have been prepared under the following conditions :

- the temperature, T, ranges from 800 to 1100 °C,
- the total pressure, P, from 3 to 20 kPa,
- the initial gas phase composition, $\alpha = \frac{P_{H_2}}{P_{MTS}}$, from 3 to 10,
- the total flow rate, Q, from 50 to 400 sccm (sccm stands for cm³.min⁻¹)

under the standard conditions : P = 101 kPa and T = 25°C).

Two different substrates (graphite and silicon carbide) have been used, depending on the characterization method :

- Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) have been performed on ceramics deposited on



- 1- Shut-off valve
- 2- Mass flowmeter
- 3- Microbalance
- 4- Microcomputer
- 5- Silica tubular reactor
- 6- Susceptor
- 7- R. F. coil

- 8- Thermocouple
- 9- Liquid nitrogen trap
- 10- Pressure sensor
- 11- Pressure controller
- 12- Vacuum pump
- 13- Thermostated oven
- 14- MTS source

Figure 1. Schematics of the CVD equipment

stoichiometric silicon carbide substrates¹. Because of their defectless surface morphology, these substrates do not induce any perturbation on the deposition process, as far as they have been cleaned up in a H₂O₂, NH₃(aq.) and H₂O boiling solution [24]. SiC substrates are also used as internal standard, during the chemical analyses of the deposits by Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS).

- purified graphite² substrates have been used for the deposits characterization by X-Ray Diffraction (XRD), where graphite stands as an internal standard, and by Electron Probe for Micro Analysis (EPMA).

The deposits surface morphology has been examined in a scanning electron microscope³. The deposits characterization at the nanometric scale from the interface with the substrate to the surface, has been performed in a transmission electron microscope⁴ (bright-field and dark-field observations). Cross-sectional samples were prepared by mechanically grinding the samples and ion-milling to electron transparency.

The crystallographic nature of the deposits has been determined by X-Ray Diffraction⁵ (XRD ; Cu K α line, $\lambda=1.54 \text{ \AA}$) and selected area electron diffraction (SAD ; 300kV, $\lambda=0.01968\text{\AA}$).

The crystallite size has been established from TEM observations :

- for sub-micrometric sizes, from (i) direct measurements on images obtained from dark-field and bright-field observations (the error is about \pm

¹ β -SiC wafers with a strong $\langle 111 \rangle$ fiber texture, from Mitsui Mining and Shipbuilding, Japan

² Carbone Lorraine, France

³ JSM-840 A, Jeol

⁴ CM30-ST, Philips

⁵ D5000, Siemens

15%) and (ii).high resolution images (the direct measurement is more accurate, the error being equal to $\pm 5\%$).

- for nanometric sizes, from microdensitometric recording of electron diffraction patterns. Crystallites size is linked to line width through the following equation [25] :

$$D(\text{\AA}) = \frac{K.\lambda}{B.\cos \theta_B} \quad (1)$$

where K = corrective factor ≈ 1

λ = radiation wave length = 0.01968 \AA ,

B = half-width,

θ_B = Bragg angle, equal to about a few milliradians such as $\cos\theta_B \approx 1$.

The values determined by this method are underestimated [26].

The chemical composition of the deposits has been determined by EPMA⁶ and by EELS :

- EPMA analysis has been performed on the cross-section of the whole sample, which has been embedded into an epoxy resin and then polished. Carbon (C $K\alpha$) and silicon (Si $K\alpha$) have been respectively analyzed with PC₂ and TAP curved analyzers (with diamond carbon and pure silicon as standards). For both elements, the voltage was set equal to 5 kV. Probe size was 1 μm on the surface and 1 μm in depth.

- EELS analysis has been performed in a transmission electron microscope equipped with a PEELS spectrometer⁷. The local chemical composition was assessed by using core excitation signals. The low energy Si-L core loss edge (99eV), the C-K edge (284 eV) and the O-K edge (532 eV) have been considered. Probe size was 30 nm.

⁶ Camebax, Cameca

⁷ Gatan

The oxygen content has been measured in order to know if residual oxygen, possibly adsorbed on the substrate or on the reactor walls, was incorporated in the deposit. In some samples, it is below or near 5 at. %. Most of the studied deposits contain no noticeable oxygen content.

3. RESULTS

Pressure-temperature diagrams, giving the boundaries between the different kinetic control regimes of SiC deposition, have been reported elsewhere, for α ranging from 3 to 10 and $Q \geq 200$ sccm [27]. Figure 2 shows a typical P-T kinetic control diagram, established for $\alpha=5$.

In the high temperature range ($T > 1000-1050^\circ\text{C}$) and for a total pressure over 5 kPa, the system is in a mass transfer regime (MTR). In the low temperature range ($800 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 950-1000$) and over a wide pressure range, the system is in a chemical reaction regime (CRR). The CRR domain can be divided into three areas (CRR₁, CRR₂ and CRR₃) which respectively correspond to three different limiting steps. The transition from CRR to MTR is usually induced by a temperature increase.

The analyzed deposits can thus be classified either in the MTR domain or in the CRR domain.

3.1. Mass Transfer Regime

The deposits corresponding to this domain exhibit an heterogeneous surface (fig. 3a). A disturbed area (noduli, excrescences...) spreads along the substrate sides which first received the gaseous flux. The other part of the surface is homogeneous and presents a slightly angular morphology (fig. 3b).

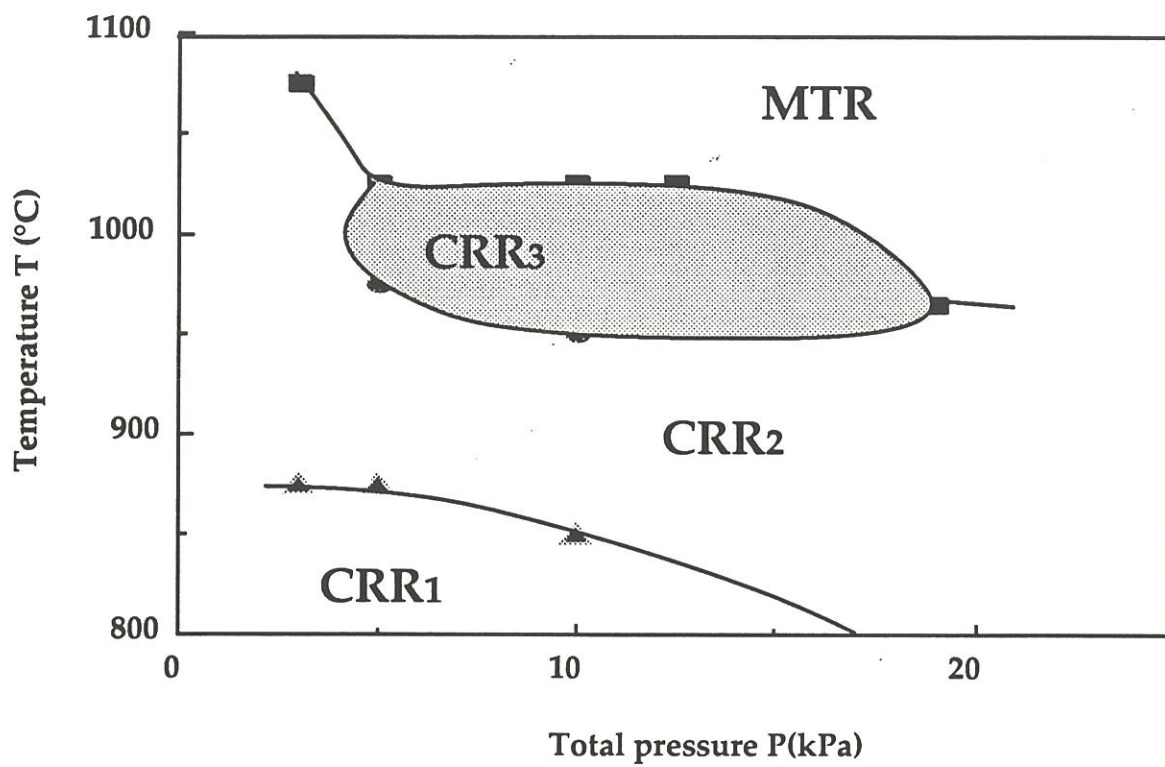


Figure 2. Pressure-temperature diagram of kinetic control established for $\alpha=5$ and $Q \geq 200 \text{scm}$.

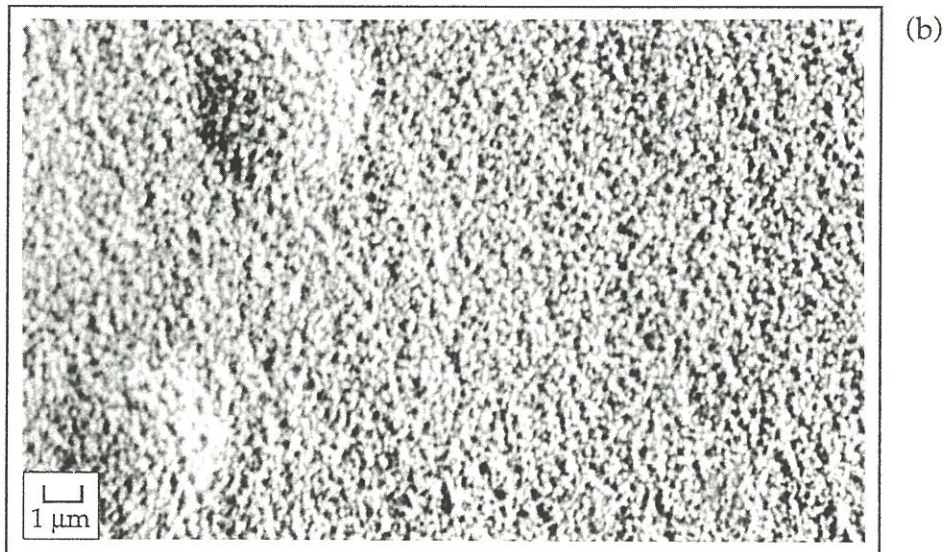
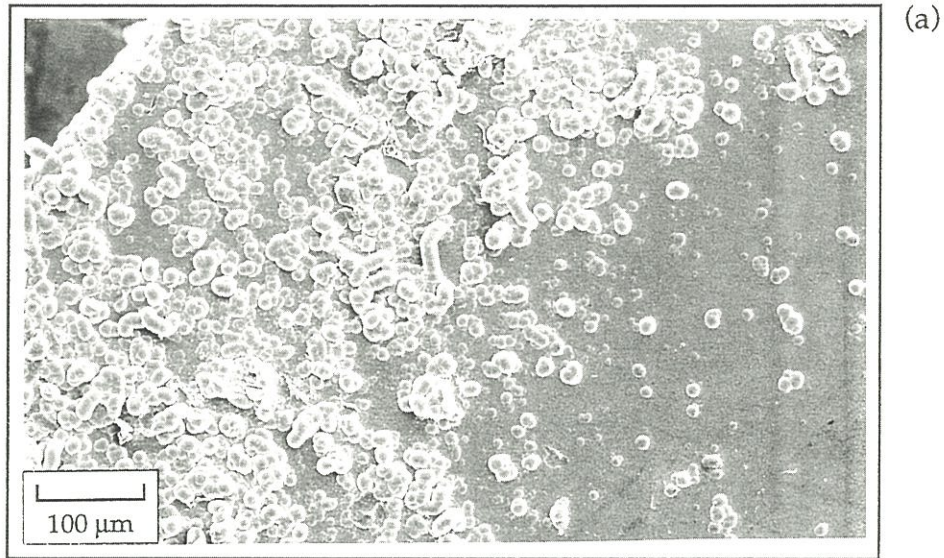


Figure 3. SEM micrographs of a deposit prepared in the MTR domain,
for $\alpha=10$, $T=1070^{\circ}\text{C}$, $P=17\text{kPa}$ and $Q=200\text{sccm}$.

- (a) - deposit heterogeneity
- (b) - deposit roughness

Figure 4 shows a bright-field image and a SAD pattern of a MTR deposit. The deposit appears to be polycrystalline, with regular columnar grains whose main growth direction is perpendicular to the substrate. The mean crystallite size, measured from the column width, is about 50 nm (fig. 4a).

XRD pattern shows that the deposit is mainly β -SiC (fig.5). The intensity ratios of the (111), (220) and (311) β -SiC lines suggest a fiber textural effect in the $\langle 111 \rangle$ direction. An analysis, performed at the nanometric scale by TEM, shows that the deposit consists of crystals whose structure is that of a **one-dimensionally-disordered polytype**. As a matter of fact, the continuous lines, on the electron diffraction pattern, evidence a disorder of the SiC bi-layers stacking in the main growth direction (fig. 4b).

The chemical composition analyses by EPMA and EELS point out that the deposit is **stoichiometric** (MTR domain/tables 1 and 2).

Temperature, total pressure and initial gas phase composition have no noticeable influence on the morphology and on the chemical composition of the deposits. The structure seems to be only function of temperature for a temperature increase enhances the deposit anisotropy in the $\langle 111 \rangle$ direction (fig.5).

3.2. Chemical Reaction Regime

3.2.1. CRR_1 and CRR_2 sub-domains

The CRR deposits have an homogeneous aspect which yet depends on the deposition parameters (T, P and α).

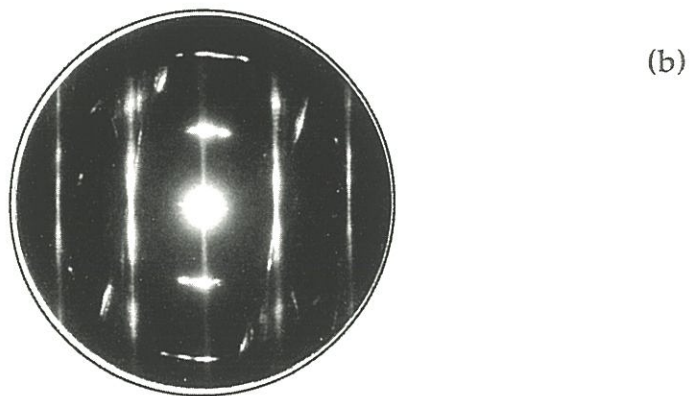
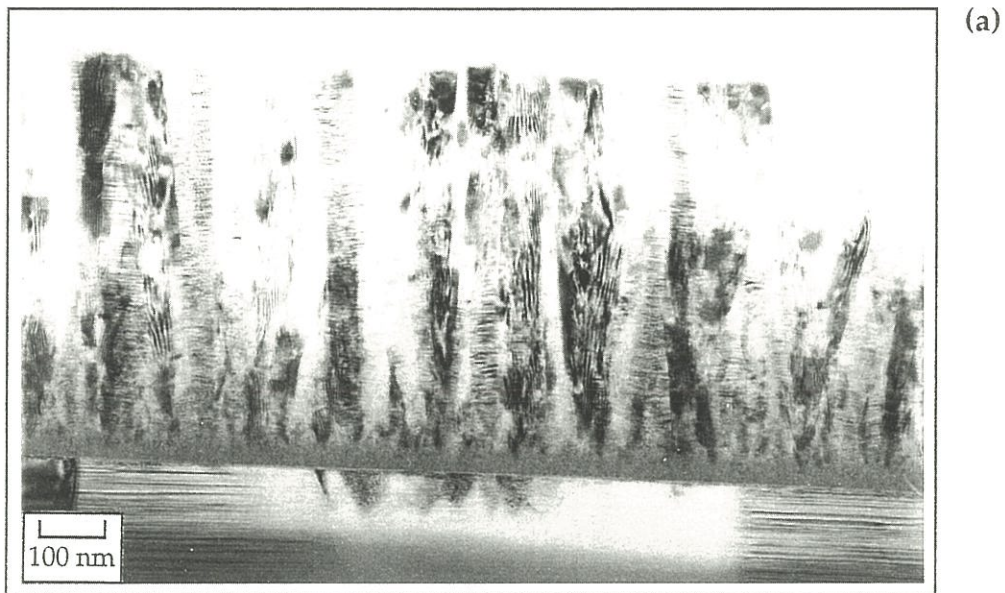


Figure 4. Bright field image (Gx90K) (a) and selected area diffraction pattern ($\phi=250\text{nm}$, $L=1\text{m}$) (b) of a MTR deposit. ($\alpha=5$, $T=1100^\circ\text{C}$, $P=19\text{kPa}$ and $Q=200\text{sccm}$)

$\alpha = 3$	P (kPa)		3			10
	T (°C)					
CRR ₁₋₂	900	C	56	49*	48**	
		Si	44	51*	52**	
	1000		55			42
			45			58
MTR	1100		54			
			46			

$\alpha = 5$	P (kPa)		5	10	19
	T (°C)				
CRR ₂	825	C			33
		Si			67
	925		49		
			51		
CRR ₃	1000			55	
				45	
MTR	1100				46
					54

$\alpha = 10$	CRR ₂		CRR ₃		MTR
	T (°C)				
	890	925	970	1000	1070
P (kPa)					
7.5	C		33	38	45
	Si		67	62	55
17		11			20
		89			80
					49

Table 1. Chemical composition of deposits, as assessed by EPMA, for Q=200sccm, (*) Q=50sccm and (**) Q=400sccm.

Carbon atomic concentration is $\pm 10\%$

Silicon atomic concentration is $\pm 5\%$

	T(°C)	P(kPa)	5	10	15	19
CRR ₁₋₂	825	C				37
		Si				63
	830		44* 40 51* 48			
CRR ₃	925		46* 43 42** 54* 57 58**	29 71	25 75	21 79
	970		43** 57**			
MTR	1000			50 50		
	1100					50 48

Table 2. Chemical composition of the deposits, as assessed by EELS, for Q=200sccm, $\alpha=5$, (*) $\alpha=1.5$ and (**) $\alpha=10$.

Carbon atomic concentration is $\pm 7.5\%$

Silicon atomic concentration is $\pm 7.5\%$

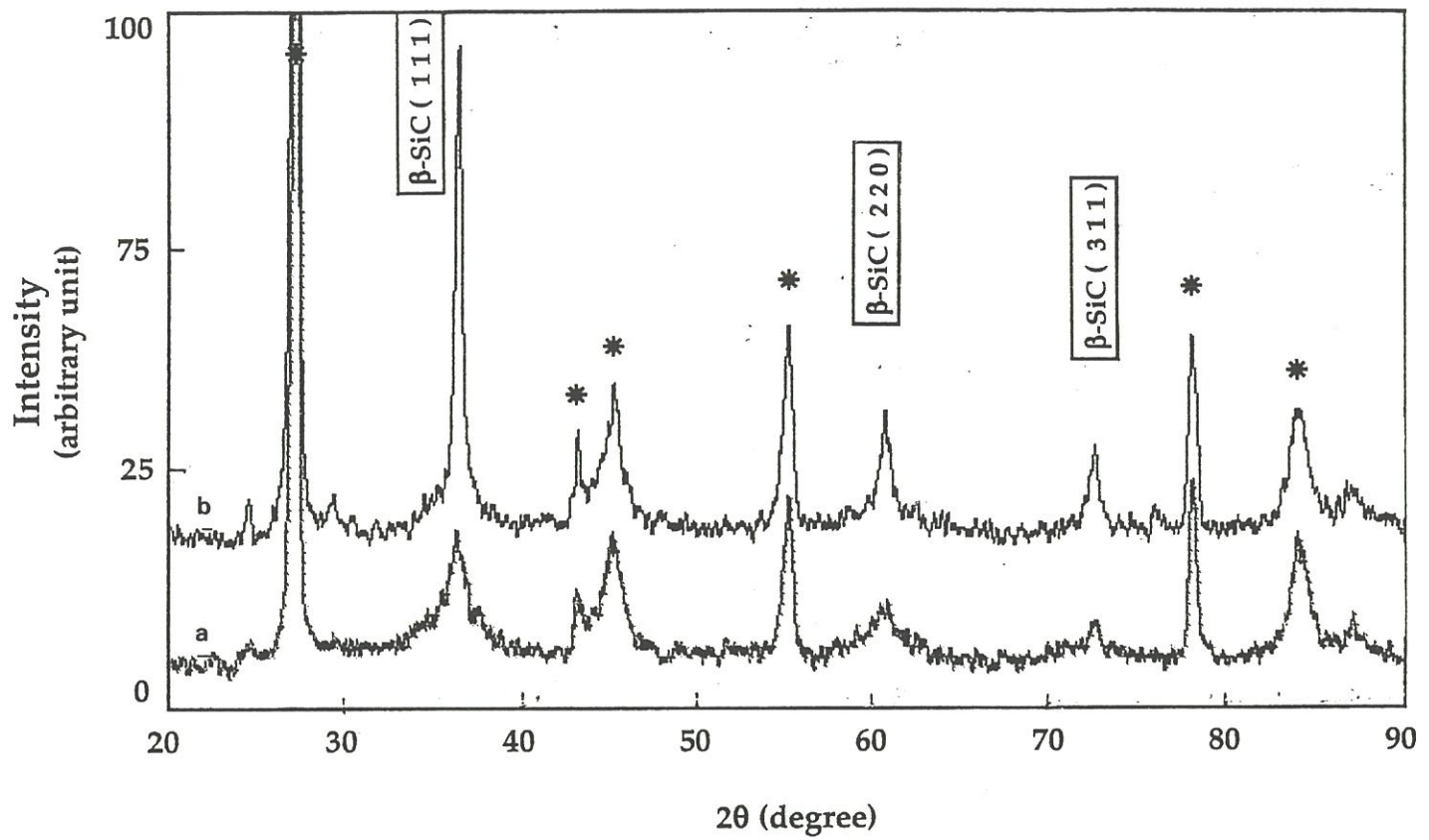


Figure 5. X-Ray Diffraction patterns of MTR deposits prepared for :
 $\alpha=3$, $P=10\text{kPa}$, $Q=200\text{sccm}$, (a) $T=1050^\circ\text{C}$, (b) $T=1100^\circ\text{C}$.

* : diffraction lines of the graphite substrate

For $\alpha = 5$ and $T = 925^\circ\text{C}$, two kinds of surface morphology, depending on the deposition total pressure, have been encountered : rough for $P \approx 5$ kPa (fig. 6a) and rather smooth for $P \geq 10$ kPa (fig. 6b).

At $P = 5$ kPa, the surface is covered with small elongated plates whose length is about $0.5 - 1 \mu\text{m}$ (fig. 6a). On the other hand, at $P = 19$ kPa, the surface is covered with nodules of 0.5 to $1 \mu\text{m}$ in diameter (fig. 6b). The rough and the smooth surface morphologies respectively correspond to a sub-micro-crystallized cross-section morphology (fig. 7a) and a nano-crystallized one (fig. 7b). Identical results have been obtained for deposits prepared at a low temperature ($T = 825^\circ\text{C}$). As shown similarly by TEM and XRD, a sharp decrease of the crystallites size is induced by increasing the deposition pressure from 5 to 10 kPa, which permits to define two pressure sub-domains.

- CRR₁ and CRR₂/low-pressure sub-domain ($P \approx 5$ kPa)

In this sub-domain, a temperature increase improves the crystallization state of the deposits (fig. 8). For $\alpha = 5$, $P = 5$ kPa and $Q = 200$ sccm, the crystallites have a columnar-like shape all over the deposit thickness. The growth axis is no more exactly perpendicular to the substrate surface as for MTR deposits. The mean crystallite size, measured from the column width on TEM bright-field images, is about 100 nm (fig. 8b). On the other hand, at $T = 830^\circ\text{C}$, the deposit growth and the crystal shape are not too well defined (fig. 8a).

The influence of the composition ratio on the deposit surface morphology is presented in figure 9. For $\alpha = 1.5$, the surface morphology is rough (fig. 9a). As α increases, the roughness size decreases, and for $\alpha = 10$, the surface morphology is rather smooth (fig. 9c). TEM observations also show that an α decrease improves the crystallization state. Crystals have a columnar

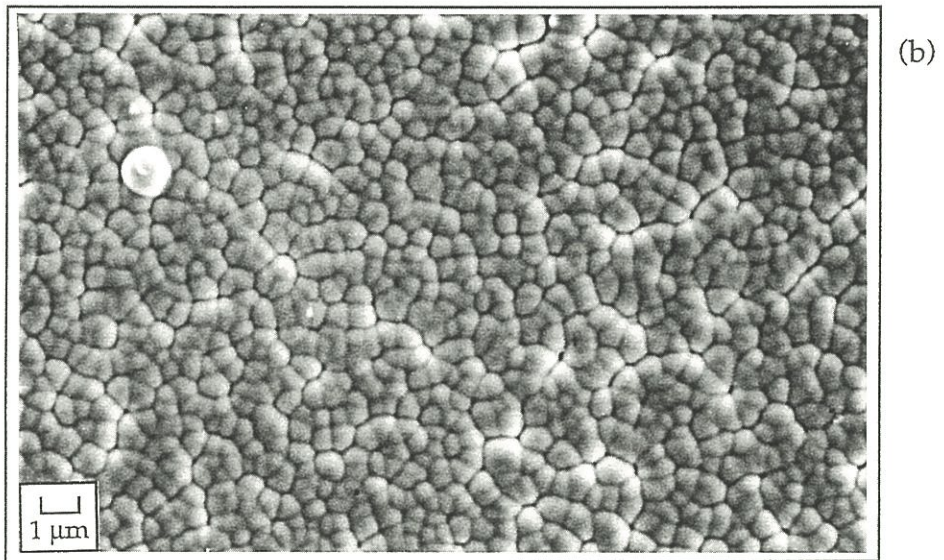
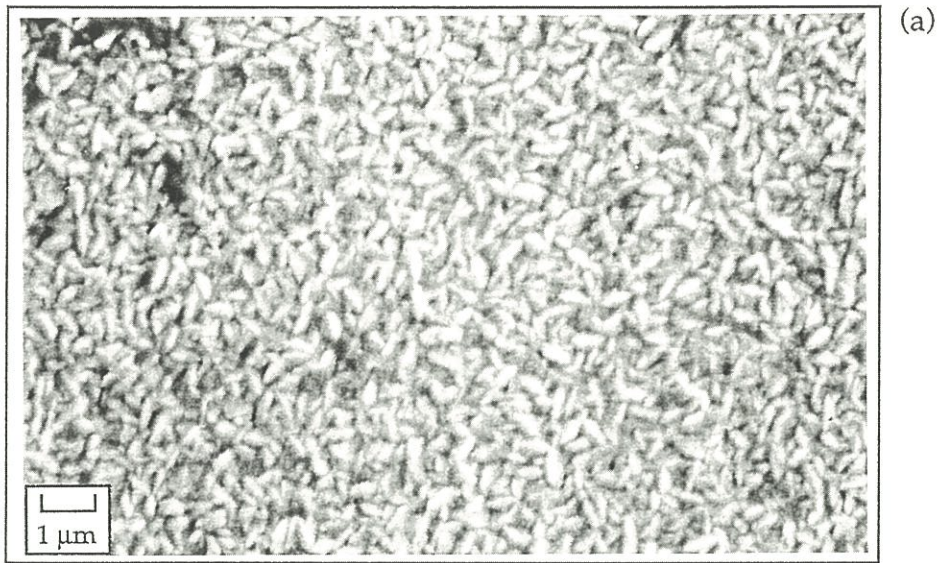


Figure 6. SEM micrographs of CRR2 deposits prepared at two pressures :
 $\alpha=5$, $T=925^{\circ}\text{C}$, $Q=200\text{sccm}$, (a) $P=5\text{kPa}$, (b) $P=19\text{kPa}$

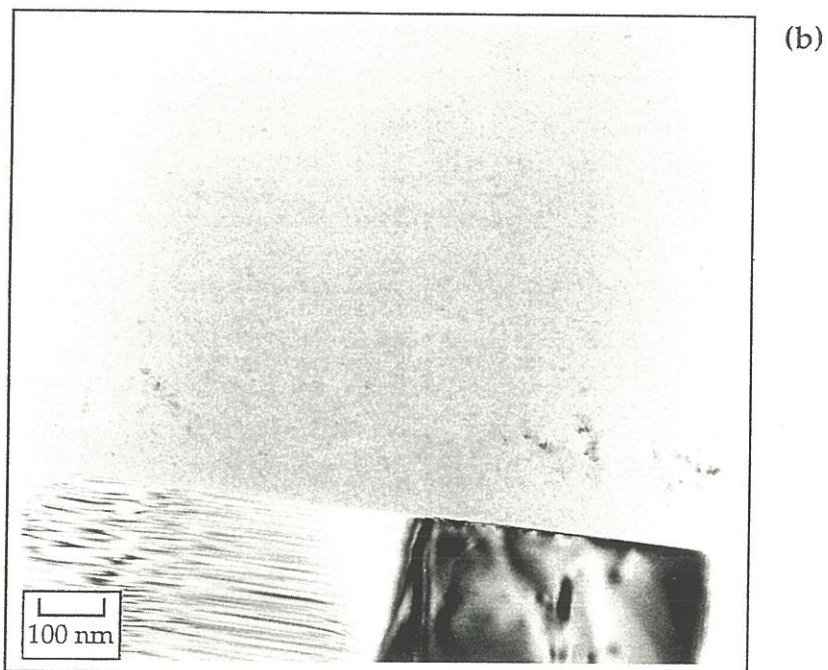
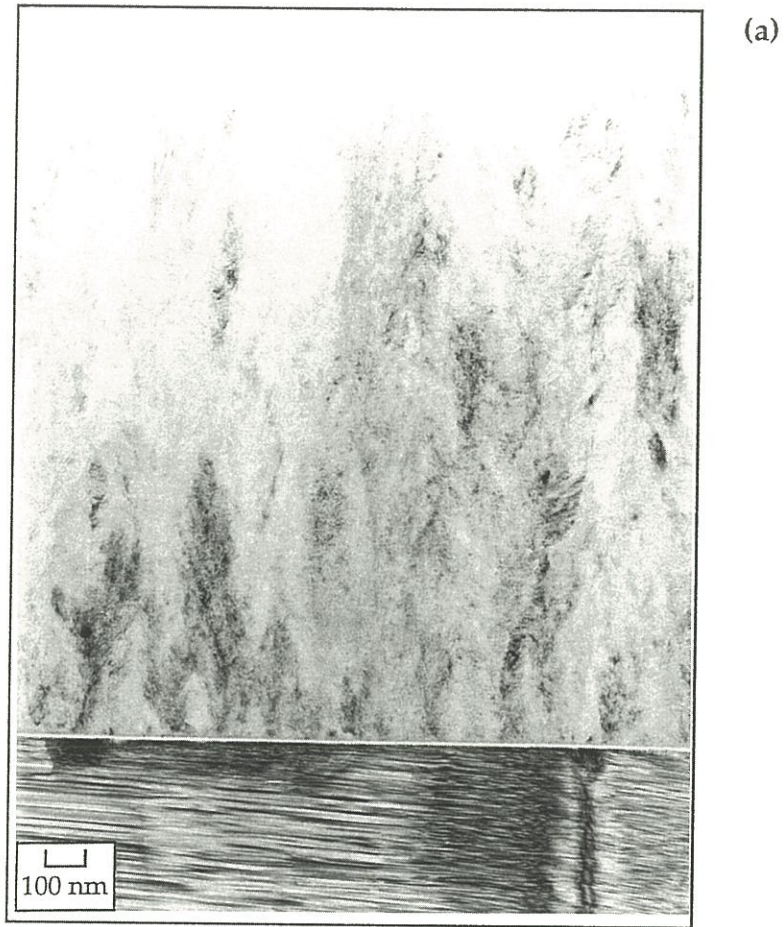


Figure 7. Bright field images of CRR2 deposits prepared for two pressures :
 $\alpha=5$, $T=925^{\circ}\text{C}$, $Q=200\text{sccm}$, (a) $P=5\text{kPa}$ (Gx48K) and (b) $P=10\text{kPa}$ (Gx90K)

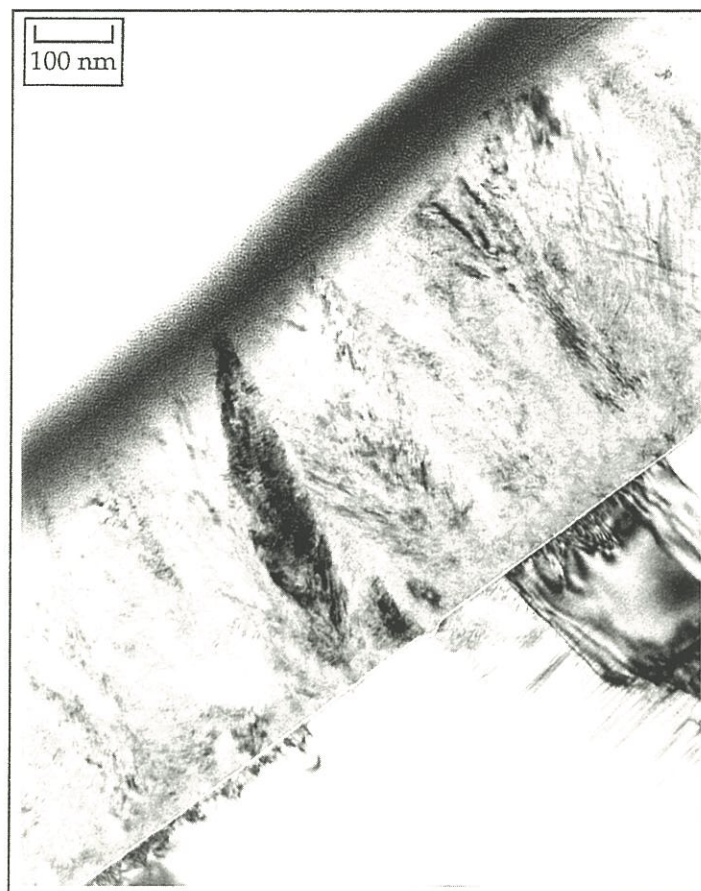
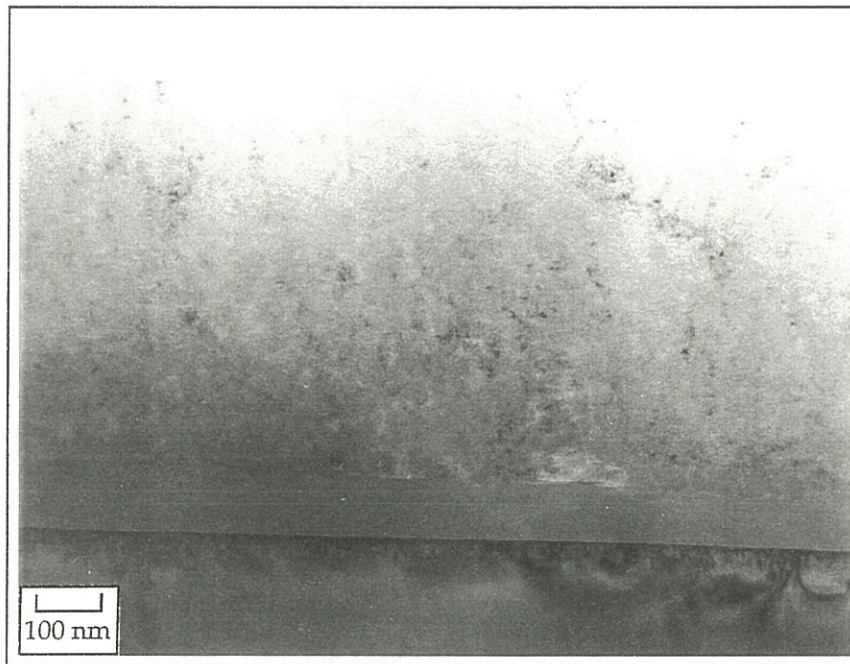


Figure 8. Bright field images of CRR2 deposits prepared for two temperatures :
 $\alpha=5$, $P=5\text{kPa}$, $Q=200\text{sccm}$, (a) $T=830^\circ\text{C}$ ($G\times 90\text{K}$) and (b) $T=925^\circ\text{C}$ ($G\times 99\text{K}$)

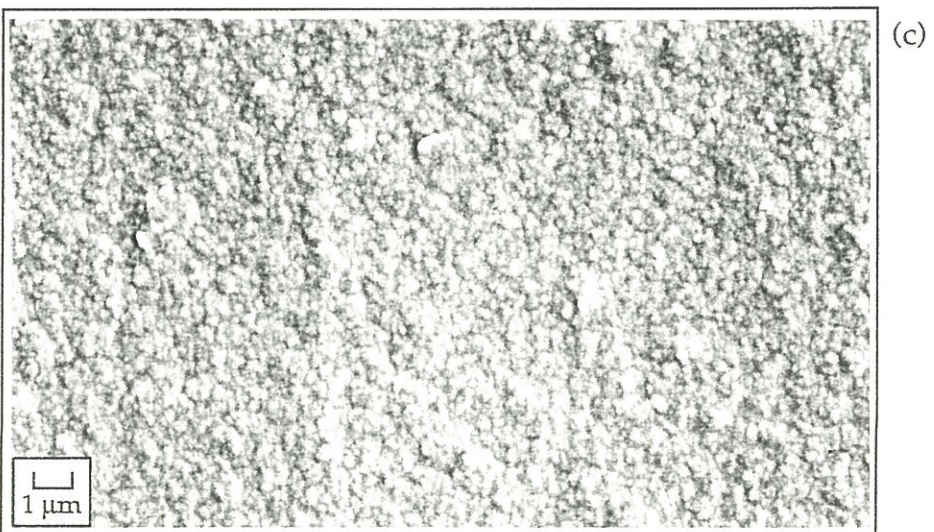
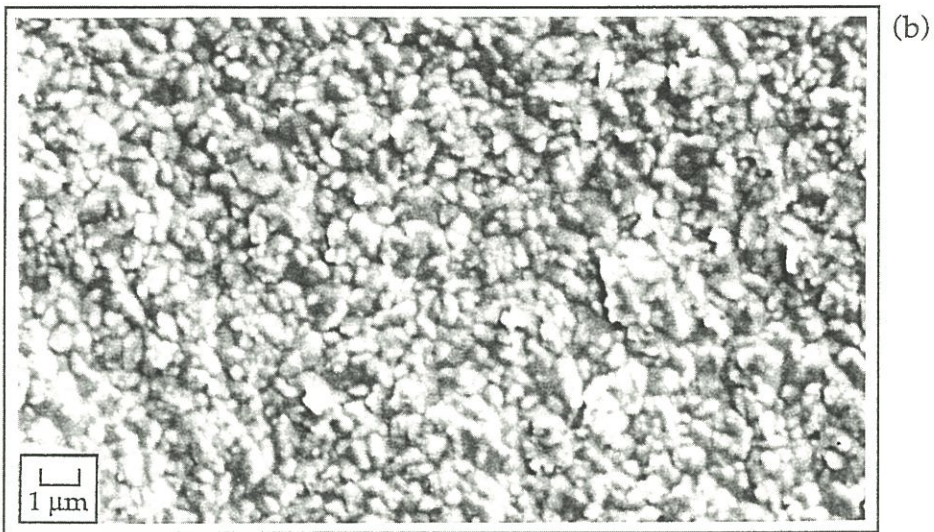
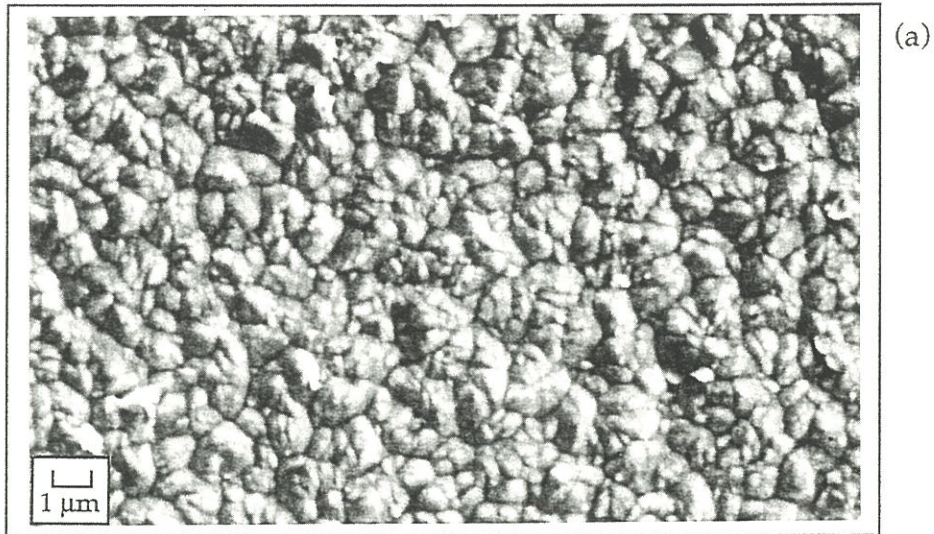


Figure 9. SEM micrographs of CRR/low pressure deposits prepared for three gas phase compositions :
 $P=5\text{kPa}$, $T=925^\circ\text{C}$, $Q=200\text{sccm}$, (a) $\alpha=1.5$, (b) $\alpha=5$ and (c) $\alpha=10$

shape (fig. 10) whose mean size increases from 200 to 700 nm in width as α decreases from 10 to 1.5 (fig. 11). This result is also confirmed by the corresponding electron diffraction diagrams : for the same selected diffraction area (about $1 \mu\text{m}^2$), the number of diffraction spots and their azimuth distribution increase as α increases (fig. 11).

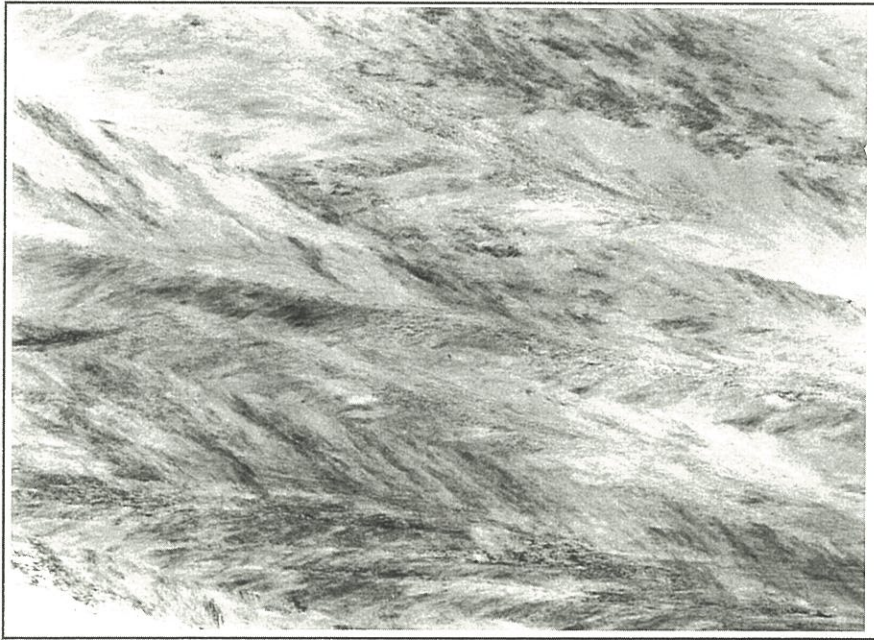
The chemical composition of the deposits is stoichiometric or presents a slight silicon excess (Si/SiC ratio \approx 0.3). Within the experimental errors, temperature and α ratio can be considered to have no influence on the deposits chemical composition (CRR₁₋₂ domains/tables 1 and 2).

In general, for $\alpha = 5$ and $\alpha = 10$, XRD patterns show that the deposit is β -SiC. The ratio of the (111), (220) and (311) lines intensity shows a growth anisotropy in the $\langle 111 \rangle$ direction. This anisotropy increases as temperature increases. For $\alpha = 3$, $T = 900^\circ\text{C}$, $P = 3 \text{ kPa}$ and $Q = 400, 200$ and 50 sccm , XRD patterns show that hexagonal SiC is deposited with cubic β -SiC (fig. 12). Total flow rate Q seems to influence the deposit texture, for a Q increase changes the main growth direction from the $\langle 111 \rangle$ direction to the $\langle 220 \rangle$ direction.

- CRR₂/high-pressure sub-domain ($P \geq 10 \text{ kPa}$)

In this sub-domain, the surface morphology is smooth (fig. 6b). The crystallite size, established from either HREM images or microdensitometric analysis of electron diffraction patterns, is in the order of a few nanometers. The cross-section morphology is nanocrystallized (fig. 7b). Temperature and α have no noticeable influence on the crystallization state.

The deposits contain a silicon excess. EELS analysis shows that the Si/SiC ratio ranges from 1.5 to 3 in deposits prepared for $\alpha=5$, $10 \leq P(\text{kPa}) \leq 20$ and $T = 825^\circ\text{C}$ and 925°C (CRR₁₋₂ domains/table 2). The Si/SiC ratio increases



(a) $\alpha=1.5$



(b) $\alpha=5$



(c) $\alpha=10$

Figure 10. Bright field images (Gx17.25 K) of CRR deposits prepared for $T = 925\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 5\text{ kPa}$ $Q = 200\text{ sccm}$ and 3 initial gas phase compositions.

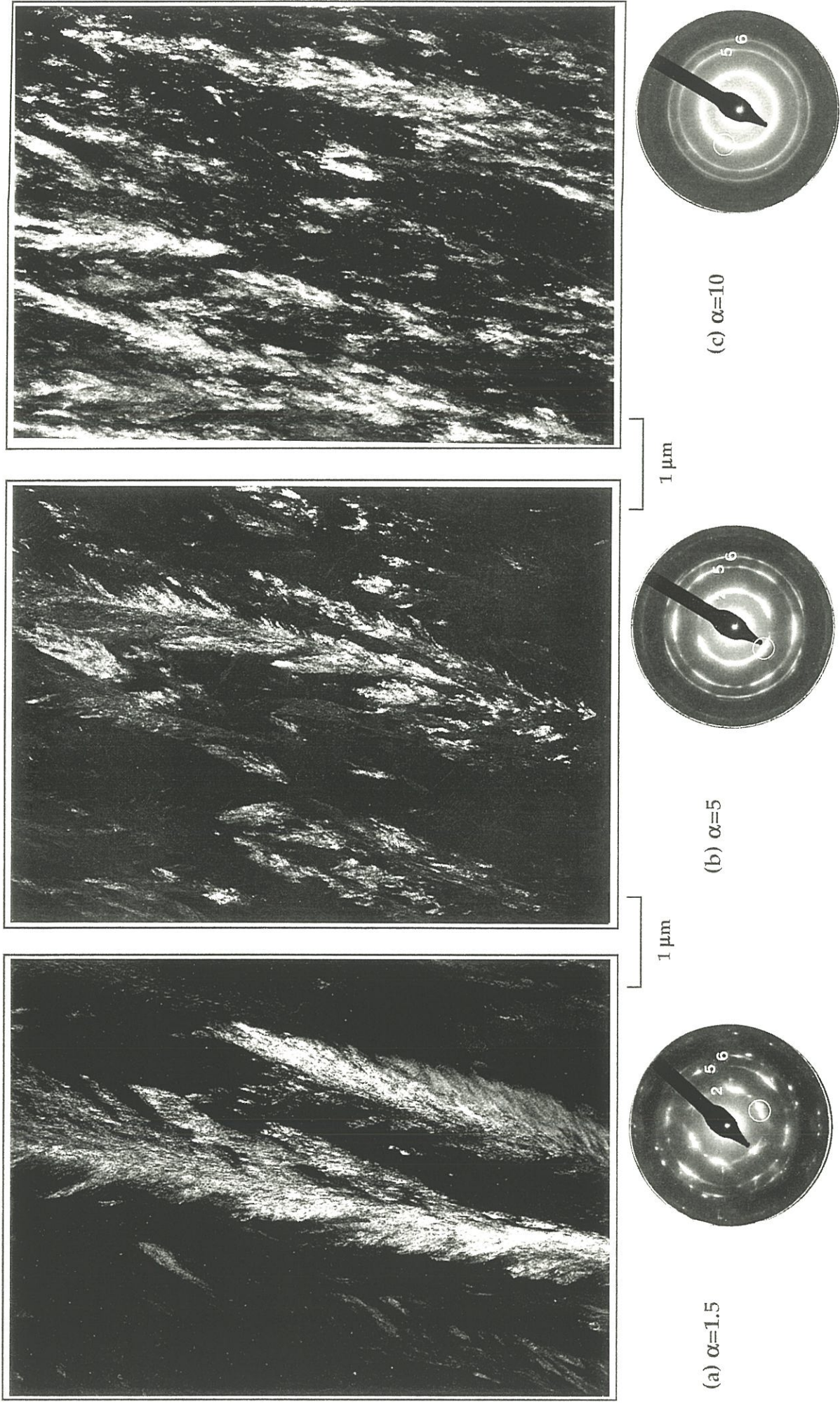


Figure 11. Dark field images ($G \times 17.25 \text{ K}$) and corresponding selected area diffraction patterns ($\phi = 1 \mu\text{m}$, $L = 700 \text{ mm}$) of CRR deposits prepared for 3 initial gas phase compositions, $T = 925 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 5 \text{ kPa}$ and $Q = 200 \text{ sccm}$. Si and SiC rings systems are evidenced : 2-SiC111, 5- SiC220 and 6-SiC311

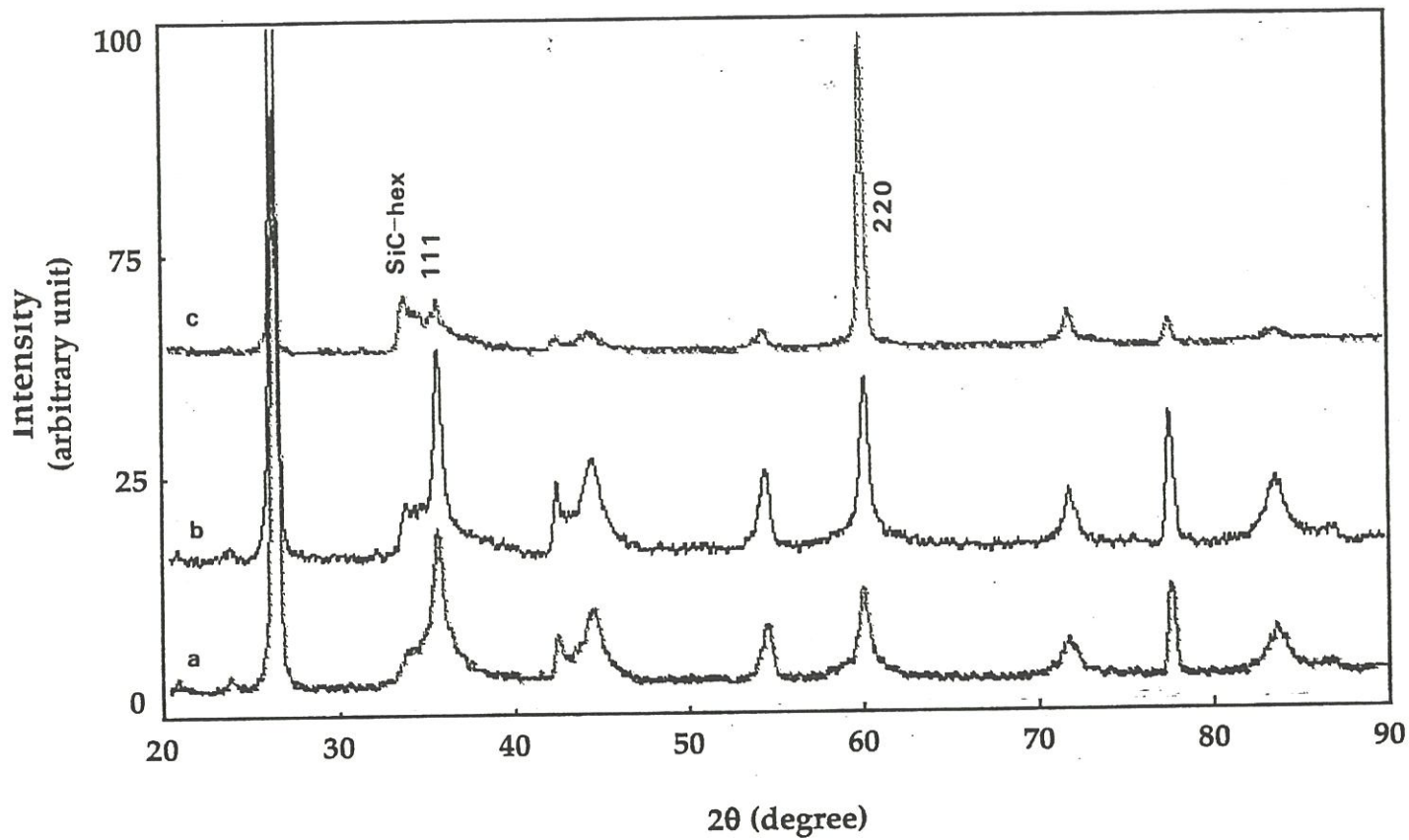


Figure 12. X-Ray Diffraction patterns of CRR2/low pressure deposits, prepared for $\alpha=3$, $T=900^{\circ}\text{C}$, $P=3\text{kPa}$, (a) $Q=50\text{sccm}$, (b) $Q=200\text{sccm}$ and (c) $Q=400\text{sccm}$.

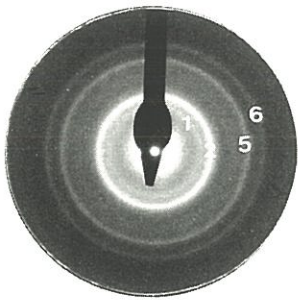
when the initial gaseous phase is more diluted ($\alpha = 10$). As a matter of fact, for $P=17\text{kPa}$ and $T=890^\circ\text{C}$, the Si/SiC ratio, determined by EPMA analysis, is equal to 7 (CRR₁₋₂ domains / table 1). In these cases, the free silicon is a separate solid phase. Two rings systems, which respectively correspond to Si and to SiC, are apparent in the SAD patterns (fig. 13). A high resolution image shows silicon nanocrystallites besides those of silicon carbide (fig. 14). For both phases, the crystallite size, directly measured on this image, is about 3 - 6 nm.

Chemical analysis shows that the silicon excess is increased by rising the deposition pressure. This result is confirmed by electron diffraction patterns : as total pressure increases, Si rings intensity increases with respect to those of SiC (fig. 13). A temperature increase also enhances silicon excess : for $\alpha = 5$, $P = 19 \text{ kPa}$ and $T = 825^\circ\text{C}$, Si/SiC ratio equals 0.7, whereas for $T = 925^\circ\text{C}$, Si/SiC ratio is equal to 1.6 (CRR₁₋₂ domains / table 2).

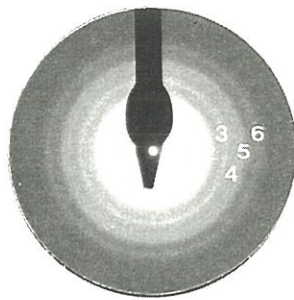
3.2.2. CRR₃ sub-domain

The deposits prepared in this sub-domain have no specific physico-chemical characteristics. They look like the deposits prepared in the RCC₂/low pressure sub-domain : a rather rough surface morphology, a sub-micro-crystallized structure and a chemical composition closed to stoichiometry.

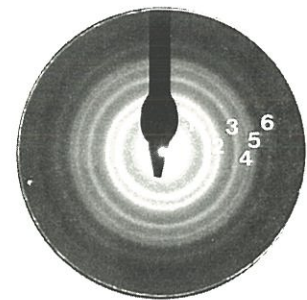
However, the apparent crystallite size decreases from RCC₂/low pressure sub-domain to RCC₃ sub-domain. For $\alpha = 10$, $P = 5 \text{ kPa}$, $Q = 200 \text{ sccm}$ and $T = 925^\circ\text{C}$, the mean crystal size is about 200 nm, whereas for $\alpha = 10$, $P = 7.5 \text{ kPa}$, $Q = 200 \text{ sccm}$ and $T = 970^\circ\text{C}$, the mean crystallite size equals about 30 nm.



P = 10 kPa



P = 15 kPa



P = 19 kPa

Figure 13. Selected area diffraction patterns ($\phi=1\mu\text{m}$, $L=930\text{mm}$) of deposits elaborated in the CRR2/high pressure sub-domain ($T=925^\circ\text{C}$, $\alpha=5$ and $Q=200$ sccm). Si and SiC rings systems are evidenced : 1-Si111, 2-SiC111, 3-Si220, 4-Si311, 5-SiC220 and 6-SiC311

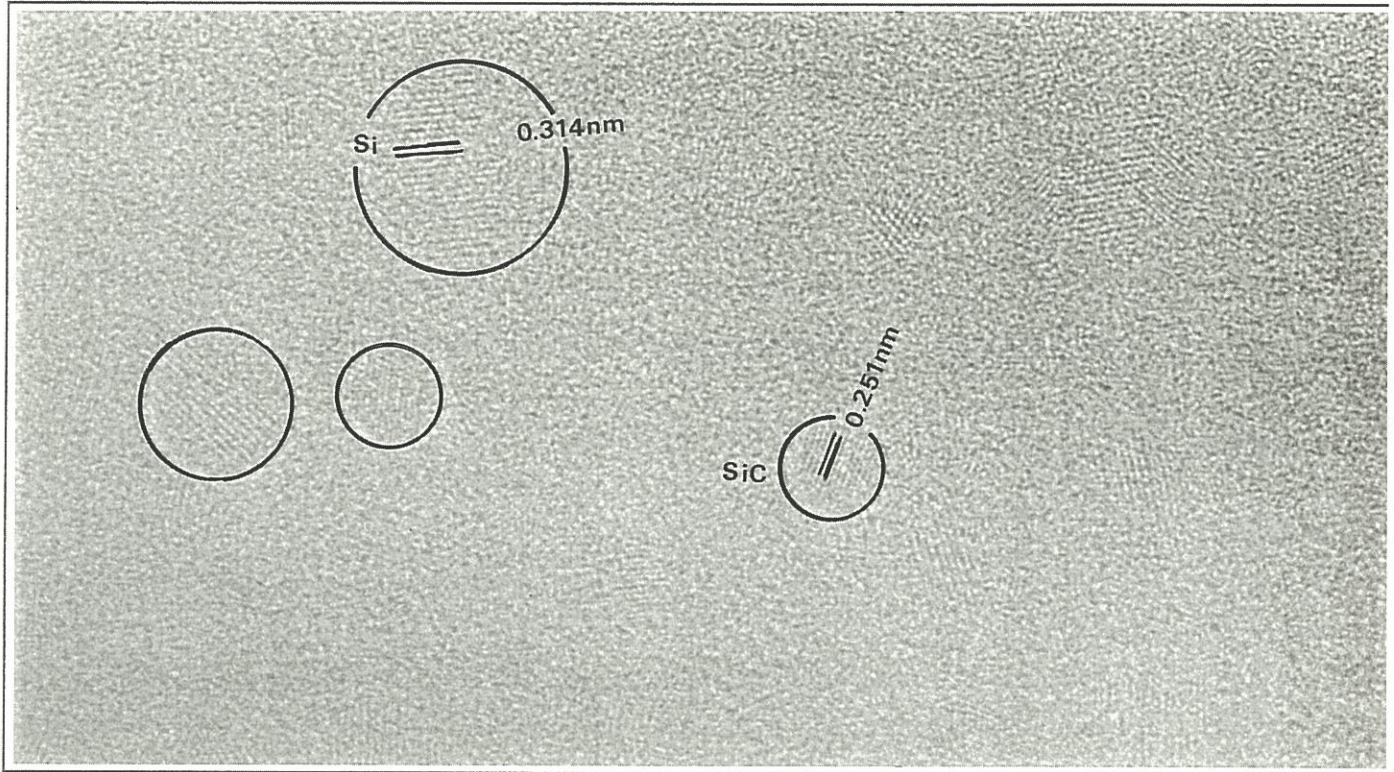


Figure 14. High resolution image (Gx3M) of a deposit prepared in the CRR2/high pressure sub-domain for $\alpha=5$, $T=925^{\circ}\text{C}$, $P=19\text{kPa}$ and $Q=200\text{sccm}$. $\{111\}$ planes of Si and SiC nanocrystals can be seen with $d_{111}=0.314\text{nm}$ and 0.251nm respectively.

4. DISCUSSION

4.1. Mass Transfer Regime

In the **mass transfer regime (MTR) domain**, i.e. high temperature and high pressure, the surface mobility and the surface diffusion of reactive species are important. As a matter of fact, (i) the desorption of species produced by the SiC deposition reaction is thermally activated and (ii) the surface coverage extent is rather low. Hence, reactive species can reach stable growth sites (steps, dislocations,...) which yields a well crystallized deposit. **The system is said to be in a crystal growth regime. The surface morphology is angular or rough.**

The deposit anisotropy in the $\langle 111 \rangle$ direction is characteristic of a growth mechanism which proceeds by the successive stacking of silicon and carbon double layers, parallel to the substrate.

In this domain, the growth kinetics is controlled by mass transfers through a boundary layer which has a given thickness. Close to the substrate, gaseous species are nearly at equilibrium with the solid. Therefore, the gas phase composition and the deposit chemical composition are correctly predicted by the thermodynamic calculations of the heterogeneous equilibrium.

As a matter of fact, Kingon et al. [21], Prébendé [4] or Fishman and Petuskey [22] thermodynamic studies predict a stoichiometric SiC deposit, for the MTR domain conditions.

4.2. Chemical Reaction Regime

In the chemical reaction regime (CRR) domain, the gas species transport is very rapid with respect to the **homogeneous phase and/or heterogeneous phase reactions which control the deposition process**. Close to the substrate, the gas phase composition is almost constant. When homogeneous reactions are very rapid (i.e. when temperature and pressure are high enough), thermodynamic calculations of the homogeneous equilibrium can predict the gas phase composition. However, for most of the deposition conditions studied here, **the system is far from equilibrium**. Therefore, **silicon and carbon intermediate bearing species**, their adsorption/desorption rates upon the surface as well as the deposition surface characteristics are important parameters which can control the deposit chemical composition. According to Chin et al. [10], chemical composition is controlled by the carbon atoms and the silicon atoms flow to the surface, the sticking coefficients, the residence time and the adsorption/desorption rates. Motojima and Hasegawa [18] argued that the most important factor on the chemical composition is the gas flow rate.

4.2.1. CRR_1 - CRR_2 sub-domains

- CRR_1 and CRR_2 /low pressure sub-domains ($P \leq 5$ kPa)

In these sub-domains, a kinetic study [27] established that :

- at low temperatures ($T \approx 825^\circ\text{C}$), growth rate highly depends on MTS partial pressure. MTS homogeneous decomposition extent is low. The yield of reactive precursors is limited and their reaction rate at the surface is slow because of the low thermal activation. Therefore, MTS homogeneous decomposition and heterogeneous reactions (e.g. Si-Cl bond breaking) control the deposition kinetics.

- at medium temperatures ($T \approx 925^\circ\text{C}$), growth rate no longer depends on MTS partial pressure. MTS homogeneous decomposition extent is high enough to be no more rate limiting. Only surface reactions still control the deposition kinetics.

In both cases, reactive species are probably methyl and trichlorosilyl radicals, which are produced during the MTS homogeneous decomposition [28]. Sticking coefficients of these species are of about the same order of magnitude, which gives a deposit chemical composition close to stoichiometry.

In this low pressure sub-domain, surface is not saturated with reactive species. Their diffusion towards stable growth sites is easy, as evidenced by the sub-micro-crystalline structure of the deposits.

In this study, the silicon carbide hexagonal structure has been observed in deposits prepared at low temperatures ($T < 1000^\circ\text{C}$). In general, SiC hexagonal modifications are obtained when CVD process is performed at high temperatures ($T > 1800^\circ\text{C}$) [15], because it is the structure thermodynamically stable in the high temperature range [31]. However, in a few CVD experiments performed at $1150\text{-}1600^\circ\text{C}$, Chin et al. [10] observed β -SiC phase together with disordered hexagonal SiC phase. They gave no explanation for the obtained structure but compared it to "turbostratic" SiC, which would be made of hexagonal SiC layers followed by cubic SiC layers. Besides, Schamm et al. showed that SiC deposits, prepared by CVI, exhibit the structure of one-dimensionally-disordered polytypes [5]. Those deposits have been obtained from MTS/ H_2 precursors under low temperature and low pressure conditions.

As long as the chemical system is far from thermodynamic equilibrium, the presence of SiC hexagonal structure in low temperature

elaborated deposits, is not contradictory. A dynamic model, developed by Vignoles [32,33] can best explain these results. The deposit growth is controlled by the surface characteristics. On the surface, atomic environment is locally different, which creates energy differences and determines the new Si-C bi-layer orientation. It is shown that the cubic orientation and the hexagonal orientation energies are very close. For similar processing conditions, uncontrolled parameters (such as a slight disturbance in the parameters control, surface state or gas purity) can disturb the regular growth of the cubic structure by hexagonal structure layers.

- CRR₂/high-pressure sub-domain ($P > 10$ kPa)

In this sub-domain, a kinetic study [27] established that the growth rate depends on MTS partial pressure and the MTS homogeneous decomposition is not rate-limiting. Surface reactions (e.g. Si-Cl bond breaking) control the kinetics.

The surface is not saturated with reactive species for the growth rate is a function of reactive species amount. Therefore, the surface diffusion of reactive intermediates is not enough inhibited to account for the nanocrystallized structure and the smooth surface morphology of the deposits. These features, which are characteristics of a nucleation regime, should rather be related to the silicon excess of the deposits. In fact, **free silicon would act as a growth inhibitor.**

The deposit silicon excess has also been evidenced, at relatively high pressures, by Sotirchos and Papasouliotis, who modelled the kinetics of SiC deposition from MTS [29]. They correlated this silicon excess to a change of the carbon precursor, as total pressure is raised. At high pressures, the main carbon precursor species should be CH₄, whereas at low pressures, it rather should be

C_2H_2 or C_2H_4 . Carbon deposition from methane is unfavoured. CH_4 is little reactive for it is a saturated species : CH_4 sticking coefficient is low with respect to those of C_2H_2 or C_2H_4 , which are unsaturated species. However, up to now, C_2H_2 and C_2H_4 have not been experimentally evidenced by in-situ gas phase analysis.

The kinetic study performed on MTS homogeneous decomposition [28] showed that, as total pressure increases :

- the extent of MTS decomposition into CH_3^\bullet and $SiCl_3^\bullet$ increases,

- $SiCl_4$, CH_4 and HCl formation rates increase,

because the following reactions are becoming more rapid.



The total pressure increase has several consequences on the gas phase composition :

- the main carbon precursor, which is likely the methyl radical CH_3^\bullet (because it is produced during the first step of MTS homogeneous decomposition and it is very reactive towards the surface), is consumed by reaction (R1).

- on the contrary, $SiCl_3^\bullet$ consumption by reactions (R2) and (R3) does not deplete the gas phase in reactive silicon precursor because both reactions produce dichlorosilylene $SiCl_2$. This unsaturated species can be easily adsorbed on the surface (especially on hollow bridge sites of steps) [27], and therefore participates into the deposition process.

As the gas phase contains more silicon reactive species (SiCl_3^\bullet and SiCl_2) than carbon ones (CH_3^\bullet), the surface coverage extent with silicon precursors is more important than the surface coverage extent with carbon precursors.

An α increase, by increasing hydrogen partial pressure, produces the same results as a total pressure increase on the previous reactions, which also results in a deposit with a silicon excess.

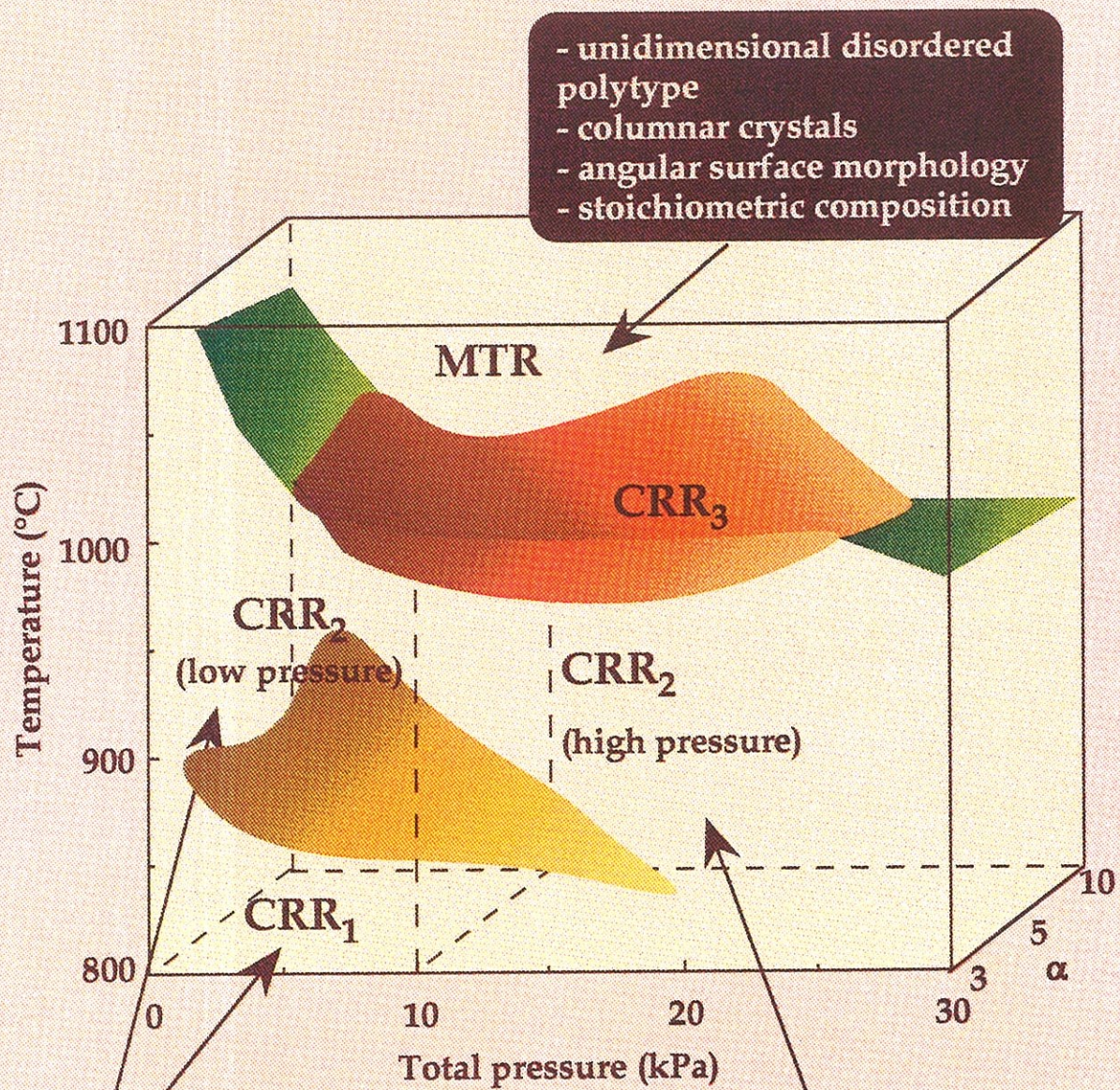
4.2.2. CRR_3 sub-domain

In this sub-domain, deposition kinetics are likely to be limited by **chlorine species adsorption** (e. g. HCl). The crystallite size decrease from CRR_2 /low-pressure sub-domain to CRR_3 sub-domain may be related to the deposit growth inhibition by chlorine adsorption. As a matter of fact, Lespiaux et al. [34] and Oshita and Ishitani [35] showed that **hydrogen chloride, when it is added to the initial gaseous mixture, decreases the deposit crystallization state till amorphization.**

5. CONCLUSION

Figure 15 gives a T-P- α diagram which defines the various experimental domains for the CVD of SiC-based ceramics on the basis of kinetic and physico-chemical data.

In the domain where kinetics is **controlled by mass transfers (MTR domain)**, the deposits present an **angular surface morphology, a sub-micro-crystallized structure with columnar crystals and a stoichiometric chemical composition.** Total pressure and initial gas phase composition have no



- unidimensional disordered polytype
- columnar crystals
- angular surface morphology
- stoichiometric composition

- rough surface morphology
- sub-micro-crystallized structure
- Si/SiC \approx 0.3

- smooth surface morphology
- nanocrystallized structure
- silicon excess ($1 < \text{Si/SiC} < 7$)

Figure 15. P - T - α kinetic control diagram
Correlation with deposits physico-chemical properties

noticeable influence on the deposits physico-chemical characteristics. A temperature increase enhances the deposit **anisotropy in the <111> direction**.

In the RCC_1 and the RCC_2 sub-domains, where kinetics are controlled by chemical reactions, two pressure dependent areas have been evidenced :

- at **low pressures ($P \approx 5$ kPa)**, the deposits **surface morphology is rough**, and their **structure is sub-micro-crystallized**. The deposits chemical composition is close to **stoichiometry**. The roughness and the crystallization state of the deposits are decreased by an increase of α and, with less influence, a decrease of temperature.

- at **high pressure ($P \geq 10$ kPa)**, the deposits have a **smooth surface morphology** and a **nanocrystallized structure**. Their chemical composition presents a **silicon excess**, which increases as total pressure increases. Temperature and α ratio have no influence on the morphology and on the structure of the deposits but on their chemical composition : the silicon excess increases with an increase of T and of α . This silicon excess can be explained on the basis of a gas phase and a surface coverage layer enriched in silicon source species (i. e. $SiCl_3^\bullet$ and $SiCl_2$) and depleted in carbon effective precursor (i. e. CH_3^\bullet).

This study underlines the importance of the deposits silicon excess, which acts as a growth inhibitor, on the morphology and on the nanostructure of the deposits.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the French Ministry of Defence (DRET) and by SEP through a grant given to F. L. The authors are indebted to

Mitsui Mining and Shipbuilding for the supply of SiC substrates and to M. Alrivie for her help in EPMA analyses.

REFERENCES

- [1] J. SCHLICHTING, "Chemical vapour deposition of silicon carbide", *Powder Metall. Int.*, 12(3) (1980) 141-147.
- [2] J. SCHLICHTING, "Chemical vapour deposition of silicon carbide", *Powder Metall. Int.*, 12(4) (1980) 196-200.
- [3] D. LESPIAUX, F. LANGLAIS, R. NASLAIN, S. SCHAMM and J. SEVELY, "Correlations between gas phase supersaturation, nucleation process and physico-chemical characteristics of silicon carbide deposited from Si-C-H-Cl on silica substrates" submitted to *J. of Mater. Science*.
- [4] C. PREBENDE, "Mécanismes physico-chimiques mis en jeu dans le processus CVD d'élaboration de céramiques à base de carbure de silicium en réacteur à parois chaudes", PhD thesis N°347, Bordeaux, 1989.
- [5] S. SCHAMM, A. MAZEL, D. DORIGNAC and J. SEVELY, "HREM identification of one-dimensionally-disordered polytypes in the silicon carbide (CVI) matrix of silicon carbide / silicon carbide composites", *Microscopy, Microanalysis, Microstructure*, 2(1) (1991).
- [6] W. F. KNIPPENBERG, G. VERSPUI and A. W. C. VON KEMENADE, "Growth mechanisms of silicon carbide in vapour deposition", *Proc. 3rd Int. Conf. on Silicon Carbide*, Univ. of South Carolina Press, Columbia, (1974) 92-103.
- [7] T. D. GULDEN, "Deposition and microstructure of vapor-deposited silicon carbide", *J. Am. Ceram. Soc.*, 51 (1968) 424-427.
- [8] R. BRUTCH, "Chemical vapor deposition of silicon carbide and its applications", *Thin Solid Films*, 126 (1986) 313-318.

- [9] M. G. SO and J. S. CHUN, "Growth and structure of chemical vapor deposited silicon carbide from methyltrichlorosilane and hydrogen in the temperature range of 1100 to 1400°C", *J. Vac. Sci. Technol.*, A6(1) (1988) 5-8.
- [10] J. CHIN, P. K. GANTZEL and R. G. HUDSON, "The structure of chemical vapor deposited silicon carbide", *Thin Solid Films*, 40 (1977) 57-72.
- [11] J. I. FEDERER, "Parametric study of silicon carbide coatings deposited in a fluidized bed", *Thin Solids Films*, 40 (1977) 89-96.
- [12] K. MINATO and K. FUKUDA, "Structure of chemically vapour deposited silicon carbide for coated fuel particles", *J. Mater. Sci.*, 23 (1988) 699-706.
- [13] B. J. CHOI and D. R. KIM, "Growth of silicon carbide by chemical vapour deposition" *J. Mater. Sci. Lett.*, 10 (1991) 860-862.
- [14] A. FIGUERAS, R. RODRIGUEZ-CLEMENTE, S. GARELIK, J. SANTISO, B. ARMAS, C. COMBESURE, A. MAZEL, Y. KIHN and J. SEVELY, "Influence of H₂ partial pressure on the morphology and crystallization of SiC layers obtained by LPCVD using tetramethylsilane", *J. de Phys. IV*, colloque C2, suppl. au *J. de Phys. II*, 1 (1991) 225-232.
- [15] *Silicon Carbide Ceramics*, Vol. 1, S. SOMIYA and Y. INOMATA eds., Elsevier Applied Science, 1991.
- [16] A. A. VERMA and P. KRISHNA, "Polymorphism and polytypism in crystals", Wiley, New York, 1966.
- [17] G. R. FISHER and P. BARNES, "Towards a unified view of silicon carbide polytypism", *Phil. Mag. B*, 61(2) (1990) 217-236.
- [18] S. MOTOJIMA and M. HASEGAWA, "Chemical vapor deposition of SiC layers from a gas mixture of CH₃SiCl₃+H₂+Ar", *Thin Solid Films*, 186 (1990) L39-45.
- [19] C. MALLET, "Sur l'obtention de codépôts pyrocarbone-SiC par CVD. Application à la céramisation de composites C-C pour prothèses osseuses", PhD Thesis N°1811, Bordeaux, 1982.

- [20] F. KOBAYASHI, K. IKAWA and K. IWAMOTO, "Formation of carbon-excess SiC from pyrolysis of CH_3SiCl_3 ", *J. of Crystal Growth*, 28 (1975) 395-396.
- [21] A. I. KINGON, L. J. LUTZ, P. LIAW and R. F. DAVIS, "Thermodynamic calculations for the chemical vapor deposition of silicon carbide", *J. Am. Ceram. Soc.*, 66(8) (1983) 558-566.
- [22] G. S. FISHMAN and W. T. PETUSKEY, "Thermodynamic analysis and kinetic implications of chemical vapor deposition of SiC from Si-C-Cl-H gas systems", *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 (4) (1985) 185-190.
- [23] F. LANGLAIS, C. PREBENDE and J. P. COUDERC, "Physical and chemical kinetic processes in the CVD of silicon from $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$ gaseous mixtures in a vertical cylindrical hot-wall reactor", *J. of Crystal Growth*, 113 (1991) 606-632.
- [24] W. KERN and D. A. PUOTINEN, "Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology", *RCA Review*, June 1970, 187-206.
- [25] H. P. KLUG and L. E. ALEXANDER, "X-Ray Diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials", second edition, John Wiley & Sons eds., 1974.
- [26] M. HORSTMAN and G. MEYER, "Mesure des intensités de la diffraction élastique des électrons par des couches d'aluminium polycristallines", *Acta Crystallographica*, 15(3) (1962) 271-281.
- [27] F. LOUMAGNE, F. LANGLAIS and R. NASLAIN, "Kinetics of SiC-based ceramics from $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$ gas precursor", to be published.
- [28] F. LOUMAGNE, F. LANGLAIS, N. DORVAL, M. LEFEBVRE and M. PEALAT, "Kinetics of the homogeneous decomposition of CH_3SiCl_3 in H_2 under reduced pressure", to be published.

- [29] S. V. SOTIRCHOS and G. D. PAPASOULIOTIS, "Kinetic modelling of the deposition of SiC from methyltrichlorosilane" *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 250 (1992) 35-40.
- [30] T. M. BESMANN and M. L. JOHNSON, "Kinetics of the low pressure chemical vapor deposition of silicon carbide" *Proc. Third Intl. Symp. Ceramic Materials and Components for Engines, Las Vegas NE, 1988*. Ed. by V. J. TENNERY. Amer. CERAM. Soc. Westerville, OH, (1989) 443-456.
- [31] R. W. OLESINSKI and G. J. ABBASCHIAN, "The C-Si (carbon-silicon) system", *Bull. of Alloy Phase Diagrams*, 5(5) (1984) 486-489.
- [32] G. L. VIGNOLES, "Atomic relaxation and dynamical generation of ordered and disordered chemical vapor infiltration (CVI) SiC polytypes", *J. of Crystal Growth*, 118 (1992), 430-438.
- [33] G. L. VIGNOLES, "Iterations of the sawtooth map as a dynamical model for CVD/CVI SiC polytypes growth", *Intl. J. of Bifurcation and Chaos*, accepted.
- [34] D. LESPIAUX, F. LANGLAIS, R. NASLAIN, S. SCHAMM and J. SEVELY, "Chlorine and oxygen inhibition effects in the deposition of SiC-based ceramics from Si-C-H-Cl system. Correlations with the nature of the deposits", submitted to *J. of Crystal Growth*.
- [35] Y. OSHITA and A. ISHITANI, "Low-temperature and selective growth of β -SiC using the $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2/\text{HCl}$ gas system", *J. Appl. Phys.*, 66(9) (1989) 4535-4537.

Synthèse et Conclusion Générale

SYNTHESE ET CONCLUSION GENERALE

Le développement de l'utilisation des composites à matrice céramique SiC/SiC, notamment dans les secteurs aéronautique et spatial, nécessite des matériaux toujours plus fiables et plus performants.

L'amélioration et le contrôle de la qualité des composites à matrice céramique de type SiC/SiC passent par la maîtrise des processus qui déterminent l'infiltration chimique en phase vapeur. La complexité de la modélisation des procédés CVD/ICVI est liée au nombre d'étapes physiques (transferts de masse par convection et diffusion) et chimiques (réactions en phase homogène et en phase hétérogène) mises en jeu.

A l'heure actuelle, les codes de calcul de mécanique des fluides permettent de décrire correctement les transferts de quantité de mouvement, de chaleur et de masse dans un réacteur CVD/ICVI. Par contre (i) la difficulté de décrire, à l'aide d'un modèle mathématique, un réseau complexe de fibres et la diffusion d'espèces chimiques au sein de ce réseau, mais surtout (ii) le manque de données cinétiques fiables sur les réactions en phase homogène et en phase hétérogène, limitent la modélisation du procédé ICVI. C'est ce dernier point qui a motivé la présente étude, étude qui s'inscrit dans le cadre de travaux plus généraux menés sur la modélisation du procédé ICVI au Laboratoire des Composites Thermostructuraux, en collaboration avec la Société Européenne de Propulsion.

Ce travail a permis d'aborder l'étude des mécanismes de dépôt sous trois aspects différents afin d'en avoir ainsi une vue plus générale :

1. la décomposition en phase homogène du précurseur organosilicié (méthyltrichlorosilane CH_3SiCl_3), qui conduit aux espèces réactives intermédiaires;
2. les réactions en phase hétérogène, à la surface du solide, des espèces réactives produites dans l'étape précédente;
3. la détermination de la structure et de la composition du solide déposé.

Les conditions expérimentales, utilisées tout au long de cette étude, sont caractéristiques des conditions favorables à l'infiltration, à savoir faible température ($800 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 1100$) et pression réduite : $1 \leq P(\text{kPa}) \leq 30$. Le précurseur CH_3SiCl_3 (MTS) était dilué par de l'hydrogène de telle sorte que le rapport de dilution $\alpha = P_{\text{H}_2}^0 / P_{\text{MTS}}^0$ soit compris entre 1 et 30.

Le réacteur utilisé dans cette étude est un réacteur modèle de laboratoire, dont les caractéristiques principales sont les suivantes :

- tubulaire cylindrique (l'écoulement de la phase gazeuse est de type laminaire),
- à parois chaudes (une large zone isotherme évite la convection naturelle des gaz)
- vertical (l'échantillon peut être suspendu à une microbalance afin de suivre in-situ la prise de masse en fonction du temps).

Dans une **première partie**, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux **réactions en phase homogène**, qui ont lieu au sein de la zone chaude. Ces réactions sont d'importance dans la mesure où elles conditionnent la nature et la quantité des **espèces intermédiaires réactives**, précurseurs effectifs de SiC. Jusqu'à présent cette étape était souvent négligée, comme le montre le peu d'études théoriques ou expérimentales qui y sont consacrées. En

effet, le calcul thermodynamique de l'équilibre homogène montre que le MTS est totalement dissocié, dès 800°C, pour conduire principalement à SiCl_2 et C_2H_2 à basse pression et à SiCl_2 et CH_4 à pression plus élevée. Or, dans les conditions de pression et de température qui nous intéressent, le système est loin de l'équilibre thermodynamique et la cinétique des réactions contrôle la composition de la phase gazeuse.

L'étude de la cinétique de décomposition de MTS a été menée par l'analyse de la phase gazeuse : Spectrométrie de Masse (MS) et Diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente (DRASC). Il a été montré que la **décomposition de MTS** est un **processus unimoléculaire**, qui procède par la collision de deux molécules de MTS et dont la cinétique dépend de la pression totale. Ainsi, à basse pression ($P \leq 3\text{kPa}$), la vitesse de décomposition de MTS est d'ordre 2 par rapport au MTS. Elle devient d'ordre 1 par rapport au MTS, à pression plus élevée ($P = 10\text{kPa}$). Dans les deux cas, l'énergie d'activation est de 345 kJ/mol. Un mécanisme réactionnel a pu être établi à partir de ces résultats : la décomposition de MTS se fait par la rupture de la liaison Si-C, ce qui conduit à la formation des radicaux CH_3^\bullet et SiCl_3^\bullet . Ces radicaux réagissent à leur tour pour conduire principalement à CH_4 , SiCl_2 et SiCl_4 . Par conséquent, les **précurseurs effectifs de SiC** sont supposés être CH_3^\bullet , SiCl_3^\bullet et SiCl_2 , espèces **insaturées et réactives**.

La suite logique de cette étude était d'étudier les phénomènes qui conduisent, à partir des précurseurs précédemment déterminés, au dépôt de SiC. C'est ce qui a été fait dans la **deuxième partie** de ce travail, qui porte donc sur la **cinétique hétérogène de dépôt de SiC**.

Dans le procédé CVD/ICVI, la cinétique de dépôt peut être contrôlée soit par les transferts de masse (régime de transfert de masse RTM), soit par les réactions chimiques (régime de contrôle chimique RCC). Dans un premier temps, il s'est donc agi de déterminer, pour des compositions précises de la phase gazeuse, les conditions de pression et de température où le système est soit en RTM soit en RCC. Les diagrammes pression - température de contrôle cinétique ont été établis à partir des mesures de la vitesse de dépôt en fonction des paramètres température, pression totale et débit total, pour $3 \leq \alpha \leq 10$. La transition entre le domaine RCC et le domaine RTM est induite par une augmentation de la température et, dans une moindre mesure, de la pression.

Le domaine RCC est composé de trois sous-domaines, qui correspondent à différents mécanismes:

- le sous-domaine RCC_1 , basse température ($T=825^\circ C$) et basse pression ($P \leq 10 kPa$), est caractérisé par une énergie d'activation très élevée ($E_a > 500 kJ/mol$). Dans ces conditions, la décomposition de MTS est très peu avancée, à peine quelques %. D'autre part, l'activation thermique de la réaction hétérogène est faible. Par conséquent, la cinétique est limitée non seulement par l'apport en précurseurs réactifs de SiC, mais aussi par la réaction de ces mêmes précurseurs à la surface.

- le sous-domaine RCC_2 , température moyenne ($T=925^\circ C$) et large gamme de pression (1-30kPa), est caractérisé par une énergie d'activation de 190 kJ/mol. Ici, la décomposition de MTS est suffisamment avancée pour que l'apport en précurseurs ne limite plus la cinétique de dépôt. Par contre, l'activation thermique est encore insuffisante et les réactions hétérogènes contrôlent la vitesse du dépôt.

- le sous-domaine RCC_3 , limité en température (950-1025°C) et en pression (5-15kPa), est caractérisé par une diminution de la vitesse de dépôt

lorsque la température ou la pression augmentent. Ce phénomène serait lié à une **inhibition du processus de croissance par HCl**.

Dans les sous-domaines où le processus de dépôt est activé thermiquement (sous-domaines RCC₁ et RCC₂), l'influence, sur la vitesse de dépôt, de la pression partielle des réactifs (MTS, H₂) et des produits de réaction (CH₄ et HCl) a été étudiée:

- dans le sous domaine RCC₁, la cinétique de dépôt est fortement dépendante de la pression partielle de MTS, avec un ordre réactionnel apparent égal à +2. La pression partielle d'hydrogène n'a pas d'influence notable sur la vitesse de dépôt : l'ordre réactionnel apparent est nul. HCl a un net effet inhibiteur dans la mesure où l'ajout de HCl tel que $\delta = P_{\text{HCl}}^0 / P_{\text{MTS}}^0 \geq 0.05$ diminue d'un facteur 10 la vitesse de dépôt. Cependant, pour $\delta \geq 0.05$, il y a un effet de saturation (l'ordre réactionnel apparent par rapport à HCl est nul).

- le comportement cinétique du sous-domaine RCC₂ dépend de la pression totale. A basse pression ($P \approx 5 \text{ kPa}$), la vitesse de dépôt est indépendante des pressions partielles de MTS et d'hydrogène. A pression plus élevée ($P \geq 10 \text{ kPa}$), l'ordre réactionnel apparent par rapport à l'hydrogène reste égal à 0, alors que l'ordre réactionnel apparent par rapport à MTS devient égal à +1. L'influence de P_{HCl} sur la vitesse de dépôt dépend du rapport δ . Ainsi, pour de faibles valeurs de δ ($\leq 10^{-1}$), la vitesse de dépôt est indépendante de P_{HCl} . Pour $10^{-1} < \delta \leq 0.35$, P_{HCl} a un fort effet inhibiteur, avec un ordre réactionnel apparent de -2.5. Pour $\delta \geq 0.35$, il y a saturation de la vitesse et l'effet inhibiteur diminue.

- quel que soit le sous-domaine considéré, P_{CH_4} n'a pas d'influence sur la vitesse de dépôt.

Afin de mieux comprendre les mécanismes qui conduisent au solide, une **caractérisation physico-chimique des dépôts** s'est avérée nécessaire, ce

qui constitue la **troisième partie** de ce travail. Des dépôts, représentatifs de chacun des domaines et sous-domaines du diagramme pression-température de contrôle cinétique, ont été caractérisés sur le plan de la morphologie, de la structure, de la nanostructure et de la composition chimique, par différentes techniques : microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET), diffraction des Rayons X (DRX), spectroscopie d'électrons à pertes d'énergie (EELS) et microanalyse X (EPMA).

Dans le domaine où la cinétique est contrôlée par les transferts de masse (domaine RTM), les dépôts ont une morphologie de surface angulaire à très rugueuse. La structure est sub-micro-cristallisée et présente un effet de texture de fibre marqué dans la direction $\langle 111 \rangle$. En effet, les cristaux, dont la structure est celle d'un polytype de désordre unidimensionnel, sont colonnaires et leur croissance s'est préférentiellement effectuée dans la direction $\langle 111 \rangle$, perpendiculairement à la surface du substrat. Les dépôts sont stœchiométriques. La pression totale et α n'ont pas d'influence notable sur les caractéristiques physico-chimiques des dépôts. Par contre, une augmentation de la température accentue l'anisotropie du dépôt dans la direction $\langle 111 \rangle$.

Dans les sous-domaines RCC_1 et RCC_2 , où la vitesse de dépôt est activée thermiquement, les caractéristiques physico-chimiques des dépôts dépendent de la pression totale :

- à basse pression ($P \approx 5$ kPa), la morphologie des dépôts est rugueuse. Tout comme pour le domaine RTM, leur structure est sub-micro-cristallisée et ils présentent un effet de texture de fibre dans la direction $\langle 111 \rangle$. Toutefois, ces caractéristiques sont moins marquées que dans le domaine RTM, la croissance est notamment moins régulière. Les dépôts sont principalement constitués de SiC- β , associé, dans certains cas, à du SiC hexagonal. La composition chimique des dépôts est très proche de la stœchiométrie. La rugosité et l'état de

crystallisation diminuent lorsque α augmente ou, dans une moindre mesure, lorsque la température diminue.

- à plus haute pression ($P \geq 10$ kPa), les dépôts présentent une morphologie lisse et une structure nanocristallisée, sans organisation nette. Ces deux caractéristiques semblent insensibles à toute variation des paramètres pression totale, température et α . L'analyse de la composition chimique a mis en évidence un excès de silicium libre (Si/SiC varie de 1,5 à 7 suivant les conditions). Cet excès augmente quand la pression totale, la température ou α augmentent. La structure nanocristallisée du dépôt est à relier à l'excès de silicium, qui agirait comme un inhibiteur de la croissance de cristaux de SiC.

Les caractéristiques physico-chimiques des dépôts du sous-domaine RCC₃ sont à rapprocher de celles du sous domaine RCC₂/basse pression : morphologie rugueuse et dépôt sub-micro-cristallisé. Cependant, pour les mêmes valeurs des paramètres d'élaboration α et P , la taille apparente des cristaux diminue lorsque l'on passe d'un dépôt du sous domaine RCC₂/basse pression au sous-domaine RCC₃. Ce phénomène pourrait être dû à une inhibition de la croissance par HCl.

Dans les sous-domaines RCC₁ et RCC₂/basse pression, un mécanisme de réaction hétérogène, basé sur le **modèle de Langmuir-Hinshelwood**, a été établi en s'appuyant sur les résultats (i) de l'étude cinétique de la décomposition en phase homogène de MTS et (ii) de la caractérisation physico-chimique des dépôts. Il permet de rendre compte des ordres apparents de réaction, déterminés expérimentalement.

La surface considérée est une face (111) de SiC- β , constituée d'atomes de silicium qui ont une liaison pendante perpendiculaire à la surface. Au cours de la croissance, cette surface comporte des gradins ou marches dont les atomes

de bord sont des atomes de carbone. Ces atomes présentent une ou deux liaisons pendantes latérales qui permettent à la croissance de progresser. Sur les sites silicium des terrasses, viennent s'adsorber préférentiellement des radicaux CH_3^\bullet , car ils sont :

- de symétrie tétraédrique, respectant ainsi la géométrie du solide,
- produits dès la première étape de la décomposition de MTS.

Sur les sites carbone des gradins viennent s'adsorber les radicaux SiCl_3^\bullet , pour les mêmes raisons évoquées précédemment dans le cas de CH_3^\bullet . Les sites carbone sont occupés par SiCl_3^\bullet et Cl^\bullet , alors que les sites silicium sont occupés par CH_3^\bullet et H^\bullet .

L'étape limitante du dépôt serait alors la réaction entre les espèces chimisorbées SiCl_3^* et CH_3^* , i.e. l'élimination de HCl par rupture concertée des liaisons Si-Cl et C-H.

L'effet inhibiteur de HCl est dû à la compétition entre le chlore et l'hydrogène atomiques d'une part et les espèces siliciées et carbonées d'autre part, pour s'adsorber sur les mêmes sites.

Dans le sous-domaine RCC_2 /haute pression, les dépôts sont nanocristallisés et désorganisés. Ils présentent, par conséquent, un grand nombre de marches, qui forment autant de sites favorables à l'adsorption de SiCl_2 . La réduction de SiCl_2 en silicium se fait par l'hydrogène moléculaire, suivant un mécanisme de Langmuir-Rideal. De plus, de par un temps de séjour des gaz dans la zone chaude plus important, l'avancement de la décomposition de MTS consomme les radicaux SiCl_3^\bullet et CH_3^\bullet pour donner respectivement $\text{SiCl}_2/\text{SiCl}_4$ et CH_4 . L'excès en silicium du dépôt peut donc s'expliquer par le

fait que la phase gazeuse et la couche chimisorbée sont enrichies en précurseur du silicium (SiCl_2) et appauvries en précurseur du carbone (CH_3^\bullet).

Cette étude a permis d'approfondir le processus de dépôt chimique en phase vapeur du carbure de silicium, à partir du mélange gazeux $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$ et pour des conditions précises de température (800-1100°C), de pression totale (1-20kPa) et de composition initiale de la phase gazeuse ($1 \leq \alpha = P_{\text{H}_2}^0 / P_{\text{CH}_3\text{SiCl}_3}^0 \leq 10$). Par rapport aux études précédemment menées sur la CVD de SiC, elle présente l'originalité d'avoir cherché à corréler les réactions en phase homogène (décomposition du précurseur), les réactions en phase hétérogène (réaction à la surface des produits de décomposition du précurseurs) et les caractéristiques physico-chimiques des dépôts obtenus.

Ces travaux ont mis en évidence la complexité du système chimique Si-C-H-Cl, dans la mesure où de faibles variations des paramètres d'élaboration induisent de nettes différences de comportement:

- dépôts stœchiométriques et codépôts Si+SiC,
- structures sub-micro-cristallisées et nanocristallisées,
- singularités dans les courbes d'Arrhénius et dans les cinétiques en fonction de la pression totale,
- trois sous-domaines de contrôle cinétique par les réactions chimiques,
- ordres apparents par rapport aux réactifs initiaux (CH_3SiCl_3 et H_2) négatifs, nuls ou positifs.

La généralisation ou l'extrapolation de ces résultats, à des domaines de paramètres non explorés, doit donc être envisagée avec beaucoup de prudence.

L'analyse de la phase gazeuse par spectroscopie laser n'a pas apporté tous les résultats escomptés, car ont surgi des difficultés techniques imprévues.

En effet, cette méthode n'avait pas été appliquée dans un réacteur CVD à parois chaudes, jusqu'à cette étude. Ces problèmes sont aujourd'hui résolus, et il serait donc très intéressant de compléter ces analyses in-situ (poursuite de la collaboration avec l'ONERA) en mesurant d'autres espèces et en particulier des radicaux et SiCl_2 . En effet, ce n'est que par une connaissance précise de la composition de la phase gazeuse au voisinage du substrat qu'il sera possible d'approfondir les mécanismes de dépôt de SiC, et notamment ceux proposés dans cette étude.

Le modèle cinétique établi dans cette étude sera introduit dans un code de calcul où la modélisation des transferts de masse et de quantité de mouvement sera couplée aux réactions chimiques, dans le cadre du réacteur modèle de laboratoire. Les épaisseurs de dépôt calculées seront confrontées aux épaisseurs de dépôts obtenues expérimentalement pour les mêmes conditions, ce qui permettra également de valider (ou d'infirmer) les lois cinétiques et les mécanismes réactionnels proposés. Ces lois cinétiques pourront, une fois validées, être introduites dans des modélisations plus complexes, notamment du procédé ICVI d'élaboration des composites à matrice céramique.

Annexe

*MESURES IN-SITU DE LA TEMPERATURE
PAR DIFFUSION
RAMAN ANTI-STOKES COHERENTE*

ANNEXE

MESURES IN-SITU DE LA TEMPERATURE PAR DIFFUSION RAMAN ANTI-STOKES COHERENTE (DRASC)

1. PRINCIPE DE LA MESURE

La température absolue est déduite de la forme des spectres DRASC de l'hydrogène avec une précision de 1 à 2% de la température calculée [1, 2].

L'axe du volume de mesure (cylindre de longueur 2 cm et diamètre 0,2 mm) est confondu avec l'axe du réacteur. Toutes les mesures ont été effectuées sans échantillon (i.e. sans substrat). En effet, le système étant à parois chaudes la surface du substrat est négligeable par rapport à celle du tube. De plus, le rendement de production du solide par les réactions hétérogènes est faible.

2. RESULTATS ET DISCUSSION

2.1. Mesures en l'absence de réactions chimiques

La figure 1 présente l'influence du débit total d'hydrogène sur le **profil axial** en température. La pression est de 1 kPa et la consigne en température est fixée à 950°C (1223 K). Aux incertitudes de mesure près, le débit total d'hydrogène n'a pas d'influence sur la température à l'intérieur du suscepteur. On note d'ailleurs une bonne homogénéité du profil ($\Delta T < 10$ K) sur 3 cm. Ceci s'explique par la très grande diffusivité thermique de l'hydrogène.

Pour $-10 < Z(\text{cm}) < +10$, le profil est pratiquement symétrique par rapport au centre du suscepteur. Le transfert de chaleur se fait donc essentiellement par rayonnement.

2.2. Mesures avec réactions chimiques

La figure 2 présente l'influence de la composition initiale de la phase gazeuse ($\alpha = P_{\text{H}_2}^0 / P_{\text{MTS}}^0$) sur le profil axial en température pour une pression totale de 1 kPa et la consigne en température égale à 950°C.

Pour $\alpha = 5$, le profil est identique à celui obtenu avec de l'hydrogène pur. Le coefficient de diffusivité thermique du mélange est contrôlé par celui de l'hydrogène.

Par contre, lorsque $\alpha = 3$ et surtout $\alpha = 1$, la zone chaude est déplacée de 1 à 2 cm dans le sens du flux. Ceci vient du fait que le MTS a un coefficient de diffusivité thermique faible : la diffusion de la chaleur se fait plus lentement que dans le cas de l'hydrogène seul. De plus, la température maximum du profil semble inférieure à celle obtenue pour $\alpha = 5$ d'environ 20°C. Ceci pourrait être lié là encore à la faible diffusivité du MTS, mais également au caractère endothermique de la réaction de décomposition homogène du MTS [3] :



Ces décalages de zone chaude sont confirmés si l'on compare les profils DRASC avec réaction chimique et les profils obtenus à l'aide d'un thermocouple sous H_2 pur (fig. 3)

La fig. 4 présente l'influence du débit total sur le profil axial en température pour $\alpha = 3$, $P_{\text{tot.}} = 1 \text{ kPa}$ et $T_{\text{consigne}} = 950^\circ\text{C}$. Une influence peut être notée, contrairement au cas d'une phase gazeuse non réactive (H_2 pur).

A de faibles débits ($Q = 50 \text{ sccm}$), le profil est identique à celui obtenu dans le cas de l'hydrogène seul. La vitesse des gaz est suffisamment faible pour que la diffusion de la chaleur soit assurée. Augmenter le débit ne change pas le profil au niveau de la zone isotherme. Il est seulement décalé d'environ 1cm vers l'aval lorsque le débit total passe de 50 à 400sccm.

3. CONCLUSION

L'intérêt de ces résultats est de deux ordres :

- d'une part, ils confirment les profils axiaux en température obtenus au Laboratoire par thermocouple sous un flux d'hydrogène pur,
- d'autre part, ils apportent un complément d'information sur l'influence de la composition de la phase gazeuse sur le profil en température, chose que l'on n'avait approchée que par le calcul jusqu'à présent [4].

Etablir le profil en température sous un flux d'hydrogène pur est une simplification justifiée dans la mesure où (i) l'effet du MTS se fait surtout sentir de part et d'autre du suscepteur et (ii) le substrat est de petite taille.

REFERENCES

- [1] - N. HERLIN, "Mesures in-situ de températures et concentrations sur le système Si-C-H dans un réacteur de dépôt chimique en phase vapeur", Thèse N° 1135, Université de Paris-Sud-Centre d'Orsay, 1989.

- [2] R. LUCKERATH, P. BALK, M. FISHER, D. GRUNDMANN, A. HERTLING et W. RICHTER, "Coherent Anti-Stokes Raman Scattering : a new diagnostic tool for the MOCVD process", *Chemtronics*, 2 (1987) 199-205.
- [3] F. LOUMAGNE, F. LANGLAIS, N. DORVAL, M. LEFEBVRE and M. PEALAT, "Kinetics of the homogeneous decomposition of CH_3SiCl_3 in H_2 under reduced pressure", to be published.
- [4] F. LANGLAIS, C. PREBENDE and J. P. COUDERC, "Physical and chemical kinetic processes in the CVD of silicon from $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$ gaseous mixtures in a vertical cylindrical hot-wall reactor", *J. of Crystal Growth*, 113 (1991) 606-632.

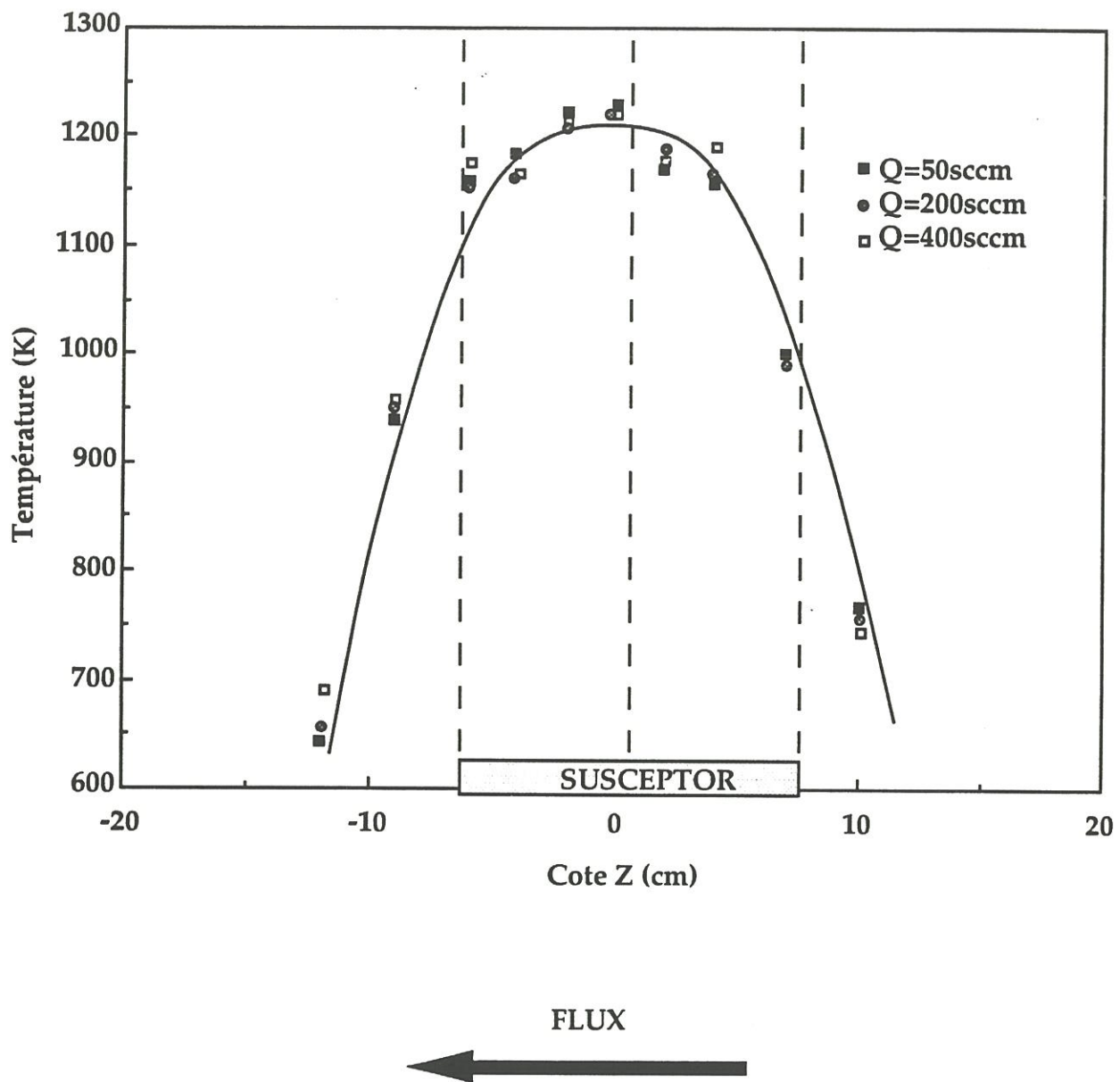


Figure 1. Influence du débit total sur le profil axial de température
 H2 pur, P=1kPa, Tsusceptor=1223K

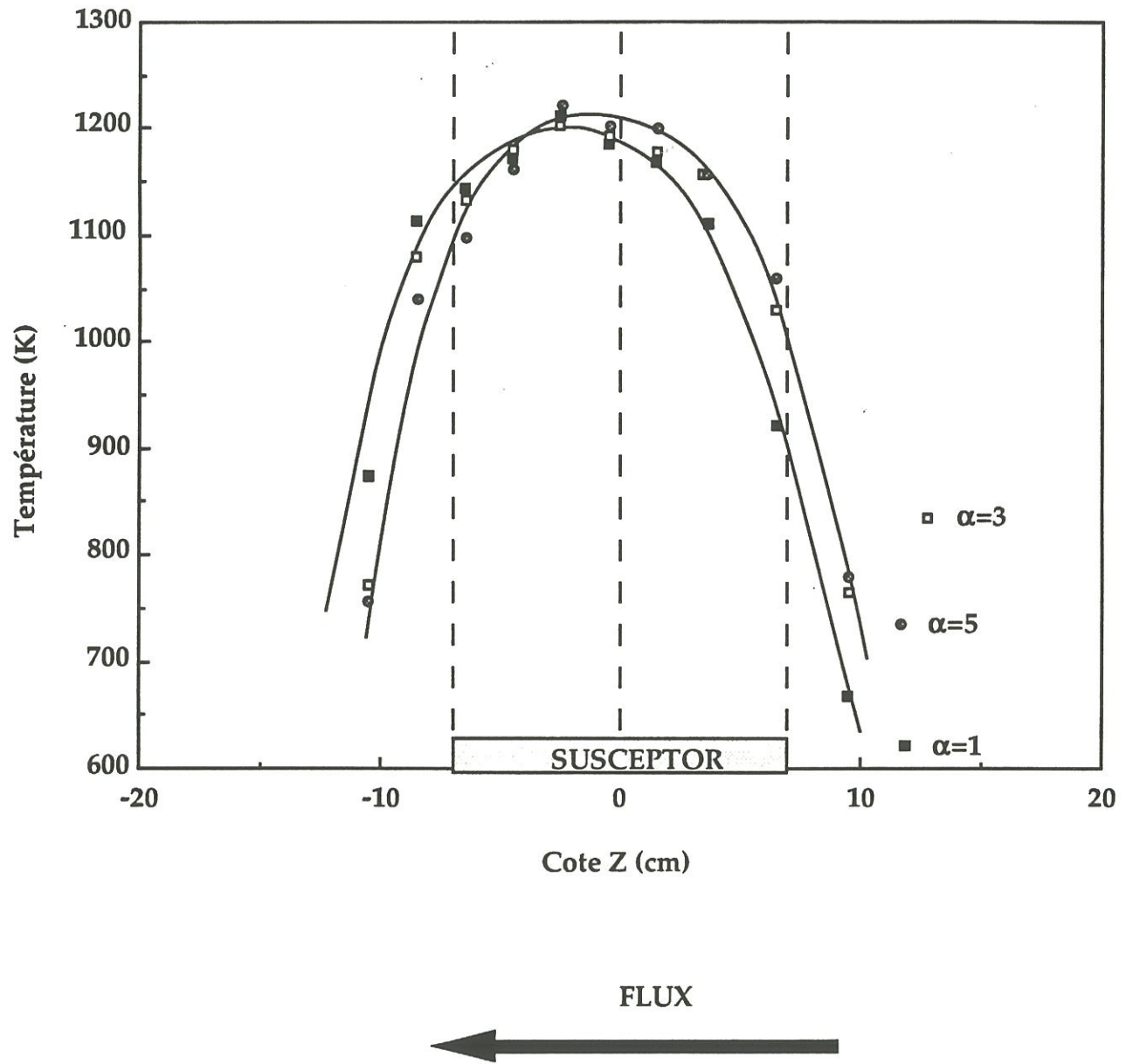


Figure 2. Influence de la composition sur le profil axial en température.
 $P=1\text{kPa}$, $T_{\text{susceptor}}=1223\text{K}$, $Q=200\text{sccm}$

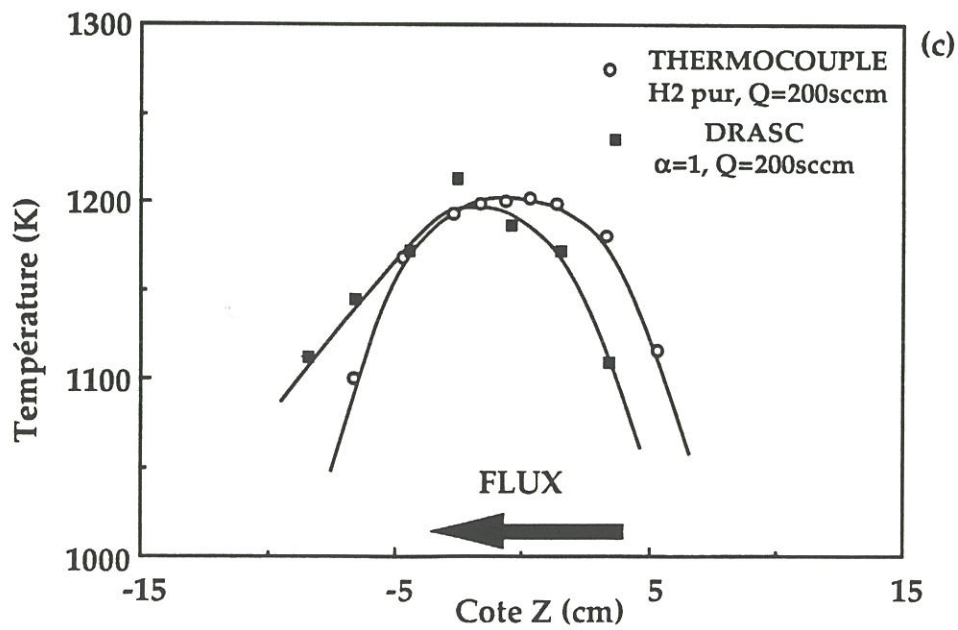
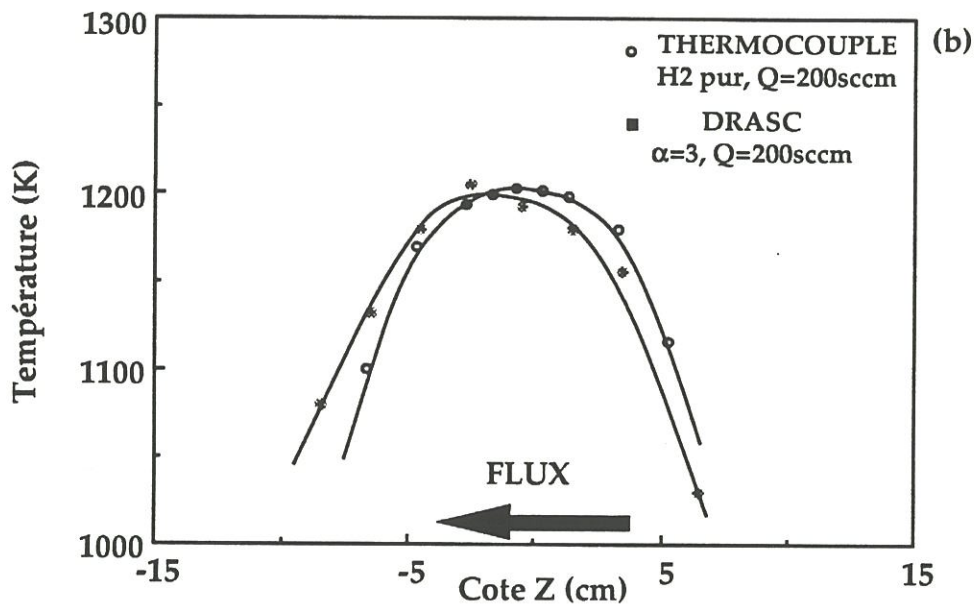
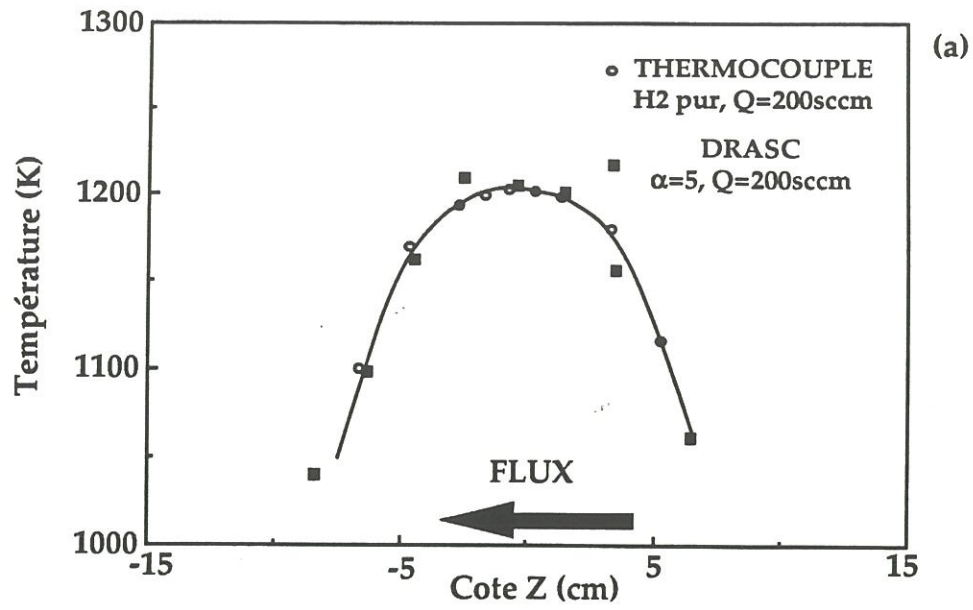


Figure 3. Influence de la composition de la phase gazeuse sur le profil en température. Comparaison DRASC/thermocouple.

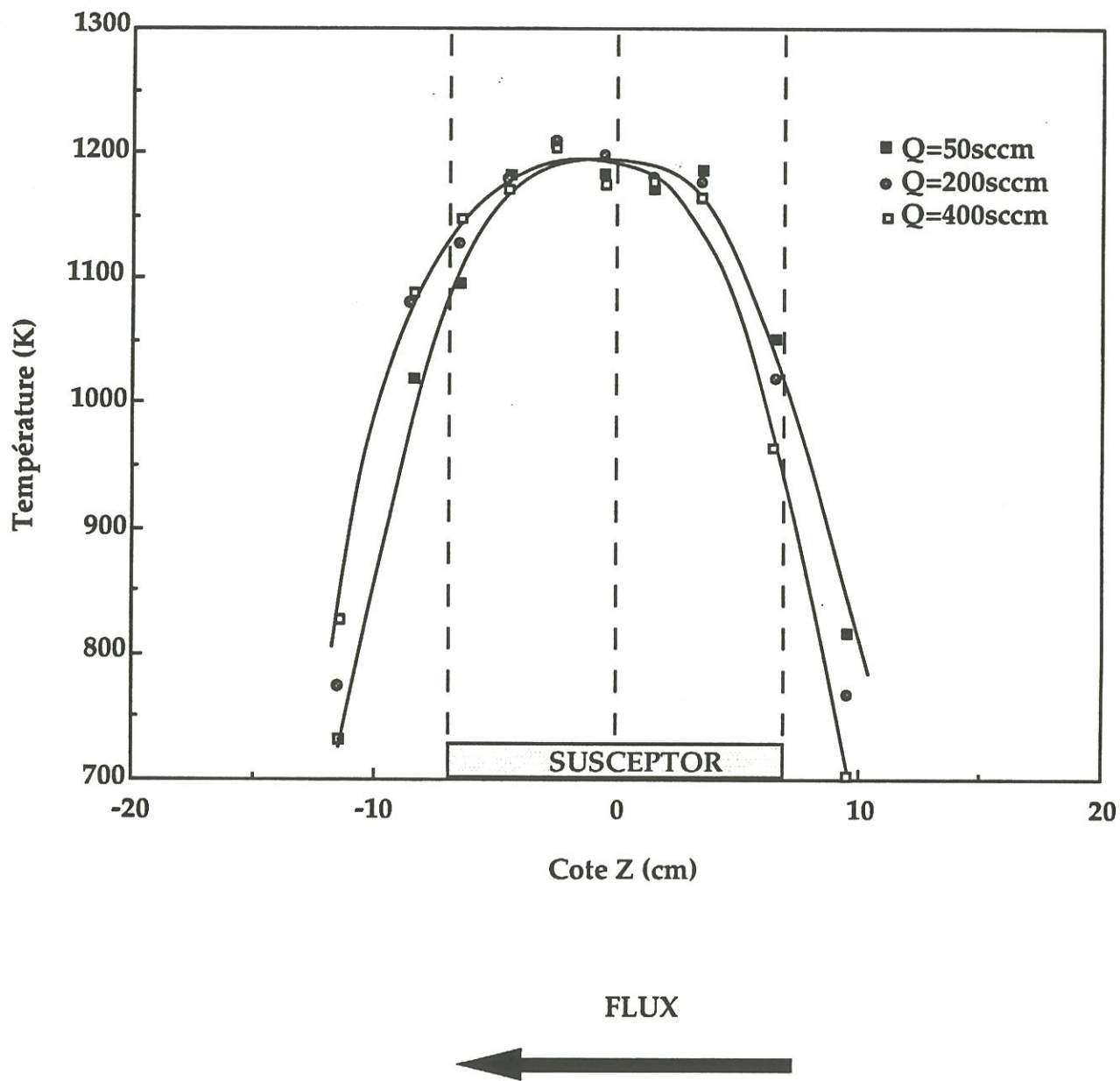


Figure 4. Influence du débit total sur le profil axial en température
 $\alpha=3$, $P=1$ kPa, $T_{\text{susceptor}}=1223$ K

Résumé

Le contrôle des procédés CVD/CVI d'élaboration de SiC passe par une connaissance précise des processus physico-chimiques mis en jeu. L'approche des mécanismes de dépôt de SiC à partir du mélange gazeux de méthyltrichlorosilane (CH_3SiCl_3) et d'hydrogène a été menée par trois voies principales : (1) l'étude cinétique de la décomposition en phase homogène de CH_3SiCl_3 - étape qui contrôle la nature et la quantité des espèces réactives intermédiaires -, (2) l'étude cinétique des réactions de surface conduisant au dépôt et (3) la caractérisation microstructurale du solide déposé. La décomposition de CH_3SiCl_3 est un processus quasi-unimoléculaire qui conduit aux espèces réactives CH_3 , SiCl_3 et SiCl_2 . Les corrélations entre les lois cinétiques expérimentales et les caractéristiques physico-chimiques des dépôts ont permis de proposer un mécanisme réactionnel de surface, basé sur le modèle de Langmuir-Hinshelwood. La formation de SiC passe par l'adsorption des espèces CH_3 et SiCl_3 . L'étape limitante du processus chimique est l'élimination de HCl par rupture concertée des liaisons Si-Cl et C-H.

Mots-clefs

CVD

CARBURE DE SILICIUM

METHYLTRICHLOROSILANE

CINETIQUE

MICROSTRUCTURE

MECANISME REACTIONNEL