

化学气相沉积纯钨材料晶体生长习性及其应用性能研究

吕延伟

(国家钨材料工程技术研究中心 厦门钨业股份有限公司, 福建 厦门 361021)

摘要: 本研究结合 CVD (chemical vapor deposition, CVD)-W 材料实际应用对其性能及组织结构的要求, 详细讨论了随生长阶段的变化 CVD-W 晶体生长习性, 获得了 CVD-W 表面形貌-晶粒生长尺寸-表面粗糙度三者与涂层厚度之间的关系, 为 CVD-W 材料及技术在半导体行业及相关高温发热及防护领域中的应用和推广提供了借鉴。

关键词: 钨; 化学气相沉积; 生长习性; 表面粗糙度

中图分类号: TG146.4⁺11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)09-2499-06

纯钨具有熔点高 (3410 °C), 密度大 (19.32 g/cm³), 弹性模量高 (390~410 GPa), 强度和硬度大 (4300~4500 MPa), 抗高温蠕变性能优良, 膨胀系数低 ($4.32 \times 10^{-6} \sim 4.68 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 和蒸汽压低 (2000 °C, $8.15 \times 10^{-8} \text{ Pa}$; 3000 °C, 约为 $1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$), 电子发射能力好 (4.50~1.56 eV), 导热 (175~89 W/(m·K)) 和导电优异等性能^[1-3]。钨及其合金广泛应用于宇航、核电、兵器、化工、电子仪表及机械制造等行业^[4,5], 如高熔点和低蒸汽压使钨材料成为高温、高真空技术不可缺少的材料^[6-9]; 高密度和好的发射、吸收射线能力使其成为制造 X 射线管靶材和吸收 γ 射线器件的材料^[10]。

化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 技术较好的解决了常规粉末冶金难以获得高纯度 (99.999% 以上), 高致密度 (密度 19.2 g/cm³ 以上) 复杂异形钨部件的缺点, 可直接获得高密度, 高纯钨涂层和制品, 尤其用于制备形状复杂、尺寸较小的异型件等, 更是具有极大的优势, 很好的扩大了纯钨的应用领域^[11-14]。CVD 技术可制备应用于多种高温、腐蚀环境中的钨异型零件, 如用于测量金属液体热物理性质的钨毛细管, 异型钨舟, 高温熔融金属和单晶生长用钨坩埚等^[15], 以及核反应堆中发电的钨电极管等^[16]。

得益于 CVD-W 自身的抗高温, 防辐射及高纯、高致密的特点, 可应用于热核辐射行业。根据以往研究者报道^[17], CVD-W 具有优良的耐高温负荷性能, 优于普通锻造态纯钨的抗热冲击裂纹阈值, 优于粉末

冶金烧结钨、单晶钨的抗热冲击性能^[18-20], 可经受 28 MW/m² 的热负荷^[21]。依赖优良的高温发-散热性能, CVD-W 可应用于特种医疗, 高温发热等领域, 如等离子和真空电弧装置阴极部件; 医疗 X 射线阳极靶, 高温热场电加热管等。

尽管国内外研究者已对 CVD-W 材料的制备、组织结构及应用性能有了诸多研究, 但对 CVD-W 材料柱状晶的特性, 如晶体生长习性及演化规律, 高温环境下组织结构变化特点等, 缺乏必要的研究信息, 这不利于 CVD-W 材料应用于半导体溅射靶材、高温零部件及高温防护涂层领域。本研究结合 CVD-W 产品应用需求, 针对 CVD-W 柱状晶生长过程中微观形貌变化、晶粒尺寸演变等方面进行研究; 基于 CVD-W 在高温环境下的应用背景, 研究其组织结构在高温条件下的特性。

1 实验

本研究利用 WF₆-H₂ 反应体系的常压化学气相沉积过程制备纯钨材料, 沉积速率为 0.4~0.6 mm/h, 其中 WF₆ 气体由厦门钨业股份有限公司生产, H₂ 由厦门林德气体公司生产。沉积所用原料和净化气体 (WF₆、H₂ 和 N₂) 纯度均为 99.99% 以上。

以线切割方式截取一部分材料作为测试样品, 规格为 $\Phi 30 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$, 采用特定清洗方式去除样品表面污垢, 乙醇溶液超声波清洗后热风吹干。利用扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM, 型

收稿日期: 2016-09-17

基金项目: 中国博士后科学基金第 56 批面上项目 (2014M561867)

作者简介: 吕延伟, 男, 1985 年生, 博士, 国家钨材料工程技术研究中心 厦门钨业股份有限公司技术中心, 福建 厦门 361021, 电话: 0592-6298331, E-mail: yanweilv@outlook.com

号 S3400N, 东芝, 日本) 和光学金相显微镜 (optical microscope, OM) 对材料微观形貌、组织结构进行观察; 采用拥有光学显微镜和类 SEM 粗糙度分析功能的 3D 彩色扫描激光显微镜 (国家钨材料工程技术中心), 以激光点光源扫描成像和高度测量的方法对样品表面形貌三维成像及微观粗糙度进行检测。

2 结果与讨论

2.1 不同生长阶段 CVD-W 晶体习性变化

图 1 是不同沉积阶段 CVD-W 表面形貌, 从其形貌特点来看, 不同阶段内钨晶粒的形貌、尺寸、表面起伏程度均具有显著的继承性。

从钨晶粒微观形貌看出, 涂层厚度 50 μm 时, 钨晶粒未出现晶型, 均为起伏一致的片状等轴晶; 涂层

厚度增加到 100 μm , 钨晶粒的棱锥状晶型开始出现, 但仍不明显; 当涂层厚度增加到 200 μm , 出现了棱锥形态钨晶体, 尽管单一晶粒上各晶面仍未发育完好, 但表面粗糙度及起伏程度已非常显著。图 2 为一定厚度涂层表面形貌, 由规则棱锥状晶体组成。棱锥尺寸整体均匀, 朝向基本一致。

W 晶粒生长过程中初始晶粒扩展及形态的显著变化主要发生在涂层厚度低于 100 μm 阶段。此阶段内晶粒生长存在横向和纵向的同时扩张, 各晶粒保持整体的均匀性和一致性, 彼此间未出现竞争及优先生长的情况, 各晶体形态均呈现大小一致的圆片状。由此发现, 涂层从微米级到毫米级厚度, 晶体形态由微小等轴晶向着大尺寸的棱锥形态发展, 晶粒尺寸呈现明显的增大趋势。晶粒尺寸与涂层厚度变化关系如图 3 所

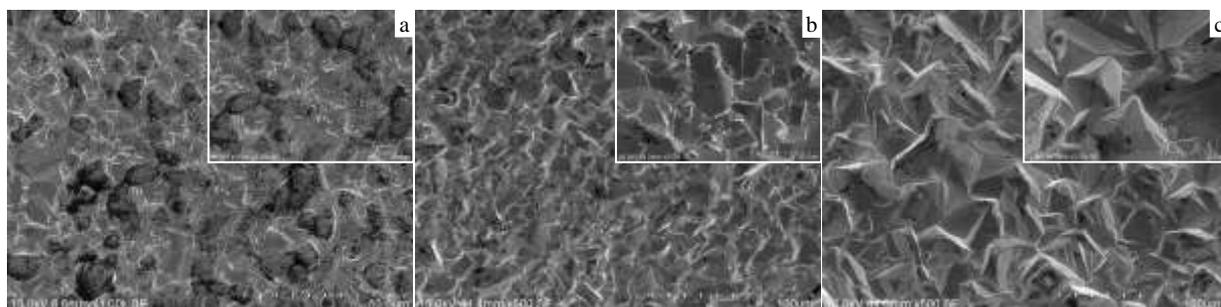


图 1 沉积初始阶段, 不同沉积厚度下 CVD-W 晶粒形体微观形貌及演化规律

Fig.1 Micro-morphologies of CVD-W coating with different thicknesses in each growth step: (a) 50 μm , (b) 100 μm , and (c) 200 μm

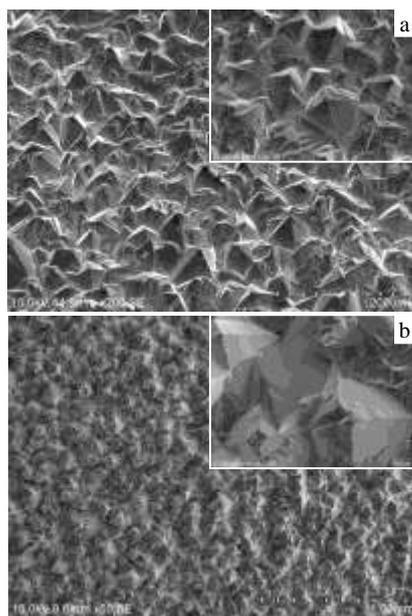


图 2 CVD 厚钨涂层表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of CVD-W coating with different thicknesses: (a) >500 μm and (b) >1 mm

示。其中, 每种工艺下样品统计数量为 3 块, 晶粒统计数量约为 120 个/块。

根据图 3 结果可知, 当涂层厚度 30 μm 时, 钨晶粒平均晶粒尺寸约为 8.41 μm ; 厚度增加到 300 μm 时, 平均晶粒尺寸增加到 28.67 μm ; 涂层厚度为 1 mm 时, 晶粒尺寸约为 45.95 μm 。该变化与图 1、图 2 钨晶粒棱锥状变化态势相吻合。

由晶粒形貌及尺寸变化可知, 在厚度为微米范围内时, 随着涂层厚度增加, 钨晶粒出现显著增粗; 当涂层厚度为毫米级, 柱状晶尺寸未发生显著改变, 整体处于 50 μm 上下。

究其原因, CVD-W 柱状晶生长后期, 晶体生长受到温度场和流体场共同影响而出现特定的取向。由于气相原子在沉积中只能吸附于晶体生长表面, 不会吸附于晶体其他位置, 故晶粒只能朝一个方向长大, 呈现为钨晶粒在长度方向的增加, 其他方向不会显著增大。

当 CVD-W 材料应用于半导体行业中溅射靶材产品时, 根据应用需求, 毫米级厚度的纯钨靶材晶粒尺

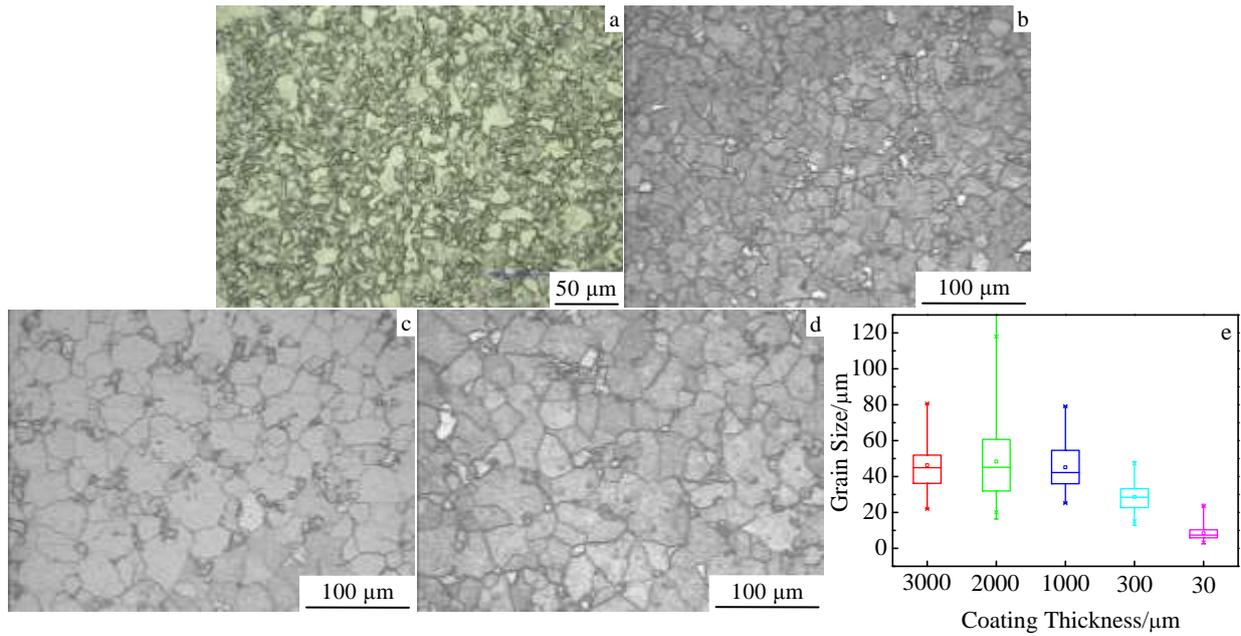


图 3 不同厚度 CVD-W 涂层晶粒形状、晶粒尺寸与涂层厚度变化关系

Fig.3 Grain shape of CVD-W coating with different thicknesses (a~d) and the relationship between grain size and the coating thickness (e): (a) 30 μm, (b) 300 μm, (c) 1.0 mm, and (d) 2.0 mm

寸呈现均匀一致的态势, 可较好的满足溅射过程中靶材晶体组织尺寸均匀一致的要求。结合 CVD-W 的高纯, 高致密的特点, 在未来的半导体溅射钨膜应用中, 采用 CVD-W 靶材可易于获得高质量的镀膜产品。

2.2 不同生长阶段 CVD-W 表面粗糙度特点

根据前述形貌变化可知, 随着 CVD-W 表面形貌改变, 其微观表面起伏程度发生了明显的变化。图 4 为不同厚度 CVD-W 涂层表面粗糙度情况, 从结果看

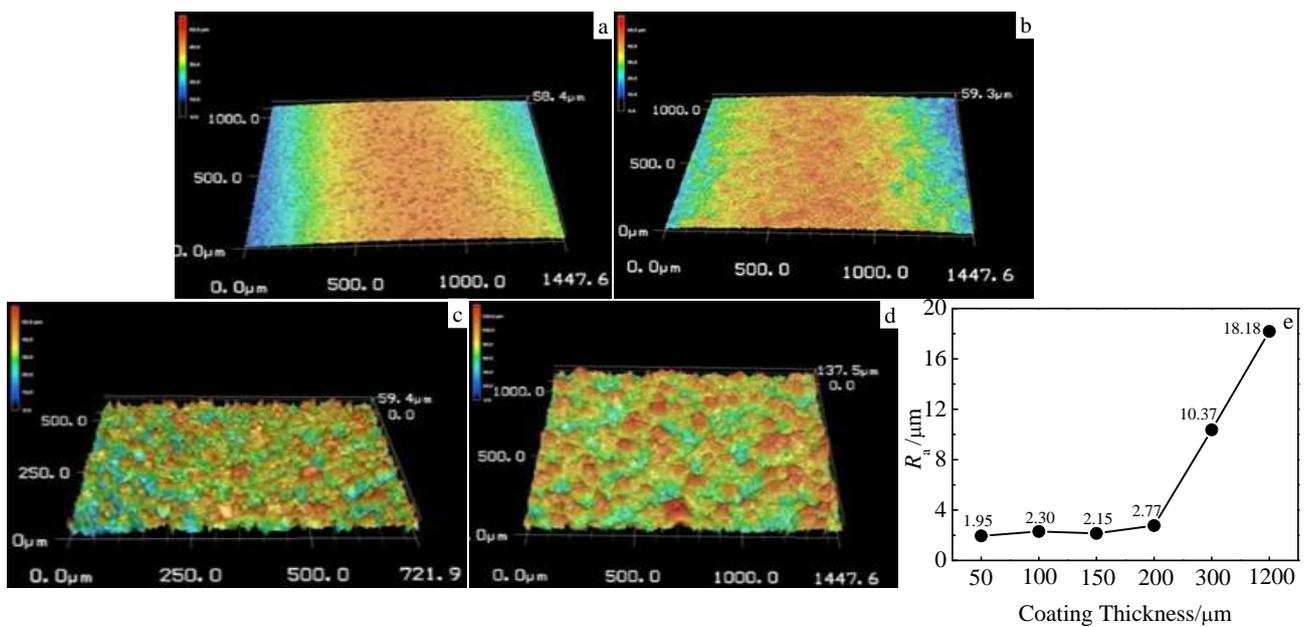


图 4 不同厚度 CVD-W 涂层表面微观粗糙度 3D 形貌及涂层厚度与表面粗糙度关系

Fig.4 3D morphologies of different thickness CVD-W coating (a~d) and the relationship between coating roughness (R_a) and thickness (e): (a) 50 μm, (b) 200 μm, (c) 300 μm, and (d) 1200 μm

出, 涂层厚度小于 200 μm 时, 其表面粗糙度无明显变化, 基本处于 2~3 μm 范围内; 而当涂层厚度增加到 300 μm 时, 其表面粗糙度显著增加; 当涂层厚度达到 1200 μm 时, 涂层粗糙度达到了 18.18 μm 。

上述变化特点显示了 CVD-W 晶粒不同阶段微观表面发育的态势变化。晶粒发育初期, 晶体表面呈现平整一致的形貌, 表面起伏程度小, 粗糙度很低; 随着棱锥状出现, 单一晶粒各晶面及各晶粒之间的生长出现显著的差异性, 涂层微观表面出现起伏, 不同方向出现高低不平的沟壑, 涂层表面由光滑转变为粗糙。

通过上述讨论可知, 不同生长阶段的 CVD-W 涂层, 结合其不同的组织结构和表面特点, 可适用于不同的应用需求, 如应用于高温电加热元件时可用其表面粗糙的棱锥状形貌, 利于发挥出 CVD-W 热辐射特性; 用于防辐射屏蔽涂层及耐高温防腐蚀保护层时,

可选择光滑的薄钨涂层, 涂层宏微观各个位置使用中环境一致, 不会出现应力集中区和失效点。利于充分发挥钨涂层高纯、全致密的特点。

2.3 热处理前后 CVD-W 组织结构特点

(1) 化学气相沉积钨热处理工艺: 采用氢气保护高温热处理炉, 在 1200~2100 $^{\circ}\text{C}$ 温度下对 CVD-W 进行热处理, 工艺如表 1 所示; (2) CVD-W 热处理前后组织特征: 图 5 为热处理前后 CVD-W 晶体尺寸情况。其中, 每种工艺下样品统计数量为 3 块, 晶粒统计数量约为 120 个/块。

从结果来看, 退火前后晶粒尺寸未发生显著改变, 整体处于 50 μm 左右。1200~1500 $^{\circ}\text{C}$ 处理后的晶粒较原始态未出现尺寸均匀程度的变化。经过 2100 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后的 CVD-W, 晶粒形状的整体规则性较热处理前改善很多, 结合 2100 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后的表面形貌可知,

表 1 CVD-W 涂层热处理工艺
Table 1 Heat treatment process of CVD-W

| No. | Sample | Heat treatment temperature/ $^{\circ}\text{C}$ | Treatment time/h | Treatment air condition |
|-----|---|--|------------------|-------------------------|
| I | CVD-W piece 10 mm \times 10 mm \times 5 mm | 1200 | 3 | H_2 |
| II | | 1350 | 3 | |
| III | | 1500 | 3 | |
| IV | | 2100 | 3 | |

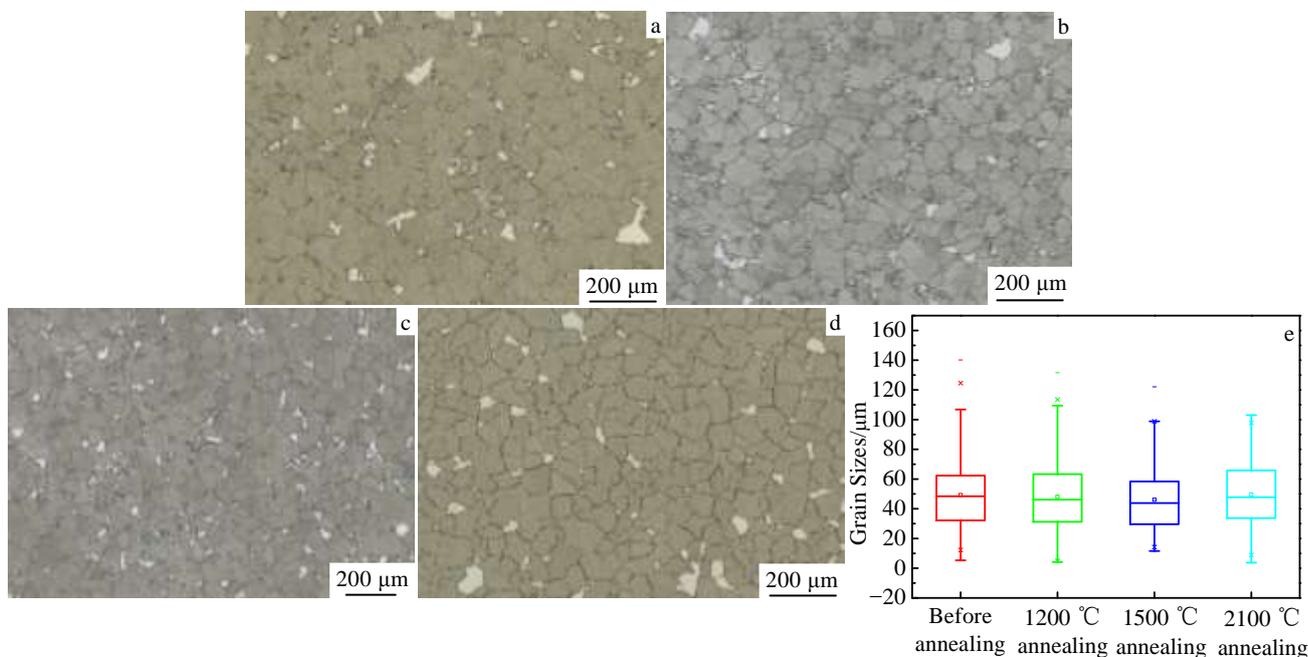


图 5 热处理前后 CVD-W 晶体尺寸情况

Fig.5 Grain size of CVD-W before and after annealing: (a) without annealing, (b) grains after 1200 $^{\circ}\text{C}$ annealing, (c) grains after 1500 $^{\circ}\text{C}$ annealing, (d) grains after 2100 $^{\circ}\text{C}$ annealing, and (e) relationship between annealing temperature and grain size

由于处理中 W 晶粒及晶界出现一定程度的融合和变化, 在改变其表面形貌的同时, 引起了晶粒形状规则性的改善。

结合来看, 在较高热处理温度下, CVD-W 晶粒发生了一定程度的融合、均匀化等情况, 其原因可能是晶界处钨原子在高温条件下, 发生了一定程度的扩散、迁移、融合及高温形核、结晶等情况, 使原本处于亚稳态、具有一定能量累积的小晶粒、晶界的非稳态原子进行了重新排列、组合, 最终获得稳态的组织结构。

3 结 论

1) CVD-W 涂层厚度在 100 μm 以下时, 钨晶粒呈现片状形态; 当涂层厚度增加到百微米时, 晶体出现明显的棱锥形态, CVD-W 涂层开始进入柱状晶及棱锥形态的生长阶段。

2) CVD-W 涂层厚度在 1 mm 以下时, 钨晶粒尺寸随其生长而显著增加, CVD-W 晶粒由细小等轴晶向柱状晶转变; 当涂层厚度大于 1 mm, 钨晶粒尺寸不再发生显著改变, 整体处于 50 μm 左右。

3) 涂层厚度小于 200 μm 时, 其表面粗糙度无明显变化, 当涂层厚度增加到 300 μm , 表面形貌出现了明显的棱锥起伏, 表面粗糙度显著增加; 当涂层厚度达到 1.2 mm 时, 涂层粗糙度进一步增加。

4) 1200, 1350 及 1500 $^{\circ}\text{C}$ 条件下对 CVD-W 进行退火热处理, 晶体尺寸与处理前一致; 2100 $^{\circ}\text{C}$ 热处理下, CVD-W 整体柱状晶形状规则性较热处理前均匀程度明显提高。

致 谢: 感谢国家钨材料工程技术研究中心, 厦门钨业股份有限公司技术中心宋久鹏高级工程师, 颜彬游工程师, 陈首学工程师对本研究工作给予的帮助和辛勤付出。

参考文献 References

- [1] Lassner E, Schubert W D. *Tungsten, Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds* [M]. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999
- [2] Peng Zhihui(彭志辉). *Metallurgy and Processing of Rare Metal Materials*(稀有金属材料加工工艺学)[M]. Hunan: Central South University Publishing House, 2003
- [3] Chang I, Hon M H. *Thin Solid Films*[J], 1998, 333: 108
- [4] Yin Weihong(殷为宏), Zheng Han(郑 汉), Zhang Deyao(张德尧). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1990, 19(3): 2
- [5] The Editorial Board of Nonferrous Metal Handbook(《有色金属提取冶金手册》编辑委员会). *Nonferrous Metal Extracting Handbook Rare Refractory Metals(Volume 1)(W, Mo, Re, Ti)*(有色金属提取冶金手册: 稀有高熔点金属(上)(W、Mo、Re、Ti))[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999
- [6] You Jianguo(尤建国), Feng Baoqi(冯宝奇), Zhu Yubin(朱玉斌). *Vacuum*(真空)[J], 2001(3): 8
- [7] Ahmed R, Hadfield M. *Wear*[J], 1998, 220: 80
- [8] Pan Qijia(潘起家), Hu Hanquan(胡汉泉). *China Tungsten Industry*(中国钨业)[J], 1993(4): 16
- [9] Song Guiming(宋桂明). *Aerospace Manufacturing Technology*(航空制造工艺)[J], 1997(6): 43
- [10] Pink E, Eck R, Cahn R W *et al. Refractory Metals and their Alloys in: Materials Science and Technology*[C]. Weinheim: VCH, 1991: 589
- [11] Gao Guangrui(高广睿), Du Jihong(杜继红), Li Zhengxian(李争显) *et al. Cemented Carbide*(硬质合金)[J], 2010, 27(1): 33
- [12] Yoshihiko Doi, Liu Guangjun(刘光俊). *China Tungsten Industry*(中国钨业)[J], 1995(5): 21
- [13] Du Jihong(杜继红), Li Zhengxian(李争显), Zhou Hui(周 慧) *et al. Cemented Carbide*(硬质合金)[J], 2003, 20(3): 165
- [14] Ma Jie(马 捷), Zhang Haodong(张好东), Bi Anyuan(毕安圆) *et al. Acta Armamentarii*(兵工学报)[J], 2006, 27(2): 315
- [15] Li Hanguang(李汉广), Peng Zhihui(彭志辉). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1994, 23(6): 74
- [16] Zhao Huihui(赵慧慧), Liu Tiansheng(刘天生). *Mechanical Management and Development*(机械管理开发)[J], 2006(6): 68
- [17] Chen S K, Du J H, Gao G R *et al. Mater Sci Eng A* [J], 2006, 434: 95
- [18] Sun Hongchan(孙红婵), Li Shukui(李树奎), Yu Xiaodong(于小东) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(8): 1415
- [19] Sun Hongchan(孙红婵), Li Shukui(李树奎), Hou Yuexiang(侯岳翔) *et al. Chinese Journal of Stereology and Image Analysis*(中国体视学与图像分析)[J], 2007, 12(4): 286
- [20] Matějček J, Chraska P, Linke J. *J Therm Spary Techn*[J], 2007, 16: 64
- [21] Ma Jie(马 捷), Zhang Yongzhi(张永志), Wei Jianzhong(魏建忠) *et al. China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2011, 24(6): 24

Growth Habits and Application Performance of Tungsten Crystal via Chemical Vapor Deposition

Lv Yanwei

(China National R&D Center for Tungsten Technology, Xiamen Tungsten Co. Ltd, Xiamen 361021, China)

Abstract: According to the actual requirements to microstructure and performance of chemical vapor deposition tungsten (CVD-W), we explored the growth habits of W crystal varying with growing stages and achieved the relationships of surface morphology, grains size and surface roughness with the coating thickness of CVD-W. In the CVD-W coatings with different thicknesses, the surface morphology and the W grains show various characteristics. The surface roughness increases obviously when the coating thickness grows except the thickness below 200 μm .

Key words: tungsten; chemical vapor deposition; growth habit; surface roughness

Corresponding author: Lv Yanwei, Ph. D., China National R&D Center for Tungsten Technology, Xiamen Tungsten Co. Ltd, Xiamen 361021, P. R. China, Tel: 0086-592-6298331, E-mail: yanweilv@outlook.com