

CVD 钨沉积层组织控制

马 捷, 张永志, 魏建忠, 蒙丽娟

(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 WF_6 和 H_2 为反应气体, 采用间断供应反应气体方法改变 CVD 钨沉积层显微组织形貌。研究了间断沉积工艺参数对沉积层显微组织及性能的影响, 讨论了间断沉积层的表面应力状态及断口裂纹扩展情况。结果表明: 采用间断化学气相沉积法钨层的显微组织随周期沉积时间的缩短, 柱状晶晶粒长度尺寸变小, 形态逐渐接近等轴晶; 沉积层表面形貌呈圆球状, 沉积层生长界面不再趋向于单一方向; 钨层保持了连续 CVD 钨的高纯度、高密度特性。且采用间断供应反应气体沉积方法显著降低了钨制品表面的残余应力, 使裂纹扩展方向发生改变, 有效阻碍了裂纹的深入扩展。

关键词: 化学气相沉积; 钨; 残余应力; 裂纹

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)06-0024-04

Control the Microstructure of Tungsten Layer Fabricated by Chemical Vapor Deposition

MA Jie, ZHANG Yong-zhi, WEI Jian-zhong, MENG Li-juan

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

Abstract: The microstructure of tungsten layer fabricated by chemical vapor deposition was changed by supplying the reactive gas WF_6 and H_2 discontinuously. The effect of the technics principle of chemical vapor deposition on the tungsten layer's microstructure and properties had been analyzed. And the condition of stress on the surface and crack on the fracture surface had been discussed. The results show that the microstructure of Tungsten layer is changed from layered columnar grains to equiaxed grains with the decreasing of cyclical deposition time. And the surface appearances are spherical grains, which are no longer tending to grow in a single direction, meanwhile the deposits are of high purity and high density. The stress on the surface is reduced and the direction of the propagating cracks has been changed. The expansion of the crack can be effectively blocked.

Key words: chemical vapor deposition; tungsten; residual stress; crack

0 引 言

难熔金属钨具有高熔点、高硬度、高弹性模量, 以及优异的导电性能、良好的导热性和比较稳定的化学性能, 在航空、航天、军事工业以及电子工业领域有着广泛的用途^[1]。由于钨的加工性能差, 塑-脆转变温度高, 低温脆性和不易加工成型等缺点, 限制了它的应用范围^[2]。

化学气相沉积法沉积制备钨制品具有纯度高、密度大, 可制备各种金属钨异型制品^[3]等特点, 是获得高纯致密钨制品的优良方法^[4-5]。但采用这种方法制备的制品显微组织较粗大, 主要为柱状晶, 晶体生长择优取向强烈, 制品内部及表面残余应力大。制品实际使用中一旦形成裂纹, 很

容易沿柱晶晶界扩展, 造成钨制品的整体破损^[6]。

采用间断供应反应气体方式进行化学气相沉积, 使膜层在初始随机多方向生长向柱状晶生长方式转变处终止并重复膜层初始生长过程, 将会使沉积层显微组织呈接近等轴晶形态; 若在膜层进入柱状晶生长方式时终止沉积, 并重复上述沉积过程, 也会使沉积层显微组织形貌呈接近等轴晶形态。开展化学气相沉积钨组织控制研究, 对于改善沉积层中残余应力状况, 阻碍沉积层中裂纹扩展, 降低钨制品的脆性具有一定意义。

1 试 验

试验以 WF_6 和 H_2 为反应气体, 采用间断供应反应气体方法进行 CVD 钨工艺试验。工艺温度为 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, WF_6 和 H_2 气体比例为 2 g/min ; 1 L/min 。间断供应气体方式选择间断 WF_6 和

H₂ 同时通 Ar, 停止供应反应气体时间选择为 5 min, 周期沉积时间分别选择 1 min、3 min、5 min、7 min、10 min 和 20 min。

用 Olympus 金相显微镜进行金相观察; 用 Hitachi-3400N 型扫描电镜进行钨涂层表面形貌分析, 利用附带能谱仪进行成分分析; 硬度测量采用 Microhardnesstesterfm-700 型硬度计; 用 D/MAX-3C 型 X 射线衍射仪进行结构分析; 采用浮力法进行密度测量; 残余应力采用加拿大的 i-XRD 测定;

将钨管沿径向压溃, 使用扫描电镜观察钨管断口形貌及裂纹扩展情况。

2 试验结果及讨论

2.1 间断沉积法钨层组织

保持沉积工艺及停止供应反应气体方式、时间不变, 不同周期沉积时间沉积获得的沉积层显微组织如图 1 所示。

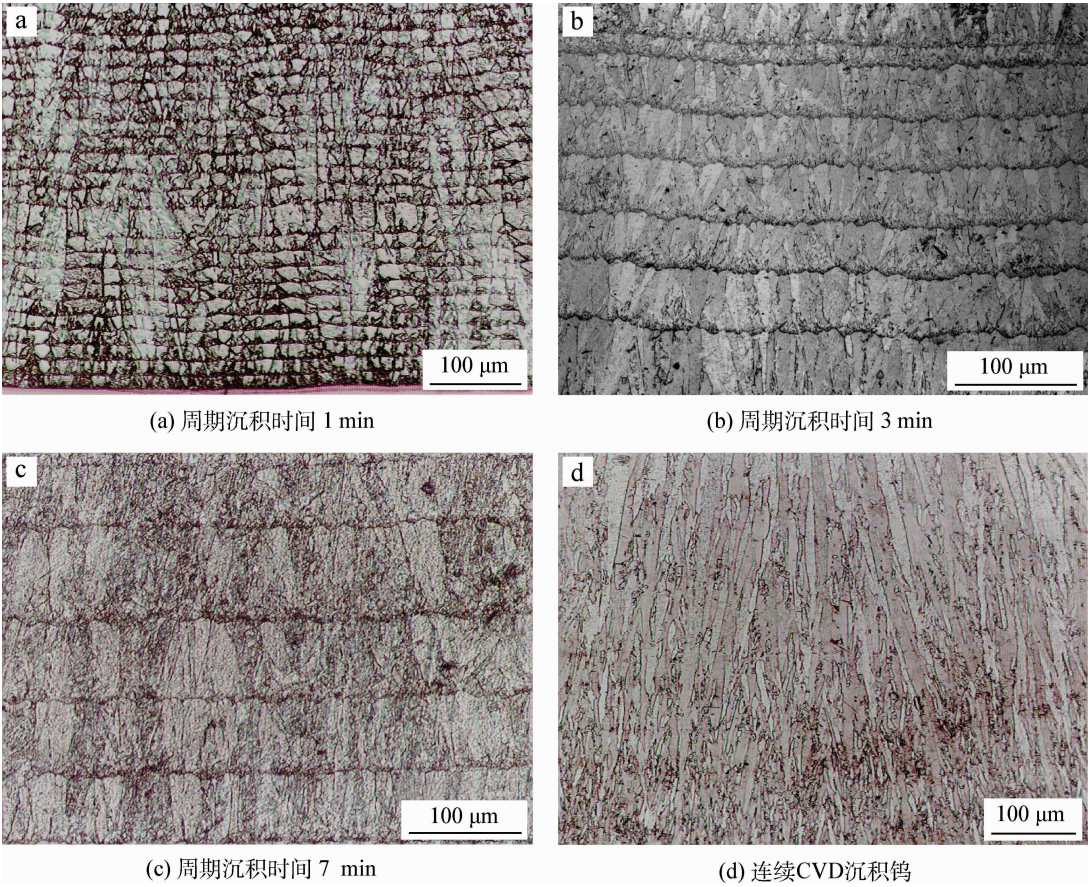


图 1 不同周期沉积时间 CVD 钨及连续沉积钨显微组织

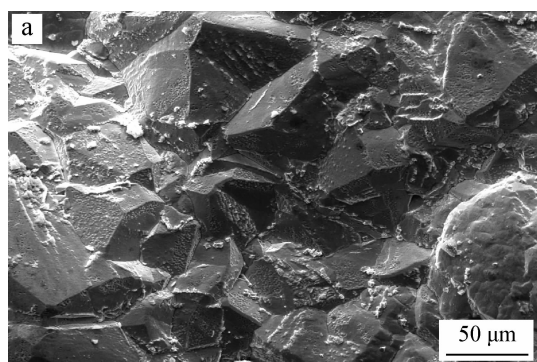
Fig. 1 Microstructures of CVD tungsten at different cyclical deposition time and normal CVD tungsten

可以看出, 随周期沉积时间的缩短, 层状柱晶的长度不断变短, 当周期沉积时间减少至 3 min 后, 晶粒的长宽比接近 2 : 1, 如图 1(b) 所示。周期沉积时间为 1 min 时, 晶粒的长宽比接近 1, 其形状接近等轴晶, 长度约为 20 μm (图 1(a))。与连续 CVD 沉积获得的钨层显微组织 (图 1(d)) 相比较, 沉积层显微组织形态已发生明显改变。

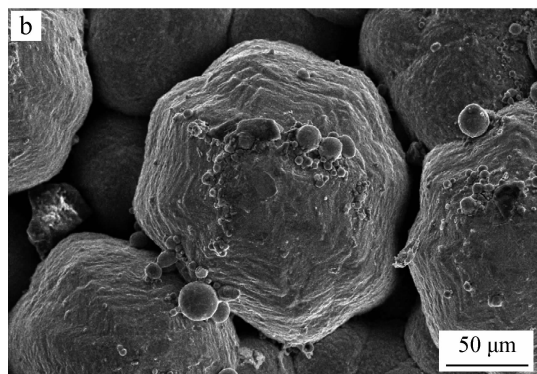
2.2 钨沉积层表面形貌

不同沉积方法化学气相沉积钨表面形貌如

图 2 所示。连续沉积工艺中, 膜层进入柱状晶生长阶段, 钨原子沿密排晶体原子面生长特征明显, 还原生成的钨原子沿沉积生长界面扩散排列到沉积层生长界面的平衡位置, 使沉积层表面呈不规则四面体, 如图 2(a) 所示。间断沉积由于沉积过程在进入柱状晶生长阶段前沉积终止, 钨表面晶粒呈圆球状, 且两个球状晶粒之间有一定的空隙, 如图 2(b) 所示, 这使得沉积层生长界面不再趋向于单一方向。



(a) 连续沉积钨表面形貌



(b) 间断沉积钨表面形貌

图 2 不同沉积方法 CVD 钨表面形貌

Fig. 2 Surface topography of CVD tungsten at different deposition ways

2.3 沉积钨层成分分析

不同沉积条件钨沉积层 EDS 测量结果见表 1。由表 1 可看出,间断供应反应气体并未引起沉积层纯度的变化,间断 CVD 钨沉积层能谱分析纯度仍然是 100%。

表 1 不同沉积方法制备钨沉积层成分

Table 1 The composition of tungsten at different deposition ways

沉积方法	成分	质量分数/%	原子数分数/%
连续沉积	钨	100	100
间断沉积间断处	钨	100	100
间断沉积未间断处	钨	100	100

2.4 沉积层结构分析

对不同沉积方法 CVD 钨膜层进行 X-ray 分析,结果如图 3 所示(1、2、3 分别代表连续沉积、周期沉积时间 3 min 和周期沉积时间 1 min)。连续沉积层柱状晶的择优生长非常明显,而间断沉积组织呈规则排列的细小柱状晶,择优取向变弱。随周期沉积时间的缩短,沉积层组织接近等轴晶,

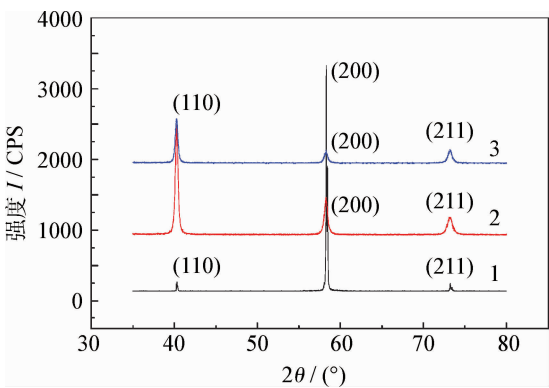


图 3 不同沉积方法下钨沉积层的 XRD 图谱

Fig. 3 The XRD of tungsten at different deposition ways

试样 X 射线谱图接近无取向的标准钨粉末试样。

2.5 密度影响

钨沉积层密度随周期沉积时间的变化见图 4。随沉积时间的缩短,沉积层组织柱状晶越来越细小,直至接近等轴晶,接近等轴晶钨沉积层的密度稍低,但依然在 18.9 g/cm³ 以上。

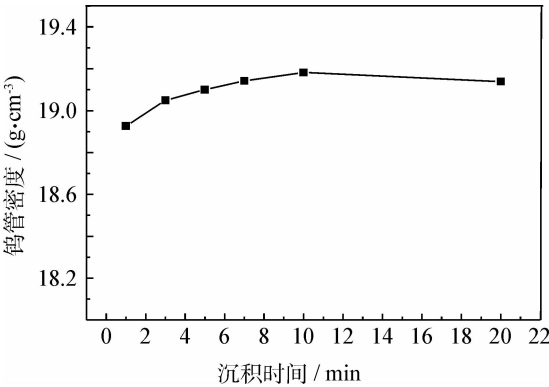


图 4 间断沉积法不同周期沉积时间钨层密度

Fig. 4 Densities of CVD tungsten at different deposition cycle time

2.6 硬度分布及表面残余应力分析

相同工艺条件间断沉积与连续沉积钨层硬度曲线对比如图 5 所示,间断沉积钨的显微硬度值比连续沉积层的低了 100 HV 左右。对不同沉积方法获得的钨层进行退火 1 250 ℃ 处理后,显微组织均未发生明显改变,显微硬度均降至 450 HV 左右。初步推断沉积层硬度变化主要由沉积层内残余应力造成。间断沉积使柱晶连续生长被阻断,降低沉积层生长过程中的相互挤压;沉积层组织为等轴晶时组织致密性下降,使得生长过程及冷却过程产生的残余压应力下降。

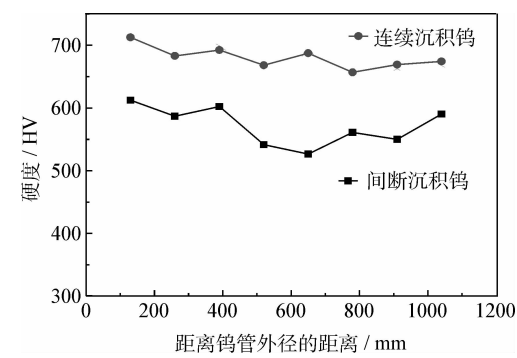


图 5 不同沉积方法 CVD 钨层硬度

Fig. 5 Micro-hardness of CVD tungsten at different deposition ways

相同工艺条件间断沉积与连续沉积钨层的残余应力如表 2 所示。从表 2 可以看出,间断沉积方法能够降低钨表面的残余应力,随沉积层组织近似等轴晶组织钨制品内部及表面残余应力持续减小。残余应力减小使得后续产生裂纹倾向下降,有利于钨制品的再加工处理和使用寿命的提高。

表 2 X 射线衍射法测量残余应力结果

Table 2 The results of residual stress measured by XRD

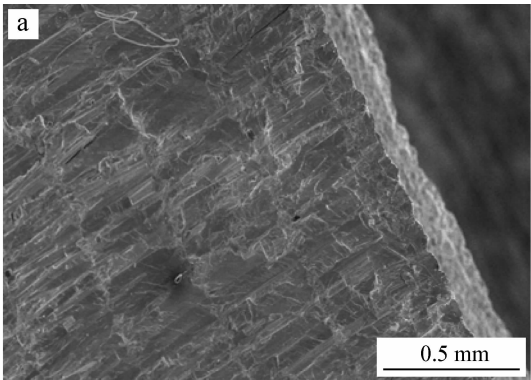
沉积方法	轴向应力/MPa	切向应力/MPa
连续沉积柱状晶	-292.0	-635.0
周期沉积时间 3 min	-131.1	-129.7
周期沉积时间 1 min	-109.0	-97.7

2.7 断口分析

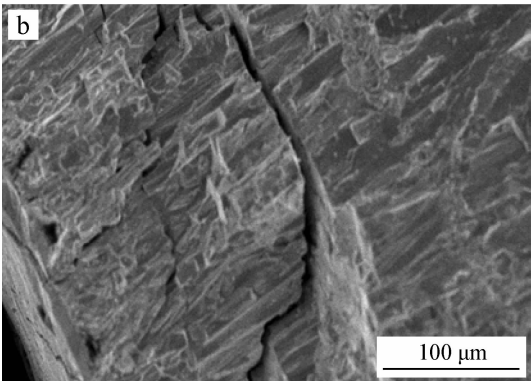
连续沉积膜层中裂纹扩展阻力很小,形成于沉积层表面的裂纹容易扩展至另一侧,造成沉积制品整体破损。存在于间断沉积层中的裂纹,扩展至沉积分层界面时,受晶粒形态改变及致密度下降的影响,多数裂纹扩展至此终止(如图 6(a)所示)。将钨管沿径向压溃,从压溃断口形貌可以看出,断裂过程中裂纹在沉积分层界面扩展方向发生改变,如图 6(b)所示。可见,间断沉积对于阻碍裂纹扩展、改变裂纹扩展方向、降低钨制品脆性具有积极意义。

3 结 论

- (1) 通过间断供应反应气体的方法可以改变化学气相沉积钨沉积层的显微组织形貌。
- (2) 间断沉积钨基本保持了 CVD 钨的高纯度及高密度,显微组织形貌接近等轴晶。
- (3) 间断 CVD 方法能够降低钨制品的残余应



(a) 阻碍裂纹扩展图



(b) 改变裂纹扩展方向图

图 6 间断 CVD 沉积钨层裂纹形貌

Fig. 6 Crack appearance of intermittent CVD tungsten

力,改变裂纹的扩展方向,阻隔裂纹的深入扩展。

参考文献

[1] 刘海燕,李智芳,宁建国,等. 91 钨合金断裂行为研究 [J]. 太原理工大学学报, 2005, 36(6): 716-717.

[2] 王发展,等. 钨材料及其加工 [M]. 冶金工业出版社, 2008.

[3] 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.

[4] 马 捷,刘玮玮,王从曾,等. CVD 温度对钨沉积层组织性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2008, 21(5): 21-25.

[5] 侯岳翔,李树奎,孙红婵,等. 化学气相沉积钨的组织与力学性能研究 [J]. 兵器材料科学与工程, 2008(5): 54-57.

[6] 马 捷,蒙丽娟,魏建忠,等. 化学气相沉积钨管开裂原因分析 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(1): 29-32.