doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2010.01.006

温度对化学气相沉积钨组织与表面形貌的影响

马 捷,魏建忠,王从曾,范爱玲

(北京工业大学 材料科学与工程学院 功能材料教育部重点实验室,北京 100124)

摘 要:以WF₆和H₂为原料,采用化学气相沉积法在纯铜基体上沉积出难熔金属钨涂层。分析研究了不同沉积温度 (500 ℃,600 ℃,700 ℃)沉积层显微组织、表面形貌、表面粗糙度及相关机制。试验分析表明:随沉积温度升高,沉 积速率加快,涂层组织柱状晶生长取向趋于杂乱;沉积层表面形貌发生明显改变,表面粗糙度显著增加。杂质颗粒对 沉积组织有显著的影响,造成沉积表面粗糙度显著增加。

关键词: 化学气相沉积; 钨; 组织; 表面形貌

中图分类号: TG174.444 文献标识码: A 文章编号: 1007-9289(2010)01-0030-04

The Effect of Temperature on Microstructure and Surface Topography of Tungsten Prepared via Chemical Vapor Deposition Approach

MA Jie, WEI Jian-zhong, WANG Cong-zeng, FAN Ai-ling

(Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124)

Abstract: Tungsten coating is prepared successfully on pure copper substrate by chemical vapor deposition using the mixture of WF₆ and H₂. The microstructure, surface appearance, surface roughness and correlation mechanism of different deposition temperatures with 500 °C, 600 °C, 700 °C respectively have been analyzed, and the results show that with the increase of deposition temperature, the deposition speed accelerates, the columnar grain microstructure growth tends to disorder, surface appearance undergoes significant changes, and surface roughness also increases on a marked basis. Impurity particles have a significant impact on deposition microstructure, resulting in the marked increase in surface roughness.

Key words: chemical vapor deposition; tungsten; metallographic microstructure; surface topography

0 引 言

难熔金属钨具有高硬度、高弹性模量(390~410 Gpa),具有优异的导电性能、良好的导热性和比 较稳定的化学性能。钨及其制品,以其独特的性能 已广泛应用于宇航、核电、兵器、化工、电子电器、 电光源、电真空、冶金、仪器仪表、耐火纤维及机 械制造等行业^[1-2]。

由于钨熔点高(3410℃),密度高达19.26 g/cm³, 耐磨性好,脆性大,熔炼及加工困难^[3]。目前所用 的钨制品方法多采用粉末冶金的办法。但粉末冶金 所得钨制品组织不致密,易产生针孔。而且粉末冶

收稿日期: 2009-10-30; 修回日期: 2009-11-23 作者简介: 马捷(1963---),男(汉),北京人,教授,博士。 金的办法受到产品尺寸和形状的限制,无法制备薄 壁、复杂形状的钨制品。化学气相沉积(CVD)技 术是制备纯钨制品的重要方法^[4]。20世纪80年代末, 国外已有采用CVD技术制备高致密度、纯度金属钨 制品的研究报告^[5],但在应用方面的研究较少^[6]。 近年来,国内开展了CVD制备钨涂层工艺、组织、 结构及性能方面的研究^[7-8],但是钨制品产业化研究 处于起步阶段。开展化学气相沉积钨涂层组织、表 面形貌及性质等方面的研究,对于沉积制备高质量 钨涂层及异型制品具有非常重大的实用价值。

1 试 验

试验在自制的设备中进行,该设备的组成及工

作原理如图1所示。原料气体为高纯H₂(99.99%) 和高纯WF₆(99.99%)。

试验时,先将反应室中的模具加热到沉积温度,并将WF₆经加热器加热到沸点以上气化后通入 反应室,同时按比例通入H₂进行化学气相沉积,通 过化学反应^[9-11]:

$$WF_6 + 3H_2 \rightarrow W + 6HF \tag{1}$$

在纯铜基体上获得一定厚度钨沉积层。 H_2 、WF₆ 气体流量由针阀及流量计来控制。以热电偶测量和 调控反应室温度。沉积温度范围为400 °C~900 °C。 反 应 气 体 通 入 成 分 比 例 范 围 为 :WF₆(g/min): $H_2(L/min)=1:1~1:4$ 。



图 1 试验设备示意图 Fig.1 Sketch of experiment equipment

2 试验结果及讨论

2.1 化学气相沉积钨层组织与表面形貌

图2所示为在不同沉积温度下((a)500 ℃, (b)600 ℃,(c)700 ℃) CVD法制备获得膜层显微 组织,对应不同沉积温度获得的钨涂层沉积表面 的SEM形貌如图3所示。

从不同沉积温度下获得沉积层显微组织金相 照片可以看出,在较低的沉积温度(500℃),沉 积层的组织呈细小柱状晶,如图2(a)。在此条件沉 积,由于沉积温度较低,化学反应还原生成钨原子 速度慢。还原生成钨原子基本可以通过沿沉积生长 界面扩散排列到沉积层生长界面平衡位置,沉积生 长过程中W原子沿密排晶体原子面生长特征明显, 沉积层表面呈不规则四面体(如图3(a))。当沉积 温度升高到600 ℃,化学反应还原生成钨原子速度 加快。一些沉积生长过程中的偶然快速生长晶粒获 得横向生长空间,进而横向生长使沉积层柱状晶组 织粗化(如图2(b))。在此沉积条件下,温度升高 使还原生成钨原子速度加快的同时,也使得钨原子 沿沉积生长界面扩散速度加快。沉积过程中W原子 沿密排面生长特征最为明显,如图3(b)。当沉积温 度达到700℃时,化学反应还原生成钨原子速度已



图 2 不同沉积温度 CVD 钨显微组织 Fig.2 Microstructures of CVD tungsten at different deposition temperatures



图 3 不同沉积温度 CVD 钨表面 ESEM 形貌 Fig.3 Surface ESEM topography of CVD tungsten at different deposition temperatures

经非常快,沉积生长界面大量还原生成的钨原子开 始重新形核以及进一步生长。这一过程的存在使得 沉积层组织形态发生明显变化。一方面重新形核过 程使得沉积层组织晶粒明显细化,另一方面重新形 核过程使得沉积层组织柱状晶生长方向趋于杂乱

(如图2(c))。此时沉积层生长表面呈胞状凸起, 并可以明显观察到在凸起表面再次形核生长的小 凸起。沉积温度增加到800 ℃,还原生成原子再次 形核过程更加明显,沉积层显微组织已失去柱状晶 生长特征,组织形态杂乱,晶粒大小不均匀。不同 温度获得沉积涂层进行XRD分析结果(图4)显示, 随沉积温度升高,沉积层生长择优取向降低,与沉 积层显微组织变化规律相同。

2.2 沉积层组织对于膜层表面平整度的影响

不同沉积温度下,获得的钨沉积层表面的彩色 3D(三维)形貌如图 5 所示。试验结果表明,伴随 沉积温度提高,沉积表面不平整度增加。沉积温度 从 600 ℃提高到 700 ℃时,沉积表面的不平整度明 显恶化。 表面粗糙度主要取决于沉积层组织与膜层生 长表面形貌。当沉积过程主要以密排原子面界面生 长时,沉积生长界面较为稳定,膜层表面具有最好 的平整度。此时沉积层显微组织呈排列整齐的柱状







晶,如图6所示。温度升高造成还原生成钨原子在 沉积生长界面再次形核及后续生长过程,改变了沉 积生长界面及沉积层沉积显微组织,并导致最终沉 积表面不平整度增加。这一过程从试验结果图7中 可以直观看出。因此,要获得良好的沉积制品表面 光洁平整度,沉积工艺温度应该控制在600℃以下。

2.3 杂质颗粒对沉积层组织及表面形貌的影响

金相检验发现,不同沉积温度、气体配比获得 的钨涂层截面少数区域都发现有微量外来杂质颗 粒,杂质颗粒对CVD钨显微组织及表面形貌有显著 的影响。当沉积基体表面存在杂质颗粒时,由于其



图 6 500 ℃沉积 CVD 钨截面形貌及组织 Fig.6 CVD W microstructure on the section at deposition temperature of 500 ℃

存在杂质颗粒处,沉积层组织柱状晶呈放射 状,如图8(a)、8(b)所示。其最终造成沉积表面产 生明显凸起,如图8(c)。严重影响沉积制品表面 质量和制品组织均匀性。杂质颗粒尺寸越大,影 响越显著。



图 7 700℃沉积 CVD 钨截面形貌(a)及组织(b) Fig.7 CVD W section topography (a) and microstructure (b) at 700℃



图 8 杂质颗粒对沉积层组织和表面光洁平整度的影响 (a) 小杂质颗粒的影响 (b) 大杂质颗粒的影响 (c) 钨管截面形貌 Fig.8 Influence of different impurity grains on surface roughness and microstructure of deposition layers (a) influence of smaller particles (b) influence of bigger particles (c) section topography of W tube

3 结 论

(1) 工艺温度显著影响钨沉积层显微组织及沉 积表面形貌。随沉积温度升高,沉积层显微组织由 初始阶段晶粒粗化进而沉积层柱状晶组织生长方 向趋于杂乱。

(2) 钨管沉积表面形貌与膜层生长方式、膜层 组织密切相关。随沉积温度升高,沉积表面不平整 度明显恶化。为了控制沉积钨制品的表面光洁平整 度, 沉积工艺的温度参数应该控制在600℃以下。

(3) 存在于沉积生长界面的杂质颗粒造成钨制 品显微组织不均匀,并使沉积表面平整度显著恶 化,沉积过程中要严格加以控制。

参考文献:

- [1] 彭志辉, 田容璋. 稀有金属材料加工工艺学 [M]. 中 南大学出版社, 2003.
- [2] 印协世. 钨丝生产原理、工艺及其性能 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998.
- [3] 胡德昌, 胡滨. 航天航空用新材料——难熔金属及其合 金 [J]. 航天工艺, 1996, (3): 34-40.
- [4] 孙红婵, 李树奎, 侯岳翔, 等. CVD-W晶粒取向和晶 界结构的EBSD研究 [J]. 中国体视与图像分析, 2007, 12(4): 286-288.

- [5] 马捷, 张好东, 毕安园, 等. 化学气相沉积法制取异 型钨制品研究 [J]. 兵工学报, 2006, 27(2): 315-319.
- [6] 马捷, 常靖华, 王从曾, 等. 化学气相沉积钨锭工艺 研究 [J]. 中国表面工程, 2007, 20(6): 19-24.
- [7] 刘高建, 杜继红, 李争显, 等. 用化学气相沉积方法 在石墨表面沉积钨涂层的研究.研发与应用,2005, 24(3): 28-29.
- [8] 杜继红, 李争显, 高广荣. 钼基体上化学气相沉积钨 功能涂层的研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(12): 2013-2015.
- [9] 徐庆元. 化学气相沉积过程各参数对沉积速率和薄膜 晶体组织结构的影响 [J]. 理化检验-物理分册, 2001, 37(10): 420-423.
- [10] Wayne L. Gladfelter. Selective metalization by chemical vapor deposition [J]. Chem. Mater., 1993, 5 (10): 1376-1379.
- [11] Nausikaa B H, Van Hoornick, Jan A B et al. Recovery of tungsten from the exhaust of a tungsten chemical vapor deposition [J]. Journal of the Electrochemical Society. 2000, 147(6): 4665-4670.

作者地址:北京工业大学材料学院 Tel: (010) 6739 2171 E-mail: majie@bjut.edu.cn

100124