

化学气相沉积制备铂族金属涂层及难熔金属*

魏燕, 胡昌义, 王云, 欧阳远良, 陈力, 蔡宏中
(昆明贵金属研究所, 云南 昆明 650106)

摘要: 综述了化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition, 简称CVD)技术制备高温抗氧化涂层—铂族金属(Pt、Ir)涂层及难熔金属(W、Mo、Ta、Nb、Re)的方法。并对部分有报道的沉积参数以及沉积参数对沉积层结构及性质的影响进行了介绍。

关键词: 金属材料; 铂族金属薄膜; 难熔金属; 制备; 化学气相沉积

中图分类号: O614.82 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2008)02-0062-05

Chemical Vapor Deposition of Platinum Group Metals Coatings and Refractory Metals

WEI Yan, HU Changyi, WANG Yun, OUYANG Yuanliang, CHEN Li, CAI Hongzhong
(Kunming Institute of Precious Metals, Kunming, Yunnan 650106, China)

Abstract: An introduction has been given to the methods and procedures of chemical vapor deposition (CVD) of platinum group metals(Pt, Ir) coatings, which are used as the high temperature oxidation resistant coatings, and refractory metals(W, Mo, Ta, Nb, Re). Some reported technical parameters and their effects on the deposition were also introduced.

Key words: metal materials; platinum group metals coatings; refractory metals; preparation; CVD

宇航工业的发展需要比现有的铁与镍基高温合金更耐高温的材料。随着发动机推进系统性能的不不断提高, 从20世纪50年代逐步发展了多种姿控轨控发动机材料, 主要有: 高熔点金属材料(钨、钼、钽、铂族金属、钨合金)、陶瓷材料、碳/碳、铪/铌复合材料等^[1]。难熔金属材料具有高温强度大的特点, 但是在1000℃以上时会因氧化而使材料失效, 必须在其表面制备致密的高温抗氧化层, 使铂族金属如铂、铱成为人们关注的候选材料^[2]。加防护层的难熔金属及其合金成为宇航时代的新材料^[3]。

化学气相沉积(CVD)是利用气态物质在固体表面进行化学反应, 生成固态沉积物的工艺过程。可沉积金属、半导体元素、碳化物、氮化物、硼化物等, 可控制膜的组成及晶型; 能均匀涂覆几何形状

复杂的零件; 沉积膜层纯度高、致密、与基体结合牢固。所以CVD技术制备铂族金属涂层及难熔金属, 尤其是形状复杂的部件, 具有突出的优势^[4]。以下将分述已有报道的CVD技术制备高温抗氧化Ir、Pt涂层以及难熔金属(W、Mo、Ta、Nb、Re)的过程及性质。

1 CVD制备铂族金属高温抗氧化涂层

铂族金属不但具有良好的耐蚀性能和高温抗氧化性, 而且具有良好的延展性, 能适应基体弹性塑性变形及高温蠕变造成的应力变形。尤其是铱, 其熔点高达2440℃, 并且具有低的蒸气压、低的氧

* 收稿日期: 2007-03-26

作者简介: 魏燕, 女, 硕士研究生, 主要从事稀贵金属化学气相沉积制备与研究工作。

* 通讯作者: 胡昌义, 男, 研究员, 博士, 博士生导师, 主要从事贵金属材料的研究与开发工作。E-mail: hey@ipm.com.cn

基金项目: 云南省自然科学基金资助项目(2004E0064M)。

渗透率、低的氧化速率和低的氧化物挥发速率等,是目前 1800℃ 以上理想的抗氧化涂层材料。

1.1 铂族金属沉积前驱体

以 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_3 等为配体的传统无机铂族金属化合物是铂族金属的重要应用形式^[5]。尤其是铂族金属卤化物,是早期常用的沉积前驱体。由于它们自身固有的一些缺点,如不易挥发、不易分解,挥发和分解温度接近,使其在 CVD 法制备铂族金属的应用中受到限制。金属有机化合物因易挥发、易分解,挥发和分解温度相差较大等特点,受到人们的重视,成为铂族金属 CVD 的主要沉积前驱体。以金属有机化合物为前驱体的沉积方法被称为金属有机化学气相沉积(MOCVD)。

文献[5~7]详细介绍了乙酰丙酮钯 [$\text{Pd}(\text{acac})_2$]、乙酰丙酮铑 [$\text{Rh}(\text{acac})_3$]、乙酰丙酮铱 [$\text{Ir}(\text{acac})_3$] 的合成及热分解性质。从热化学分析角度给出了 CVD 的建议沉积温度。在氩气气氛下 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 的升华失重点为 201℃, 升华同时就会分解,且分解产物复杂,在高温缺氧时容易出现较多碳单质而引起碳沉积。空气中 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 的升华点为 187℃, 分解温度为 200℃, 两者的温度差有利于 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 升华为蒸气运送到基体周围再进行分解沉积,更符合 CVD 工艺的要求。所以制备钯涂层时,在空气气氛中更有利,也可以考虑氧气含量稍高于 21% 的氧-氩混合气体作为载气,并可根据其它工艺条件选择 200℃ 以上的沉积温度。合成的 $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 在 300℃ 分解产物最简单,作为 CVD 铑的建议温度。 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 在氧气气氛中自 258℃ 时开始燃烧分解并伴随着升华失重,分解产物稳定;氩气气氛中 239℃ 开始大量吸热,温度高于 300℃ 后开始热分解,但分解产物复杂。故 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 作为前驱体时,以掺适量氧气的惰性气体作载气可得到致密光亮的铱涂层。

1.2 CVD 铂、铱的基本过程

Ir 薄膜的主要制备方法有溅射物理气相沉积(PVD)^[8], 卤化物化学气相沉积(CVD)和金属有机化学气相沉积(MOCVD)^[9,10]等。PVD 法在复杂内表面的成膜能力较差。Ir 卤化物沉积温度高,产物对基片和设备腐蚀严重。MOCVD 方法可在较低的温度和较大的面积上制备形貌可控、厚度均匀的 Ir 薄膜,被广泛应用。

MOCVD 铱的最佳前驱体为 $\text{Ir}(\text{acac})_3$, 其具有较好的挥发性能和成膜性能。美国的 Ultramet 公司、Lewis 研究中心和 Harding 等对沉积铱有较深入

的研究,能够成功地用 MOCVD 法制备铱层^[2]。我国也开展了 MOCVD Ir 薄膜的研究工作。西北工业大学^[11]以 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 为前驱体,石英玻璃和 SiC 为基体材料进行了铱薄膜沉积试验。将固态 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 加热到升华的温度,升华气体被运载气体输运到已加热的基体处。在基体表面发生热分解反应而使 Ir 沉积下来。MOCVD 工艺参数为:前驱体挥发温度 $T_p = 175 \sim 230^\circ\text{C}$, 沉积温度 $T_D = 370 \sim 650^\circ\text{C}$, 载气 Ar 流量 300 mL/min, 真空度约 120 Pa。最终在前驱体快速失重的温度范围内(220 ~ 230℃)加热挥发 $\text{Ir}(\text{acac})_3$, 未通入 O_2 等活性气体,沉积温度为 600℃ 的石英基体上以较高的沉积速率获得了无杂质、致密连续的 Ir 薄膜。胡昌义等^[12]对 MOCVD 法制备铱的情况进行了评述,铱涂层作为高温抗氧化涂层,保护铱喷管在高温环境中的正常使用,延长使用寿命。

Pt 涂层常用的沉积方法同样为 MOCVD,最佳的沉积前驱体为 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ ^[13]。沉积过程与 Ir 极为相似。文献[14]在研究铂薄膜化学气相沉积的过程中给出了 MOCVD 的工艺参数:前驱体挥发温度 $T_p = 170 \sim 190^\circ\text{C}$, 沉积温度 $T_D = 450 \sim 700^\circ\text{C}$, 载气 Ar 流量 25 ~ 100 mL/min, 通入少量氧气除碳,制得的 Pt 薄膜以颗粒形式生长,大小为 3 ~ 5 μm 。

1.3 CVD 铂、铱的动力学研究

日本 Goto 等人针对贵金属薄膜作为电极材料的应用进行了研究^[4,15,16]。以 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 为原料,采用热壁式加热方式制备了铂、铱薄膜,选用的衬底材料有蓝宝石、石英玻璃和 Y_2O_3 等,得到了符合 Arrhenius 公式的铂、铱沉积动力学规律。胡昌义等研究了作为涂层的 Pt、Ir 的沉积规律^[14,17]。分别以 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 为前驱体,金属钼为基体,采用感应加热方式制备铂、铱薄膜。得到的 CVD 法制备 Pt、Ir 薄膜生长规律与 Goto 等人^[15,16]报道的不同:Pt、Ir 沉积速率和沉积温度之间不符合 Arrhenius 方程。Pt 沉积速率在基体温度为 550℃ 时达到最大值,小于 550℃ 时随沉积温度升高而直线上升,而大于 550℃ 时随沉积温度升高而直线下降。Pt 的沉积速率随沉积源加热温度的升高直线增加,通入氩气流速增加会降低 Pt 的沉积速率^[14]。Ir 薄膜沉积速率与沉积温度之间的关系和 Pt 相似,沉积温度在 750℃ 时的沉积速率最高,同样以颗粒形式长大^[17]。可见由于加热方式不同,沉积基体不同,确定的沉积条件差异较大,得到的 Pt、Ir 的沉积规律也大不相同。CVD 铂、铱

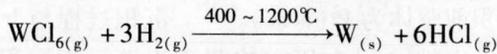
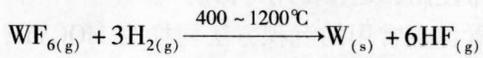
的关键在于选择合适的前驱体以及沉积参数, 基体选择、沉积温度、反应气体的种类等均对薄膜的纯度和致密度有重要影响。

2 CVD 技术制备难熔金属

难熔金属的制备方法主要有粉末冶金法和熔炼法^[18-20]。用 CVD 制备难熔金属与其它方法相比其优越之处在于: ①产品纯度高; ②晶粒细化, 高温时仍能抵抗晶粒长大; ③产品密度接近理论密度; ④较电弧熔炼和粉末冶金有较好的塑性, 可承受进一步的塑性加工。

2.1 CVD 钨

CVD 钨的基本原理是: WF_6 或 WCl_6 在一定温度下被氢气还原, 还原后的钨原子就沉积在一些特定的芯棒上。发生反应的温度范围很宽^[3]:



WF_6 的沸点低, 沉积可以在系统压力为正常压力或低压下进行^[20], 在氟化物系统中为了得到致

密的沉积层, H_2/WF_6 之比要在 3 ~ 6, 压力 2.67kPa 以下, 反应温度在 700 ~ 800°C^[3]。中南大学的李汉广^[21,22]详细介绍了莫斯科难熔金属与硬质合金研究所对钨的氟化物 CVD 过程的研究, 得出了沉积动力学规律。CVD 钨的沉积规律和其它难熔金属较为相似, 具有代表性。西北有色金属研究院^[23]通过氟化物气相沉积得到了密度为理论密度的 99%, 纯度 99.9% 的钨涂层。北京工业大学^[24]同样通过氟化物气相沉积, 制得了沿(200)晶面择优生长的高纯致密钨制品。

控制沉积层晶体结构取向是利用 CVD 法的一个重要的目的, 对于 CVD 钨来说, 表现得更为明显。表面具有[111]择优取向的钨具有最大电子发射电流密度, 表面具有[110]择优取向的钨真空电子功函数最高。氟化物沉积时通常仅有[100]晶面形成, 而由氯化物沉积钨可能沉积出不同取向的晶面^[25]。西北有色金属研究院^[25]在钼基体上由氢气还原氯化钨沉积得到了不同择优取向的钨涂层。由表 1 可知, CVD 钨的晶面取向与沉积条件密切相关。

表 1 钨的沉积条件与晶面择优取向的关系

Tab. 1 Relation between depositing conditions of W with preferred orientation of its crystal face

| 择优取向 | 基体温度/°C | 真空度/Pa | 混合气体比例(H_2/Cl_2) | Cl_2 流动速度/($L \cdot h^{-1}$) |
|-------|---------|------------------------------------|----------------------|----------------------------------|
| [110] | 1200 | $3 \times 10^2 \sim 4 \times 10^2$ | 任意气体组成 | 低氯气流动速度 |
| [110] | 1200 | $3 \times 10^2 \sim 4 \times 10^2$ | ≤ 2 (低氢气含量) | ≥ 8 (高氯气流速) |
| [111] | 1200 | $3 \times 10^2 \sim 4 \times 10^2$ | > 2 (高氢气含量) | ≥ 8 (高氯气流速) |

2.2 CVD 铼

文献[26]详述了氯化/还原沉积铼的过程。另一种沉积铼的方法是在较低温度(500°C), 使用 ReF_6 作为前驱体, 在基体表面被氢气还原。沉积层的微观结构可以通过控制铼在气相中的过饱和度和基体温度来控制。大多数的微观结构是柱状。CVD 铼层的力学性能在文献[30]中有所介绍, 不同温度时的抗拉强度如表 2 所示。CVD 铼的高温力学性能表现优异。

美国 Ultramet 公司于 20 世纪 80 年代开始从事金属铼的 CVD 制备技术研究, 已经制得了以金属铼为基体, 金属铼为高温抗氧化涂层的铼/铱高温发动机喷管, 并已成功应用于卫星姿控发动机上^[26-28]。国内胡昌义^[12,29]等采用 CVD 法成功制备

了铼/铱燃烧室, 并已进行初步的高空试车实验。

表 2 CVD 铼的室温及高温力学性能

Tab. 2 Mechanical properties of CVD Re at room temperature and elevated temperature

| | 屈服强度 /MPa | 极限抗拉强度 /MPa | 断裂延伸率 /% |
|--------|----------------|----------------|-------------|
| 室温 | (300)124 ~ 138 | (670) | (17) |
| 825°C | 338 | 434 | 12 |
| 1375°C | | 355 | 1.7 |

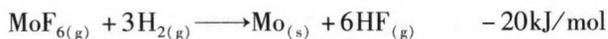
* 括号内数据表示未经热处理的 CVD 铼的室温力学性能, 其它数据均为材料经热处理后的试验结果。

2.3 CVD 钽

CVD 钽是 H_2 还原 $TaCl_5$ 的过程, 低温(900 ~ 992℃)沉积钽在动力学区内进行, 高温(992 ~ 1102℃)沉积则在扩散区内进行。钽浓度由高到低, 反应机理由表面反应控制转变为扩散控制^[30,31]。CVD 钽的过程及沉积规律与前述 CVD 钨极为相似。张长鑫等^[32]研究了在软钢、45#钢、不锈钢及镍基合金基体上, CVD 钽涂层的显微结构、中间层组成等。4 种基体和钽之间均生成了中间层, 能较好地改善 CVD 涂层与基体间的粘附性。某些金属间化合物的生成能提高涂层的抗蚀性、耐磨性以及强度, 并且在基体与涂层间起扩散障作用, 阻挡基体元素和涂层元素之间的相互扩散。

2.4 CVD 钼

文献[33]中 CVD 钼的原料为 MoF_6 和 H_2 , 以纯铜管为基体材料。 MoF_6 经恒温器加热到沸点(33.6℃)以上气化进入反应室, 总体反应方程式为:

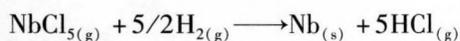


还研究了 4 种沉积温度下(700℃、800℃、900℃、1000℃), 沉积层的显微组织形态。发现钼沉积层的组织形态随沉积温度的不同而发生变化, 高温沉积时获得的沉积层为致密柱状晶组织; 低温沉积获得的沉积层为超细晶层状组织, CVD 钼的动力学规律和显微结构变化趋势与其它难熔金属相似。

2.5 CVD 铌

CVD 法制备铌的报道较为少见, 由于铌及其合金具有良好的焊接性能, CVD 铌在这方面便具有了特殊的用途。

20 世纪 80 年代末期, 美国 Ultramet 公司首先研究了铌、陶瓷喷管与异种金属的连接^[34]。这一连接过程主要通过金属钽或铌的 CVD 过程实现。其中, 铌在 1200℃ 下氢气还原 $NbCl_5$ 沉积得到铌, 方程式如下:



沉积的铌具有塑性, 维氏硬度为 60 ~ 70, 室温的极限抗拉强度为 200MPa, 机械加工性能良好, 将铌沉积在需要连接的部件外部, 包覆一圈, 成套筒状, 厚度约 1 ~ 5mm, 加工至适当的尺寸, 此部件便可和任何能够钎焊接的金属焊接在一起。在铌上沉积铌, 铌/铌之间可形成冶金结合, 铌/铌连接处的室温剪切强度试验结果表明, 沉积在铌上的套筒状铌发生塑性变形, 并未断裂, 剪切强度达

82MPa。连接陶瓷方面, 主要是陶瓷基复合材料(CMC), 铌和 CMC 之间形成机械连接, 两者的热膨胀系数相差较大, 当温度低于沉积温度 1200℃ 时, 产生冷缩装配, 连接的室温剪切强度试验结果表明, 材料断裂处发生在 CMC 处, 而不是连接处。

3 结 论

难熔金属由于其独特的性能, 在当今科学领域的应用越来越重要, CVD 法成功制取高纯致密难熔金属有利于其应用的推广。采用 CVD 法在难熔金属材料表面制备铂族金属薄膜作为高温抗氧化涂层, 更扩展了难熔金属材料在高科技领域的应用。由于 CVD 条件的多变复杂性, CVD 过程中各种沉积参数的改变对于 CVD 铂族金属涂层和难熔金属性质的影响, 还需更多更深入的研究。

参考文献

- [1] 陈健. 燃烧室新材料在卫星双组元低推力发动机上的应用[J]. 航天控制, 2001, (4): 8-14.
- [2] 郭珊云, 周光月, 陈志全, 等. 铂族金属化学气相沉积[J]. 贵金属, 2000, 21(4): 49-53.
- [3] 难熔金属文集编辑组. 难熔金属文集(第三册分册)[C]. 上海: 上海科学技术情报所, 1976, 24-74.
- [4] 胡昌义, 李靖华. 化学气相沉积技术与材料制备[J]. 稀有金属, 2001, 25(5): 364.
- [5] 梁广, 高文桂, 刘伟平, 等. 乙酰丙酮铌(II)的热分解行为[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(1): 153.
- [6] 梁广, 刘伟平, 高文桂, 等. 乙酰丙酮铌(III)的化学性质[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(11): 1969-1975.
- [7] 闫革新, 刘伟平, 高文桂, 等. 三(2,4-戊二酮)合铌(III)的热分解行为[J]. 化学学报, 2004, 62(19): 1906.
- [8] Mumtaz K, Echigoya J, Hirai T, et al. Iridium coatings on carbon-carbon composition produced by two different sputtering methods; a comparative study[J]. J of Materials Science Letters, 1993, (12): 1411-1412.
- [9] Smith D C, Pattillo S G, Zocco T G, et al. Low-temperature chemical vapor deposition of rhodium and iridium thin films[J]. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1990, 168: 369-377.
- [10] Sun Y M, Endle J P, Mahaffy R, et al. Iridium film growth with iridium tris-acetylacetonate oxygen and substrate effects[J]. Thin Solid Films, 1999, 346: 100-107.

- [11] 华云峰, 陈照峰, 张立同, 等. MOCVD Ir 薄膜的制备与沉积效果分析[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(1): 139 - 141.
- [12] 胡昌义, 邓德国, 高逸群. CVD 铱涂层/铼基复合喷管研究进展[J]. 宇航材料工艺, 1998, 28(3): 7 - 10.
- [13] Toivo T K, Mark J H. The Chemistry of metal CVD [M]. New York, NY (USA): VCH Publisher Inc., 1994. 354.
- [14] 胡昌义, 尹志民, 王云, 等. 铂薄膜化学气相沉积动力学规律探讨[J]. 贵金属, 2003, 24(1): 21 - 25
- [15] Goto T, Vargas R, Hirai T. Preparation of iridium and platinum films by MOCVD and their properties[J]. Institute for Material Research, Tohoku University, Japan, Journal De PhysiqueIV, 1993, 3: 297.
- [16] Goto T, Vargas J R, Hirai T. Preparation of iridium Clusters by MOCVD and their electrochemical properties[J]. Materials Science and Engineering, 1996, A217/218: 223 - 226.
- [17] 胡昌义, 李靖华, 王云, 等. Ir 薄膜的化学气相沉积制备积 SEM 研究[J]. 有色金属, 2002, 54(增刊): 33 - 36.
- [18] 陶正兴, 难熔金属领域的若干重要进展与动向(上)[J]. 上海钢研, 1995, (2): 54.
- [19] 刘世友. 铼的应用现状与展望[J]. 稀有金属与硬质合金, 2000, (140): 59.
- [20] 彭志辉. 稀有金属材料加工工艺学[M]. 湖南长沙: 中南大学出版社, 2003. 154 - 156; 237 - 244.
- [21] 李汉广, 彭志辉. 氟化物 CVD 法直接制取特纯高致密异型钨制品[J]. 稀有金属材料与工程, 1994, 23(6): 74 - 77.
- [22] 李汉广. 独联体国家的难熔金属氟化物化学气相沉积技术(下)[J]. 稀有金属与硬质合金, 1995, (120): 48.
- [23] 杜继红, 李争显, 周慧黄, 等. 氟化物气相沉积制备钨制品[J]. 硬质合金, 2003, 20(3): 165 - 166.
- [24] 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.
- [25] 杜继红, 李争显, 高广睿. 钨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.
- [26] Sherman A J, Tuffias R H, Kaplan R B. The properties and application of rhenium produced by CVD[J]. JOM, 1991, 43(7): 20.
- [27] Melvin L Chazen. Materials property test result of rhenium [R]. AIAA Paper95 - 2938, 31st Joint Propulsion Conference, San Diego, CA: 1995.
- [28] Fortini A J, Tuffias H, Advanced materials for chemical propulsion oxide iridium rhenium combustion chamber [R]. AIAA - 99 - 2894, 35th Joint Propulsion Conference. Los Angeles, California: 1999.
- [29] 李靖华, 胡昌义, 高逸群. 化学气相沉积法制备铼管的研究[J]. 宇航材料工艺, 2001, 31(4): 54 - 57.
- [30] 张长鑫. 化学气相沉积钽的动力学[J]. 北京钢铁学院学报, 1983, (4): 106 - 109.
- [31] 徐学珍, 许效红, 张长鑫, 等. 化学气相沉积钽的动力学模型[J]. 有色金属, 1995, (4): 26 - 39.
- [32] 张长鑫, 龙民, 刘秀坤. 不同基体上化学气相沉积钽[J]. 稀有金属, 1992, (4): 255 - 257.
- [33] 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.
- [34] Tuffias R H, Brockmeyer J W, Fortini A J, et al. Engineering issues of iridium/rhenium rocket engines revisited [R]. AIAA 99 - 2752, 35th Joint Propulsion Conference., Los Angeles, California: 1999.