



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106435519 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(21)申请号 201610829162.5

(22)申请日 2016.09.18

(71)申请人 北京工业大学

地址 100124 北京市朝阳区平乐园100号

(72)发明人 马捷 黄新壮 魏建忠 王元元

(74)专利代理机构 北京思海天达知识产权代理有限公司 11203

代理人 张立改

(51)Int.Cl.

C23C 16/14(2006.01)

C23C 16/455(2006.01)

C23C 16/458(2006.01)

C23C 16/04(2006.01)

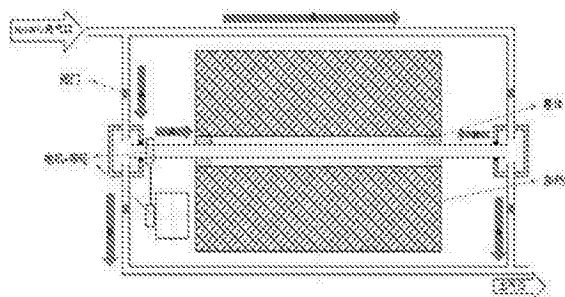
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种提高CVD法在长管内壁制备钨涂层均匀性的方法

(57)摘要

一种提高CVD法在长管内壁制备钨涂层均匀性的方法,属于涂层的制备方法领域。方法包括:将长管基体加热到实验温度并通入氢气,保温30~60分钟,沉积过程中保持长管基体以1~20转/分钟旋转,然后按比例通入六氟化钨气体;沉积进行到一半时间时通过改变阀门的开关从而改变混合气体在长管基体内的通入方向,将长管基体内的出气端变为气体的进气端,进气端变为出气端,反应完成后即可得到厚度均匀的钨涂层。通过本方法制备出的钨涂层厚度均匀性提高,较相同条件下自然沉积出的钨涂层厚度差降低34.1%,相同厚度钨涂层的覆盖长度增加,故本操作方法有操作简单、便捷、投资较省、价廉易得等特点。



1. 一种提高CVD法在长管内壁制备钨涂层均匀性的方法,其特征在于,采用的设备是电机和带轮带动长管基体转动,长管基体置于加热炉中,但长管的两端在加热炉外,左端和右端分别与一个三通管结构装置联通,左端三通管结构装置的另外两个端口中,一个端口与气体进口连接,另一个端口与气体出口连接;右端三通管结构装置的另外两个端口中,一个端口与气体进口连接,另一个端口与气体出口连接,与进气口和出气口连接的三通管结构装置管路中均设有阀门;具体步骤如下:将长管基体加热到实验温度并通入氢气,保温30~60分钟,沉积过程中保持长管基体以1~20转/分钟旋转,然后按比例通入六氟化钨气体;沉积进行到一半时间时通过改变阀门的开关从而改变混合气体在长管基体内的通入方向,将长管基体内的出气端变为气体的进气端,进气端变为出气端,反应完成后即可得到厚度均匀的钨涂层。

2. 按照权利要求1所述的一种提高CVD法在长管内壁制备钨涂层均匀性的方法,其特征在于,高纯氢气的纯度99.999%,六氟化钨气体的纯度99.99%,高纯氢气:六氟化钨气体升温用量关系为1升:(0.3-3g)。

3. 按照权利要求1所述的一种提高CVD法在长管内壁制备钨涂层均匀性的方法,其特征在于,加热温度为500-700℃。

4. 按照权利要求1所述的一种提高CVD法在长管内壁制备钨涂层均匀性的方法,其特征在于,长管基体的长度可达50cm-3米。

5. 按照权利要求1所述的一种提高CVD法在长管内壁制备钨涂层均匀性的方法,其特征在于,沉积进行到一半时间时指的是达到理论时间的一半。

6. 按照权利要求1所述的一种提高CVD法在长管内壁制备钨涂层均匀性的方法,其特征在于,加热炉为热壁式电阻加热炉加热。

7. 按照权利要求1所述的一种提高CVD法在长管内壁制备钨涂层均匀性的方法,其特征在于,长管基体为紫铜管,在紫铜管内壁上发生反应。

一种提高CVD法在长管内壁制备钨涂层均匀性的方法

技术领域

[0001] 本发明属于涂层的制备方法领域,特别涉及管状基体内壁均匀钨涂层的制备方法。

技术背景

[0002] 钨不仅具有熔点高,密度大,蒸气压低等优良的物理特征,同时也表现出与众不同的化学特征,一般情况下,钨的化学性能很稳定,有良好的抗氧化和抗腐蚀性能,只有在特殊介质中才能发生氧化和腐蚀溶解。由于具有优异的物理化学性能,金属钨被广泛应用于电子、光学、军事、航空和能源等不同领域。钨涂层可以采用蒸发镀、离子溅射、化学气相沉积等方法获得,其中化学气相沉积工艺在管状材料内壁、复杂异形基体上制备出具有高纯度、高致密度和与基体结合良好的钨涂层,具有广泛的应用领域。

[0003] 化学气相沉积法制备纯钨材料是在常压或者低压条件下,以氢气和钨的卤化物或羰基气体为原料,在特定温度条件的基体材料表面通过相互间的还原反应最终获得钨涂层或零件。随着CVD-W工艺的成熟,工业上广泛的采用高纯六氟化钨(WF₆)和氢气(H₂)为原料,在特定反应温度下通过化学反应获得高纯钨材料。

发明内容

[0004] 为了解决管内壁化学气相沉积钨涂层不均匀的问题,本发明提出了一种在化学气相沉积过程中,通过操作来提高钨涂层均匀性的方法。

[0005] 本发明是通过以下方式实现的:一种在化学气相沉积钨涂层的实验方法,CVD过程中改变混合反应气体的通入方向并旋转管基体。

[0006] 化学气相沉积设备为常压热壁开管气流化学气相沉积实验设备,实验基体选用外径为10mm,壁厚1mm的紫铜管;实验原料为高纯氢气和六氟化钨;化学气相沉积实验中,通过加热沉积基体至沉积工艺温度,参与化学反应的混合气体在被加热基体表面吸附、发生化学反应、生成难熔金属钨原子,金属钨原子在沉积基体表面的聚集形核长大,形成难熔金属钨沉积层。在管状基体内表面沉积钨涂层时,由于反应气体存在比重偏析,造成管内壁上、下部位反应气体浓度不同,导致膜层沉积生长速率不同,导致沉积钨涂层沿管径方向存在很大差异。反应气体在通入反应室过程中不断被加热升温,且伴随气相沉积反应发生气体成分发生改变,造成沉积涂层厚度沿管内壁轴向方向不同。

[0007] 本发明一种提高CVD法在长管内壁制备钨涂层均匀性的方法,其特征在于,采用的设备是电机和带轮带动长管基体转动,长管基体置于加热炉中,但长管的两端在加热炉外,左端和右端分别与一个三通管结构装置联通,左端三通管结构装置的另外两个端口中,一个端口与气体进口连接,另一个端口与气体出口连接;右端三通管结构装置的另外两个端口中,一个端口与气体进口连接,另一个端口与气体出口连接,与进气口和出气口连接的三通管结构装置管路中均设有阀门;具体步骤如下:将长管基体加热到实验温度并通入氢气,保温30~60分钟,沉积过程中保持长管基体以1~20转/分钟旋转,然后按比例通入六氟化

钨气体;沉积进行到一半时间时通过改变阀门的开关从而改变混合气体在长管基体内的通入方向,将长管基体内的出气端变为气体的进气端,进气端变为出气端,反应完成后即可得到厚度均匀的钨涂层。

[0008] 优选高纯氢气(99.999%);六氟化钨(99.99%)的用量关系优选1升:(0.3-3g);

[0009] 加热温度为500-700℃。

[0010] 长管基体的长度可达30cm-3米,甚至更长。

[0011] 沉积进行到一半时间时指的是达到理论时间的一半。

[0012] 本发明中,所用的原料及试剂包括:高纯氢气(99.999%);六氟化钨(99.99%);紫铜管(T3;外径为10mm;壁厚1mm)。

[0013] 本发明中,所用的加热炉为热壁式电阻加热炉加热。

[0014] 本发明中,长管基体为紫铜管,在紫铜管内壁上发生反应。

[0015] 本发明所提供的CVD钨涂层通过金相显微镜观察和测量,得到轴向和管内壁内径向均匀型均提高的钨涂层。较相同条件下自然沉积出的钨涂层厚度差降低34.1%,相同厚度钨涂层的覆盖长度增加。

附图说明

[0016] 图1为化学气象沉积旋转换向设备图。

具体实施方式

[0017] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的研究人员进一步理解本发明,但不以任何形式限制本发明。应当指出的是,对本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干调整和改进。这些都属于本发明的保护范围。

[0018] 实施例中采用外径为10mm,壁厚1mm,长度为30cm,T3紫铜管为沉积基体。进行以下各实施例。

[0019] 实施例1

[0020] 步骤一,接通实验气路和电路,打开通风机,将WF₆气瓶放入气瓶加热室加热;向反应室内通入氢气,并将反应出气口出气点燃;开沉积室电源。

[0021] 步骤二,保持基体以5转/分钟旋转;沉积室温度到550℃并保温半小时后;通入反应混合气,保持H₂流量为1L/min,WF₆气体流量比为1.5g/min,进行沉积(混合气体流动方式为A);沉积15min后改变混合气体通入方向再次沉积15min(混合气体流动方式为B);关闭WF₆气瓶阀门及加热炉结束沉积;在氢气保护下缓慢降温至100℃以下完成钨涂层沉积制备过程。

[0022] 实施效果:本实施例制备得到的钨涂层厚度为232.31mm,径向厚度差为26.67mm,超过200mm厚度的钨涂层的长度为9cm,未采用本操作方法时涂层厚度245.72mm,径向厚度差为40.5mm,超过200mm厚度的钨涂层的长度为7.6cm,涂层轴向厚度均匀性同比提高15.4%,径向厚度均匀性提高34.1%,拉伸试验及涂层与基体结合力测试结果显示沉积过程中改变气体流动方向未对钨涂层强度及涂层结合力产生显著影响。

[0023] 管内壁CVD所得钨涂层通过金相显微镜观察,经过测量,得到轴向的钨涂层厚度变

化,钨涂层的厚度由中间位置到两端逐渐变薄,厚度变化缓慢,厚度均匀区加长。

[0024] 管内壁CVD所得钨涂层通过金相显微镜观察,经过测量,得到管内壁内径向钨涂层厚度变化,与常规CVD方法沉积得到的钨涂层比较,钨涂层在管内壁分布均匀,没有明显的凸起,涂层厚度的最大值与最小值之差明显减小。

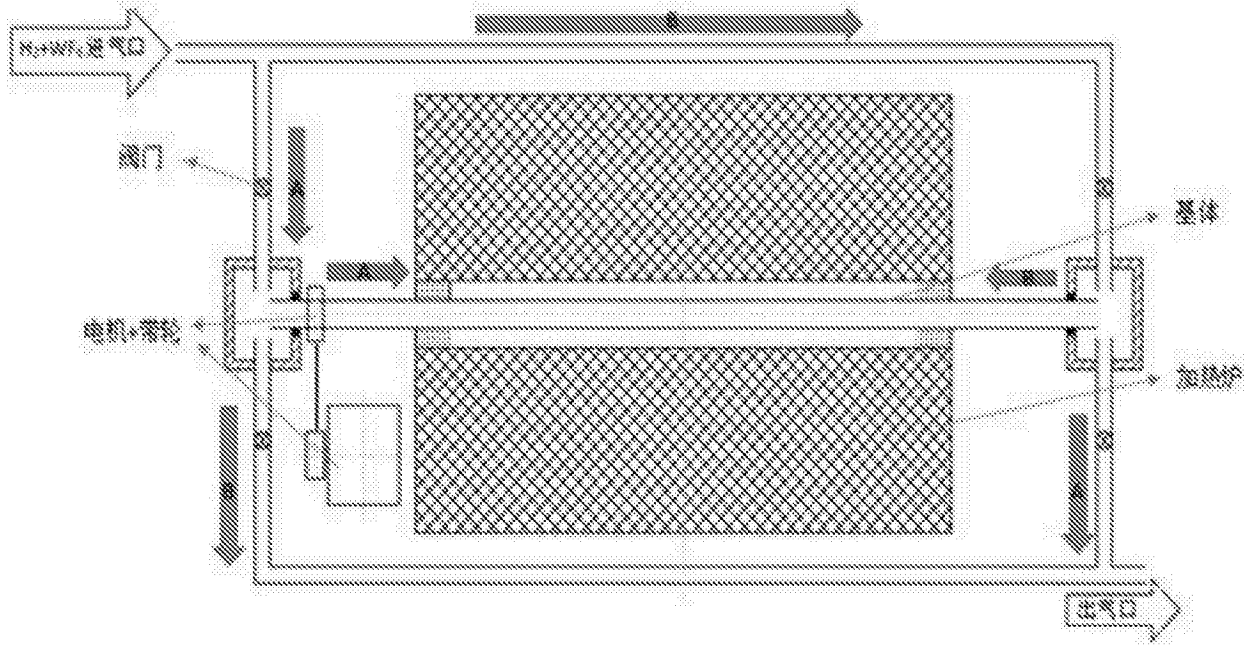


图1