



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01822255.2

[43] 公开日 2004年9月22日

[11] 公开号 CN 1531605A

[22] 申请日 2001.11.20 [21] 申请号 01822255.2

[30] 优先权

[32] 2000.11.27 [33] US [31] 60/253,116

[32] 2001.6.1 [33] US [31] 60/295,417

[86] 国际申请 PCT/US2001/043376 2001.11.20

[87] 国际公布 WO2002/042513 英 2002.5.30

[85] 进入国家阶段日期 2003.7.24

[71] 申请人 卡伯特公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 罗伯特·B·福德

克里斯托弗·A·迈卡卢克

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

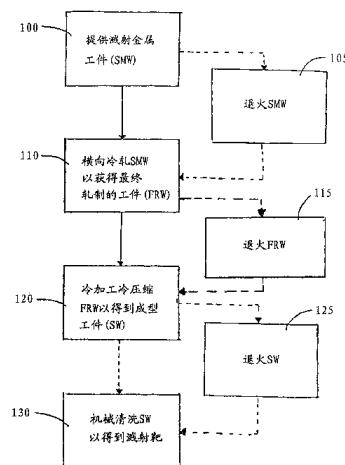
代理人 宋莉 贾静环

权利要求书4页 说明书13页 附图7页

[54] 发明名称 空心阴极靶和其制备方法

[57] 摘要

公开了一种溅射靶和制备溅射靶的方法。该方法包括如下步骤：提供一种由电子管金属制成的溅射金属工件；横向冷轧溅射金属工件以获得轧制工件；并冷加工该轧制工件以获得成型工件。该溅射靶显示出基本上一致的颗粒结构和/或至少在侧面上具有晶体结构。



1. 一种制造溅射靶的方法, 包括如下步骤:  
提供包括至少一种电子管金属的溅射金属工件;  
5 横向冷轧溅射金属工件以获得轧制工件; 和  
冷加工该轧制工件以获得成型工件。
2. 权利要求 1 的方法, 进一步包括在横向冷轧和冷加工步骤之间对溅射金属工件消除应力。
3. 权利要求 2 的方法, 其中消除应力的步骤是在约 600°C 至约 850°C 温  
10 度下进行的。
4. 权利要求 1 的方法, 其中在横向冷轧和冷加工步骤之间溅射金属工件不退火或不消除应力。
5. 权利要求 1 的方法, 进一步包括在横向冷轧和冷加工步骤之间对溅射金属工件退火的步骤。
- 15 6. 权利要求 2 的方法, 其中退火的步骤是在约 950°C 至约 1300°C 温度下进行的。
7. 权利要求 3 的方法, 其中消除应力步骤包括对溅射金属工件消除应力约 2 小时。
8. 权利要求 6 的方法, 其中退火步骤包括对溅射金属工件退火约 2 小时。
- 20 9. 权利要求 1 的方法, 其中电子管金属是钽、铌或其合金。
10. 权利要求 1 的方法, 其中所述电子管金属是铜。
11. 权利要求 1 的方法, 进一步包括机械清洗成型工件的步骤以获得溅射靶。
12. 权利要求 1 的方法, 其中提供溅射金属工件的步骤包括如下步骤:  
25 平面锻压包括至少一种电子管金属的锭料;  
将锻压锭料切成平板; 和  
机械清洗该平板。
13. 权利要求 1 的方法, 其中横向冷轧步骤包括在第一方向冷轧作为轧制工件的轧溅射工件多次和在垂直于第一方向的第二方向冷轧多次。
- 30 14. 权利要求 1 的方法, 其中横向冷轧步骤包括在第一方向和第二方向冷轧作为轧制工件的溅射工件同样的次数。

15. 权利要求 13 的方法, 其中横向冷轧步骤包括在第一方向冷轧溅射工件多次, 然后在第二方向冷轧轧制工件多次。
16. 权利要求 1 的方法, 其中轧制的工件具有预定的冷轧厚度。
17. 权利要求 16 的方法, 其中预定冷轧厚度为约 0.25 英寸至约 2 " 尺寸。
- 5 寸。
18. 权利要求 1 的方法, 进一步包括在横向冷轧步骤之前该对溅射金属工件退火的步骤。
19. 权利要求 18 的方法, 其中横向冷轧步骤之前的退火步骤是在约 1050°C 至约 1300°C 温度下进行的。
- 10 20. 权利要求 1 的方法, 其中冷加工轧制工件的步骤包括深冲轧制工件、旋转成型轧制的工件, 或旋压成型轧制的工件, 或其结合。
21. 权利要求 1 的方法, 其中冷加工轧制工件的步骤包括首先深冲轧制的工件形成预成型品, 然后在心轴上旋压成型预成型品。
22. 权利要求 17 的方法, 其中横向冷轧步骤之前的退火步骤包括对溅射
- 15 金属工件退火约 2 小时的步骤。
23. 权利要求 1 的方法, 其中成型工件相对于轧制溅射金属工件 (SMW) 显示出至少 50% 的冷轧压缩。
24. 权利要求 1 的方法, 其中成型工件侧壁相对于轧制溅射金属工件 (SMW) 显示出小于 50% 的冷轧压缩。
- 20 25. 权利要求 1 的方法, 其中成型工件为圆柱形或杯形。
26. 权利要求 1 的方法, 其中冷加工轧制工件的步骤包括深冲轧制的工件、或旋转成型轧制的工件, 或两者结合。
27. 权利要求 1 的方法, 进一步包括在冷加工步骤后对成型工件消除应力的步骤。
- 25 28. 权利要求 1 的方法, 进一步包括在冷加工步骤后对成型工件退火的步骤。
29. 权利要求 27 的方法, 其中冷加工步骤之后的消除应力步骤是在约 600°C 至约 850°C 温度下进行的。
30. 权利要求 28 的方法, 其中冷加工步骤之后的退火步骤是在约 900°C
- 30 至约 1300°C 下进行的。
31. 权利要求 1 的方法, 其中溅射靶为杯形或圆柱形, 高度约 10.5 英寸,

内径约 9.25 英寸,外径约 9.50 英寸,侧壁厚度约 0.25 英寸。

32. 一种从用过的根据权利要求 1 方法制造的溅射靶回收电子管金属的方法,包括氢化电子管金属以得到氢化的电子管金属的步骤。

33. 权利要求 32 的方法,进一步包括如下步骤:

- 5 碾磨氢化的电子管金属以得到电子管金属氢化的粉末;  
从非氢化的金属外壳上分离氢化的电子管金属,  
对电子管金属氢化的粉末脱气以得到脱气的电子管金属粉末; 和  
加工该脱气的电子管金属粉末以得到电子管金属锭料。

10 34. 权利要求 1 的方法,其中所述成型工件具有边缘,其中冷轧所述边缘以形成凸缘。

35. 权利要求 1 的方法,其中所述溅射金属工件是板材,第二金属背板在轧制工件冷加工之前粘结到第一板材上。

36. 权利要求 35 的方法,其中所述粘结是爆炸粘接、机械粘合法、辊压接合、或其结合。

15 37. 权利要求 35 的方法,其中所述第二金属背板是铜。

38. 权利要求 35 的方法,其中所述第二金属背板是一种不同于所述溅射金属工件的金属。

39. 权利要求 1 的方法,进一步包括冷加工轧制工件之前从所述轧制的工件切下圆盘形工件。

20 40. 一种根据权利要求 1 方法制造的溅射靶。

41. 包括权利要求 40 的溅射靶的溅射靶组件,进一步包括由粘结在溅射靶侧壁上的非溅射材料制成的顶部,或由非溅射材料制成的外壳,其中溅射靶固定在外壳上,或两者。

25 42. 权利要求 41 的溅射靶组件,其中顶部由具有坚固(100)晶体结构的电子管金属基底材料制成。

43. 权利要求 42 的溅射靶组件,其中电子管金属基底材料是钽基材料、铌基材料或两者。

44. 权利要求 42 的溅射靶组件,其中电子管金属基底材料是具有坚固(100)晶体结构的电子管金属或其合金。

30 45. 权利要求 44 的溅射靶组件,其中电子管金属合金包括钽和钨。

46. 权利要求 41 的溅射靶组件,其中顶部由非氢化材料制成。

47. 权利要求 41 的溅射靶组件,其中外壳由非氢化材料制成。
48. 权利要求 47 的溅射靶组件,其中外壳包括铝、铜或两者。
49. 一种包括至少一种电子管金属的靶,其中所述靶具有 HCM 设计,并且所述靶具有
- 5 a) 颗粒尺寸为 5 ASTM 或更小;
- b) 混合的(111)-(100)球状晶体结构;
- c) 均匀的颗粒尺寸,其中颗粒尺寸变化为 $\pm 2$  ASTM;或其组合。
50. 权利要求 49 的靶,其中所述靶具有三个性能中的至少两个。
- 10 51. 权利要求 49 的靶,其中所述靶具有全部三个性能。
52. 权利要求 49 的靶,其中所述靶为至少部分重结晶的。
53. 权利要求 49 的靶,其中所述靶为至少 95%重结晶的。
54. 权利要求 49 的靶,其中所述靶为完全重结晶的。
55. 权利要求 49 的靶,其中性能 a)存在,并且所述主要的(111)-型球状
- 15 晶体结构无尖锐的、局部(100)晶体结构带。
56. 权利要求 49 的靶,其中性能 a)存在,并且所述颗粒尺寸为约 5 ASTM 至约 13 ASTM。
57. 权利要求 49 的靶,其中性能 a)存在,并且所述颗粒尺寸为约 5 ASTM 至约 10 ASTM。
- 20 58. 权利要求 49 的靶,其中性能 a)存在,并且所述颗粒尺寸为约 7 ASTM 至约 9 ASTM。
59. 权利要求 1 的方法,其中所述冷加工为多向冷加工。

## 空心阴极靶和其制备方法

## 技术领域

5 本发明涉及一种溅射靶和其制备方法。

## 背景技术

多种溅射工艺用于影响基底表面上薄膜的沉积。沉积金属薄膜,例如薄膜半导体装置上的金属薄膜,可以由磁控溅射装置或其他溅射工艺形成。该磁控溅射装置诱导气体等离子体轰击靶,制靶材料的表面粒子溅射出来,并在基底表面上沉积为薄膜或层。通常,平面盘状或长方形溅射源被用作靶,溅射出来的原子沿着瞄准线轨迹运动,沉积在薄片上,薄片的沉积面平行于靶腐蚀面。倒置的坩埚或杯状空心阴极磁控管(HCM)溅射靶可以用作制靶材料。内腔或溅射腔定义为包括以上述方式腐蚀靶内壁表面等离子体的靶。用于空心阴极靶的溅射系统的特征是其沉积的薄膜能够充满基底深和狭窄的孔道。从靶内壁溅射出来的靶原子的通过等离子体离子化实现上述内容。然后磁场引导离子至垂直于基底的方向。

10

15

包括众所周知的"正交场"电离气体放电原理的直流磁控溅射或标准磁控溅射给出很高的沉积速率,以及其他非常合乎需要的参数。磁场增强的放电等离子体在现有的条件之下允许很高的能量密度直接导致高沉积速率。

20 使用该工艺,涂层在低压力下为高沉积速率,可以实现良好的统一性和步骤有效性。也可以使用RF(射频)交流电压代替磁控溅射中的直流电压。然而,上述工艺的一个缺点是提供的良好沉积均匀性引起靶腐蚀非常不均匀。因此,靶使用寿命受到损害。

溅射装置和方法的例子公开于美国专利号 5,693,197 Lal 等,美国专利号 25 5,997,697 Guenenfelder 等,美国专利号 5,865,961 Yokoyama 等,美国专利号 5,855,745 Manley,美国专利号 6,033,536 Ichihara 等,美国专利号 5,529,674 Hedgcoth,美国专利号 5,656,138 Scobey 等,美国专利号 6,063,245 Frach 等,美国专利号 5,437,778 Hedgcoth,美国专利号 6,077,407 Liehr 等,美国专利号 5,770,025 Kiyota,美国专利号 5,188,717 Broadbent 等,美国专利号 5,171,30 415 Miller 等,美国专利号 6,083,364 Ikeda 等,美国专利号 3,884,793 Penfold 等,和美国专利号 5,393,398 Sugano,这里全文引入作为参考。

通常使用经过焊接和/或深冲成型制造的坩锅制备钽空心阴极磁控管 (HCM) 溅射靶。该工艺易于给阴极带来不均匀的冶金相, 这对溅射性能有害。例如, 熔焊珠粒和周围的加热-影响区域显示出不同于主体材料的颗粒结构和晶体结构。该冶金的不均匀性可能产生发散磁场, 妨碍溅射过程。同样地, 板材退火或者消除应力的深冲或旋压可能使得工件产生少量不均匀的应变, 产生可变的退火响应和/或溅射腐蚀。从而, 如上所述制备的 HCM 靶的一个缺点是腐蚀不均衡, 由于基底上制靶材料沉积不均匀, 导致每个钽 HCM 靶只能制备少量合格的薄片。

在靶及其相关的磁场方面, 两个主要目标是均匀腐蚀靶和在基底上均匀沉积制靶材料。

试图实现上述目的溅射工艺包括使用旋转磁铁直流磁控溅射, 或者溅射装置中使用附加的静止组件。第一种涉及的工艺解决了材料利用率问题, 通过移动靶表面上的磁体结构以同时获得均匀的材料利用率和适当的步骤有效性。第一种工艺的例子公开于美国专利号 5,770,025 Kiyota, 美国专利号 5,188,717 Broadbent 等, 美国专利号 5,171,415 Miller 等和美国专利号 6,083,364 Ikeda 等, 这里全部引入作为参考。第二种工艺的例子公开于美国专利号 5,393,398 Sugano, 其中颗粒阻止器放置在靶和之间, 以便在基底上产生均匀的沉积层。然而, 因为需要使用复杂和/或昂贵的具有溅射装置的设备, 上述工艺是不利的。

上述全部专利和出版物这里全文引入作为参考。

### 发明内容

本发明涉及一种溅射靶, 例如 HCM 靶, 优选显示出基本上均匀的颗粒结构和至少侧面上的晶体结构(texture)。优选, 溅射靶内部的应变至少在整个侧面上基本上是完全均匀分布的。该溅射靶优选显示出基本上均匀的溅射腐蚀。

本发明也涉及一种制造空心阴极磁控溅射靶的方法, 适用于在基底上沉积均匀的溅射材料薄膜, 以及一种根据该方法制造的溅射靶。本发明可以用于不同的实施方案, 适用于在不同形状的基底上沉积薄膜。本发明的靶优选在操作期间腐蚀均匀, 不需要活动部件或者附加的组件, 因此提供了一种简单、划算和可靠的磁控溅射系统。

本发明进一步提供了一种制造溅射靶的方法,包括如下步骤:提供一种由电子管金属制成的溅射金属工件;横向冷轧溅射金属工件以获得轧制工件;并冷加工该轧制工件以获得成型工件。非必要地,该方法进一步包括在横向冷轧和冷加工步骤之间的对溅射金属工件退火的步骤。

- 5 本发明范围进一步包括一种含有上述溅射靶的溅射靶组件,此外包括由连接在溅射靶侧壁的非溅射或抗溅射材料制成的至少一个顶部,以及由非溅射材料制成的外壳,其中溅射靶固定在外壳上。

本发明进一步涉及靶,例如 HCM 靶。

- 10 应当理解的是上述一般说明和下列详细说明都仅仅是示范性的和说明性的,仅仅是用来进一步解释本发明和权利要求的。并入和构成本申请一部分的附图例举说明了本发明的几个示范实施方案和说明书,用来说明本发明的原理。

#### 附图说明

- 15 参考附图可以更加完整地理解本发明。附图是用来例举说明本发明的示范性实施方案,不是对本发明范围的限定。

图 1 是磁控溅射装置一个实施方案的略图,使用了根据本发明方法制造的溅射靶;

- 20 图 2 是图 1 溅射靶的透视图;

图 3 类似于图 2 的视图,显示出本发明制造的溅射靶组件的一个实施方案;

图 4a 和 4b 是根据本发明方法的横向冷轧步骤示意图;和

图 5 是表示根据本发明方法的方法步骤的流程图。

- 25 图 6-9 是显示出实施例样品粒径分布的图表。

#### 具体实施方式

- 30 本发明提供了一种制造溅射靶的方法。该方法包括提供一种由电子管金属制成的溅射金属工件,电子管金属优选钽或铌或其合金。其后,横向冷轧溅射金属工件以获得轧制工件。然后冷加工溅射金属工件以获得成型工件。根据本发明,非必要地在横向冷轧和冷加工步骤之间对溅射金属工件退火。



在某些实施方案中,取消了非必要的退火步骤。

本发明进一步涉及一种溅射靶。该溅射靶优选显示出基本上一致的颗粒结构和/或至少在侧面上具有晶体结构。优选,溅射靶内部的应变至少在靶的整个侧面上基本上是完全均匀分布的。从而该溅射靶优选显示出基本上均匀的溅射腐蚀。

作为一个选择,本发明进一步包括一种含有上述溅射靶的溅射靶组件,此外包括由连接在溅射靶侧面的非溅射或抗溅射材料制成的至少一个顶部,以及由非溅射材料制成的外壳。该溅射靶固定在外壳上。

参考图 1,以示意形式举例说明了使用由本发明溅射靶的磁控溅射装置的一个实施方案。如图 1 中描绘,磁控溅射装置 1 包括坩锅形的溅射靶 3,即如图 2 中透视法所示的细长形中空杯状的元件 2。溅射靶 3 包括内壁 9,外壁 11,和顶部 15。在图 1 中,溅射靶 3 显示出已经放置在外壳或衬里 20 内形成所示的溅射组件 4。装置 1 进一步包括在基片座上的基底 5,位置靠近溅射靶 3 的内壁确定的溅射腔 7。溅射靶 3 的外壁 11 附近标为 13,例如永久磁铁或电磁铁,以提供 MF 磁力线,即基本上平行于溅射靶和其内壁 9 的纵轴 L。本领域技术人员将迅速地认识到 MF 磁力线产生一个物质陷阱以贮存溅射靶 3 的辉光放电电子。方式 13 可以具有多种形式,例如多个条状磁铁,多个环形磁铁,或任何其他产生如图 1 所示 MF 磁力线的方式。装置例如图 1 装置的操作方法是本领域技术人员公知的。使用图 1 的装置在压力室中在惰性气体例如氩气(Ar)存在下进行溅射过程,包括在腔 7 内惰性气体分子的离子化。通过在靶 3 和基片座 6 间加一电压产生的电场影响下产生离子化,以产生等离子体或离子化惰性气体分子。然后该等离子体轰击溅射靶 3 的内壁 9,使得原子从靶内部表面溅射出来。然后溅射出来的靶原子穿过等离子体,其中一部分溅射出来的靶原子通过等离子体离子化。一旦离子化,由于外部磁场作用,靶阴离子沿着垂直于基底 5 表面的轨道运动,随后以沉积层的形式沉积在基底上。根据本发明,溅射靶 3 的形成应可以提供在基底上良好的沉积均匀性,同时腐蚀基本上均匀,无需在溅射装置内使用例如旋转磁铁或基底上使用活动部件,无需附加的组件加入溅射装置。尽管不必需,这些工艺可以非必要地用于本发明。

本发明优选提供一种适用于 HCM 组件的溅射靶,至少内侧面附近具有基本上同质的微观结构,即至少内侧面附近基本上一致的颗粒结构和晶体结

构。本发明进一步提供了一种制造上述溅射靶的方法。

本发明的一个实施方案描绘成图 5 中的流程图,其中某些非必要的步骤已经用断线箭头表明。根据本发明,如图 5 所示,在步骤 100 提供由电子管金属制成的溅射金属工件,例如铌(Nb)、钽(Ta)、铝(Al)、钛(钛)、钒(V)、  
5 锆(Zr)或其合金(在下文中称为"溅射金属")。为了本发明的目的,电子管金属包括铜(Cu)。在步骤 100 之前,可以使用任何标准、常规的步骤,例如熔化和平面锻压等。为了提供溅射金属工件,首先优选平面锻压由电子管金属制成的锭料,切成平板并机械清洗。锻压溅射金属成为扁平物,切成平板并机械清洗以提供溅射金属工件的步骤是常规的,例如公开于 C. Pokross,控制  
10 钽板的晶体结构, Journal of Metals, 1989 年 10 月, 46-49 页; J. B. Clark, R. K. Garrett, Jr., T. L. Jungling, 和 R. I. Asfahani, 横轧对纯钽显微结构和晶体结构的影响, Metallurgical Transactions A, 23A, pp. 2183-2191, 等, 这里全部引入作为参考。

然后所述溅射金属工件用作"轧制工件",并以预定的冷轧厚度进行步骤  
15 110 横向冷轧以获得轧制的工件。尽管可以容易地使用其它的厚度,优选预定的冷轧厚度为约 1/4 英寸到约 1 英寸或更多。本发明上下文所述的"轧制工件"定义为依次经过首先轧制步骤和横向冷轧制造的工件,其中使用溅射金属工件直到轧制的工件具有预定的冷轧厚度。在如图 4a 和 4b 所示的横向冷轧步骤中,轧制工件 19 经过垂直于锭料"A"中轴(中心线)方向的常规冷  
20 轧装置 17,形成另一个较薄的轧制工件 21。其后,每个逐位的轧制工件 21 旋转 90 度,然后在平行于锭料中心线方向冷轧直至达到预定厚度。优选,冷轧首先在优先方向"A"进行多次,其后在垂直于方向"A"的第二方向"B"继续冷轧多次直至轧制工件达到预定冷轧厚度,产生如图 4b 所示的轧制的  
25 工件 23。优选,"A"方向的冷轧赋予真应变约 -1.3,"B"方向冷轧赋予真应变约 -1.4。轧制工件的横向冷轧均匀地硬化工件并促进有利的退火响应。该工艺公开于 J. B. Clark, R. K. Garrett, Jr., T. L. Jungling, 和 R. I. Asfahani, 横轧对纯钽显微结构和晶体结构的影响, Metallurgical Transactions A, 23A, pp. 2183-2191; 和 J. B. Clark, R. K. Garrett, Jr., T. L. Jungling, R. A. Vandermeer, 和 C. L. Vold, 工艺参数对钽晶体结构和晶体倾斜度的影  
30 响, Metallurgical Transactions A, 22A, pp. 2039-2048 可以使用这些工艺,这里引入这些文献的全文作为参考。

优选,溅射金属工件在如断线箭头指出的上述横向冷轧步骤之前的步骤 105 退火。 优选退火在  $5 \times 10^{-4}$  托或更高的真空下,并且在足够的温度和时间内进行,以保证部分完成平面锻压轧制板的重结晶。 优选,退火温度为约 950°C到约 1300°C,优选进行约两个小时,然而可以使用其他退火温度和/或时间。 该退火步骤有利于任何严重加工硬化颗粒的重结晶或回收,接着能够通过重冷轧最终板材引起的应力以更加有效的方式分配,并增强冷轧和退火板材的显微结构和晶体结构均匀性。 钽加工使用的中间退火工艺和这里可以使用的中间退火工艺公开于 J. B. Clark, R. K. Garrett, Jr., T. L. Jungling, 和 R. I. Asfahani, 横轧对纯钽显微结构和晶体结构的影响, Metallurgical Transactions A, 23A, pp. 21832191;和 C. A. Michaluk,影响钽机械性能和晶体结构的因素, Tantalum, E. Chen, A. Crowson, E. Lavernia, W. Ebihara, 和 P. Kumar (eds.), The Minerals, Metals, and Materials Society, Warrendale, PA, 1996, pp. 205-217; C. A. Michaluk, D. B. Smathers, 和 D. P. Field, 局部晶体结构对钽溅射性能的影响, Proceedings of the Twelfth International Conference on Textures of Materials, J. A. Szpunar (ed.), NRC Research Press, Ottawa, 1999, pp.1357-1362, 这里全部引入作为参考。

在一个实施方案中,在横轧步骤 110 后,最终的轧制工件(FRW)可以在步骤 115 中退火或消除应力,以软化 FRW 并改善 FRW 的可成型性。 优选退火或消除应力在  $5 \times 10^{-4}$  托或更高的真空下,并且在足够的温度和时间内进行,以保证回收或完成 FRW 的重结晶。 优选,消除应力温度为约 600°C到约 850°C,退火温度为约 950°C到约 1300°C,尽管可以使用其他温度。 优选消除应力和退火时间优选为约两个小时,然而可以使用其他时间。 在横向冷轧和冷加工步骤之间的对轧制工件退火的另一个优点是由于降低了流变应力,大大改善了成型工件的表面光洁度,主要因为相对于未退火的对应物(对应物相当于不在步骤 115 进行退火的轧制工件)更加容易成型。 由于根据原设备制造厂(OEM)的需要,成型工件可能已经具有可接受的表面光洁度,因此退火步骤 115 有利于减少对机械清洗成型工件的步骤 130 的需求。

在本发明的第二个实施方案中,轧制工件在横向冷轧步骤后和冷加工成为预定目标形状前不进行退火。 取消退火步骤防止横轧板材赋予的大量 (heavy amount of)冷加工在成型之前松弛。 因为 FRW 保留了横轧赋予的冷加工,成型赋予工件的真应变的平均量优选小于 -0.2。 因此,沿工件长度

的总应变不会变化以显著地影响成型工件的退火响应，并且成型工件的退火将产生细颗粒结构。

在横向冷轧和非必要的消除应力或退火(115)步骤后，该工件被用作坯件(blank)并在步骤120成型为相当于溅射靶形状的预定目标形状。冷加工步骤优选包括深冲和/或可以包括旋转-成型(例如旋压成型法)轧制工件成为成型工件，在成型后赋予成型工件(SW)侧面最低量的应变(例如工件中约-2.5的最小应变)。通过限制操作120中赋予侧面应变的量，非均匀应变的严重程度和应变梯度优选为最小，并较少地影响到最终溅射靶的冶金性能。优选，预定目标状态相当于杯形或圆柱形，如图2和3所示。通常靶基底(35)、半径(33)、中间壁(31)和上壁(29)的位置如图3所示。本发明溅射靶的形状不必是圆柱形或杯形，溅射靶在垂直于纵轴L方向的横截面不必是圆形。

用于本发明工艺的冷加工优选是多向冷加工，它优选产生许多优点例如精细和/或均匀颗粒尺寸和/或良好的晶体结构。优选通过如上所述旋压成型实现多向冷加工。

在一种更加优选的实施方案中，在横向冷轧后(优选，将已经横向冷轧的材料切成盘状或矩形材料，用于形成预成型品)，优选通过深冲该轧制工件形成具有杯子形状的预成型品来实现获得成型工件的轧制工件冷加工。然后，优选在预成型品材料心轴上进行旋压成型以形成最终的成型工件，通常是如图3所示的杯子形状。通过旋压成型法的多向冷加工工件具有很多优点，包括但不限于，赋予成型工件更大量的剪切应变，导致在退火后工件更细和更加均匀的颗粒尺寸。

优选，预定目标形状在冷加工步骤后进一步在断线箭头所示的步骤125消除应力或退火，优选消除应力温度约600°C - 约850°C，退火温度约950°C - 约1300°C，尽管可以使用其他温度。消除应力或退火步骤125是在真空或惰性气氛下进行的，优选的时间为约15分钟到约2小时。成型工件(SW)的应变均匀性保证溅射金属均匀地退火，因此确保基本上一致的颗粒结构和/或至少成品溅射靶内侧面附近的晶体结构。该成型工件可以在步骤130进行机械清洗，以得到符合OEM尺寸需求的溅射靶。正如前面提到的那样，形成溅射靶可以不进行机械清洗步骤，只要该成型的工件符合OEM规定的表面光洁度需求。在一个优选的实施方案中，溅射靶是杯形或圆柱形，高度约10.5英寸，内径9.25英寸，外径约9.50英寸，侧壁厚度约0.25英寸。

本发明的溅射靶优选具有为溅射靶一部分的凸缘。换句话说，该凸缘是作为溅射靶整体或整体部件的一部分，因此不用将单独的凸缘熔焊到溅射靶上。凸缘可通过轧制溅射靶边缘至所需的凸缘长度形成。可以通过在元件收口部分使用超大尺寸材料，或通过使用来自深冲工艺的"压紧"实现轧制。

5 靶边缘，例如，如图1所示通过数字27标出。

根据本发明制造溅射靶的方法进行步骤有利于提供在溅射期间腐蚀基本上均匀的靶，而且在基底上得到基本上均匀沉积的制靶材料，同时不需要使用复杂和昂贵的组件，例如溅射装置上为了获得上述优点的运动部件和/或附加的组件。通过本发明方法步骤制造的溅射靶优选显示出基本上一致的

10 颗粒结构和/或至少其整个内侧壁的晶体结构。任何溅射靶内部的应变优选至少在整个侧壁上基本上完全均匀分布，产生均匀的退火响应和溅射腐蚀。

在一个实施方案中，由至少一种电子管金属制成的靶优选具有细小的粒径和/或均匀的颗粒尺寸。此外，优选靶具有均匀的晶体结构。更详细地，优选含有至少一种电子管金属的靶具有5 ASTM或更高的(即更小)粒径，更优选约5 ASTM至约13 ASTM，还更优选约5 ASTM至约10 ASTM，最优选

15 约7 ASTM至9 ASTM。此外或替代地，靶具有均匀的颗粒尺寸，例如，靶全部的粒径变化是 $\pm 2$  ASTM，或 $\pm 1$  ASTM或更小。此外或替代地，该靶可以具有极好的晶体结构(texture)例如混合的(111)-(100)球状的晶体结构，优选无尖锐的、局部的强(100)晶体结构带。换句话说，晶体结构中的具有垂直

20 溅射表面方向的(100)取向的颗粒溅射出来，使得没有探测到晶体结构(100)局部分组(localized groupings)。优选，本发明的靶是至少部分重结晶的，至少靶75%是重结晶的和更优选至少靶95%是重结晶的，还更优选至少靶98%是重结晶的。最优选，靶是完全重结晶的(即100%重结晶)。优选，靶具有一种或多种或以上全部关于晶体结构和粒径的所述性能。靶优选具有如上

25 所述的HCM设计，并具有一种或多种或以上全部性能。

在一个优选的实施方案中，通过发散磁场基本上消除或完全除去本发明方法靶颗粒的取向。该发散磁场优选由于减小颗粒错位而消除。换句话说，在一个优选的实施方案中，本发明改善磁场排列使得磁场的取向相同或基本上相同。允许磁场的取向平行于溅射材料流动方向，因此消除了对抗或干扰

30 磁场。这优选产生改善的溅射质量和/或非常合乎最终用户需要的效能。

优选，根据本发明，将如上所述生产的溅射靶放入外壳或衬里内，例如

图 1 中的外壳 20 内。外壳由较轻的和价格低于溅射靶电子管金属的材料组成，因此避免了溅射靶不必要地增加重量，由此在溅射真空室中相对容易的装配靶和溅射外壳组件，同时节约了费用。优选，外壳也可以由非氢化材料组成，例如非氢化金属。非氢化金属的实施例包括但是不局限于铝或铜。

- 5 通过在冷加工材料之前粘结金属背板例如铜板到电子管金属上，金属外壳或背板可以优选构成溅射靶部分。例如，粘结金属背板可以通过工艺方法如爆炸焊接、机械粘合法、辊压接合等进行。一旦金属背板粘结到电子管金属板上，然后将具有背板的复合板材进行本发明如上所述的工艺。在电子管金属靶上粘结金属背板或金属套的特定方法避免了最终用户的附加步骤，其中最终用户通常接受钽靶，例如，然后必须将铜金属外壳装配到已经成型的溅射靶上(例如罐形靶)，这导致额外的加工和人工费用以及时间延误。通过在溅射靶形成之前，装配背板为电子管金属板部分，可以极大地减少制造费用和时间延误。

外壳的一个功能是赋予溅射靶结构完整性。因此，外壳的存在允许沿  
15 HCM 内壁的溅射制靶材料几乎完全消耗，例如，消耗至衬里厚度小于 0.1"。没有外壳，在不损失其结构完整性条件下溅射靶不能腐蚀至最小要求厚度。

当外壳由非氢化材料组成的时候，允许回收来自使用过的溅射靶的电子管金属。通过将复合 HCM 靶暴露在氢的正压气氛和高于约 450°C 的温度下，钽金属内衬里将吸收氢气并变得易碎，而该非氢化材料保留硬度和韧性。氢化的电子管金属可以通过机械法例如振动或粉碎复合 HCM 靶回收。因此该  
20 外壳有利于重复使用，和回收未使用的溅射材料部分并重复利用。

根据本发明的另一方面，例如图 3 中顶部 15' 所示，顶部 15' 可以不同于溅射靶 3'，由抗溅射材料组成。优选该顶部熔焊或粘结至圆柱形溅射靶 3' 的侧面以产生最终溅射靶部件 4'。优选，该顶部由具有大颗粒尺寸和坚固  
25 (100)晶体结构的电子管金属基底材料组成。溅射速率可能取决于晶体结构。因为具有(100)晶体结构带的钽靶非常耐溅射，根据一个优选的实施方案，顶部可以由具有坚固(100)晶体结构的钽基或铌基材料制成。电子管金属基底材料可以是工业纯的电子管金属，例如已经特别加工至坚固(100)晶体结构的钽或铌，或可以是电子管金属合金，例如钽-钨合金等，通常显示出坚  
30 固(100)晶体结构，如公开于 C. A. Michaluk, Masters Thesis, Drexel University, 1993 ; G. T. Gray III, S. R. Bingert, S. I. Wright, 和 S. R. Chen, 钨合金用量对

钽机械性能和晶体结构的影响, Material Research Society Symposium Proceedings, Volume 322, Materials Research Society, 1994, pp. 407-412 ; S. I. Wright, S. R. Bingert, 和 M. D. Johnson, 退火温度对轧制钽和含 10 wt. %钨的钽的晶体结构影响, Utungsten and Refractory Metals 2, A. Bose and R. J. Dowding (eds.), Metal Powder Industries Federation, Princeton, 1995, pp. 501-508, 这里全部引入作为参考。顶部也可以由另一种本领域技术人员已知的抗溅射材料组成。另一方面, 顶部由本领域技术人员已知的抗溅射、非氢化材料制成, 使得可以从如上所述的用过溅射靶回收电子管金属。溅射靶的非溅射顶部有利于限制溅射靶侧面腐蚀, 同时降低沿着顶部内表面的溅射速率。因为从靶顶部内表面溅射出来的原子可以穿过等离子体不被离子化并继续在不垂直于基底的轨道上运动, 合乎需要的上述优点进一步确保在基底上沉积均匀的层。这些原子将以某一角度轰击基底, 堆积在通道内壁上, 并充满孔道底部的空间。另一方面, 溅射出来的侧壁原子不会离子化, 简单地沉积在对面的靶内侧壁上。为此, 用非溅射材料制造靶顶部内表面基本上避免了非电离原子以某一角度轰击基底, 并由此在其上沉积了不均匀的材料。

根据本发明的一个方面, 加工用过的溅射靶以回收残留的电子管金属。优选, 首先对用过的溅射靶进行氢化步骤, 其中氢化电子管金属产生非常脆的材料, 并通过常规的去或分离工艺方法分离氢化的电子管金属和非氢化壳。其后, 磨碎氢化的电子管金属产生电子管金属氢化物粉末。然后优选通过在真空和高于约 450°C 的温度下加热对电子管金属氢化物粉末进行脱气以除去氢气, 由此得到电子管金属粉末。然后可以根据本发明方法进一步加工粉末制造溅射靶。

本发明将通过下列示范性实施例进一步说明。

## 25 实施例

来自 Cabot 公司可商购的两种铌板材和两种钽板材用于实施例。每种铌和钽板材如本申请所述横轧若干次。该板材原来具有 3.5 英寸的厚度, 经过横轧过程厚度为 0.500 英寸。实现横向冷轧是在第一个方向和垂直于第一个方向的第二方向轧制相同次数。从每一板材上切下 0.500 " X 18.0 " 直径尺寸的盘状物。在制造预成型品中, 每个盘状物通过使用 1000 吨冲床冲压成具有杯子形状的预成型品。杯形的预成型品在 1000 吨冲床冲压后具有下列

尺寸: 约 6.6 "高约.500 "壁厚, 其中内壁具有 1°锥形边缘。杯形内径大约 9.3 "。底部壁角杯形内径大约 1.2 ", 外部的壁角外径为约 1.6 "。

在制造最终产品时, 将预成型的杯状物装在心轴上。将心轴加工至最终产物所需直径和表面光洁度。然后对预成型的杯状物进行旋压成型至下文指出的所需壁厚和长度。在 Dynamic Machine Works 完成流动-成型操作。在旋压加工后, 然后加工成品至所需的最终尺寸。

成品尺寸如下:

高度约 9.9 ", 壁厚约.255 "具有约 1°锥形边缘, 内径约 9.49 ", 底部壁角内径约 1.2 ", 底部壁角外径约 1.36 "。对一个铌样品和一个钽样品在纵向或横向冷轧和形成预定形状步骤之间进行退火, 而另一个铌样品和另一个钽样品在横向冷轧和通过冷加工进行成型步骤之间不进行退火。对于钽退火步骤在 1050°C 下进行 2 小时。对于铌产品退火步骤在 1, 150°C 下进行 2 小时。

对于每个样品, 成型的最终产品进行最终的退火, 其中由未退火的板材形成的铌是在 1100°C 下进行 2 小时; 对于由退火板材形成的铌是在 1250°C 下进行 2 小时; 对于由退火板材形成的钽是在 1100°C 下进行 2 小时; 对于由退火板材形成的钽是在 1050°C 下进行 2 小时。

每个样品获得的微观结构均匀性使用的测试方法公开于美国专利申请号 09 / 665,845, 这里全部并入作为参考并构成本申请的一部分。为了保证公平地比较晶体结构数据, 被用来收集反向散射电子部分 (EBSD) 的原始数据的阶距(step distance)是在 X 和 Y 两个方向测定的平均粒径的 1 / 5。如下表所示重结晶和颗粒尺寸。

表 1: 得到的金相学结果

25 钽坩锅(空心阴极靶)-退火的最终轧制工件(FRW)

温度		壁上部	壁中部	半径	基底中部
1050 °C	% 重结晶	100	100	100	100
	ASTM 颗粒尺寸	5.0	5.1	7.1	6.4
	微米 颗粒尺寸	~65	~62	~30	~40

30 钽坩锅(空心阴极靶)-未退火的最终轧制工件(FRW)

温度		壁上部	壁中部	半径	基底中部
----	--	-----	-----	----	------



	1100 °C % 重结晶	100	100	96	99
	ASTM 颗粒尺寸	7.3	7.2	6.4	6.6
	微米 颗粒尺寸	~30	~32	~40	~38
	铌坩锅(空心阴极靶)-退火的最终轧制工件(FRW)				
5	温度	壁上部	壁中部	半径	基底中部
	1250 °C % 重结晶	100	100	100	100
	ASTM 颗粒尺寸	8.7	8.6	7.6	8.7
	微米 颗粒尺寸	~19	~19	~19	~19
	铌坩锅(空心阴极靶)-未退火的最终轧制工件(FRW)				
10	温度	壁上部	壁中部	半径	基底中部
	1100 °C % 重结晶	100	100	100	100
	ASTM 颗粒尺寸	9.3	9.3	9.3	9.3
	微米 颗粒尺寸	~15	~15	~15	~15

表 II:得到的晶体结构 (壁中部样品,最佳退火温度)

15	反向电子散射部分	Lambda ( $\lambda$ )	Omega ( $\Omega$ )
	EBSD	Rad	Rad
	颗粒尺寸 (微米)	mm	mm
	钽, 退火的 SMW 64	92	15
	钽, 未退火的 SMW 22	238	84
20	铌, 退火的 SMW 17	162	92
	铌, 未退火的 SMW 10	236	198

结构分析显示出在晶体结构均匀性上的改进,特别是从退火板材开始的样品。特别地,由未退火的 FRW 形成退火溅射靶具有更大  $\lambda$  值表示的更加严重的晶体结构梯度,和由更大的  $\Phi$  值表示的更加严重的晶体结构带。已经报告晶体结构变化与钽溅射性能的改变有关(C. A. Michaluk, D. B. Smathers, 和 D. P. Field, 局部晶体结构对钽溅射性能的影响 Proceedings of the Twelfth International Conference on Texture of Materials, J. A. Szpunar (ed.), NRC Research Press, Ottawa, 1999, pp. 1357-1362, 全文引入作为参考) 由上面结果也可以看出,在成型过程中使用未退火板材的优点是最终退火的坩锅具有较小的颗粒尺寸。从退火板材开始的优点是改善了最终坩锅的晶体结构均匀性以及易于形成部件。此外,使用退火 FRW 具有更加均匀的颗粒结构,

如图 6-9 提供的粒径分布明显可知, 使用在美国专利申请号 09/665,845 涉及的反向散射部分分析技术通过 TSL 测得。由此, 每个方法具有根据最终用户需要的优点, 本发明提供了多种符合最终用户需要的选择。

在不脱离本发明精神或范围的情况下, 本发明实施方案的多种改进和变化对本领域技术人员来说是显而易见的。由此, 本发明在附加权利要求和同等范围内包括其他改进和变化。

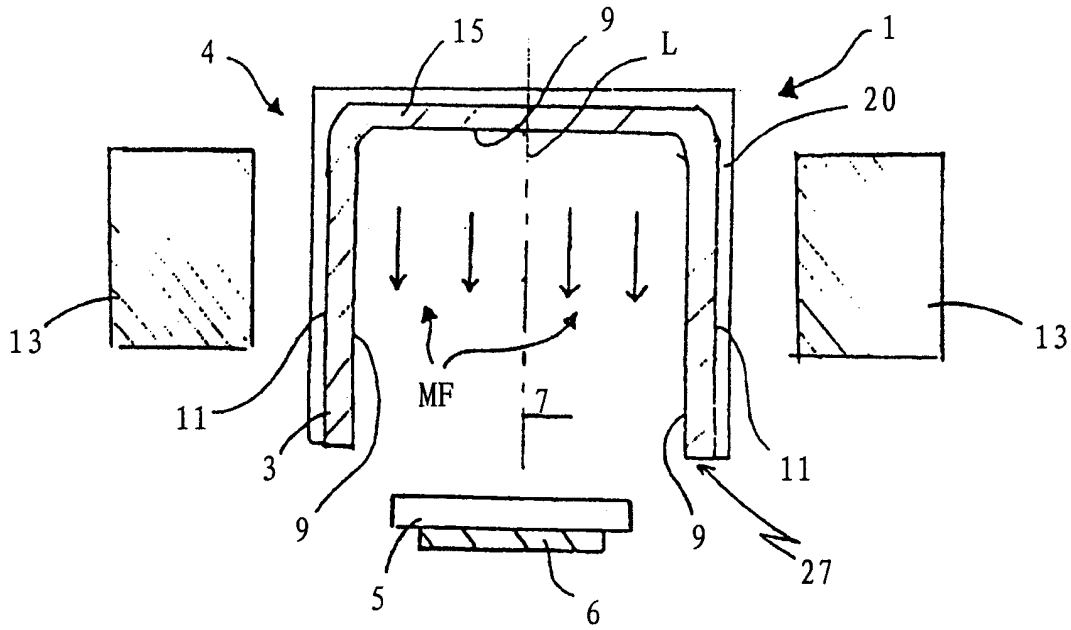


图 1

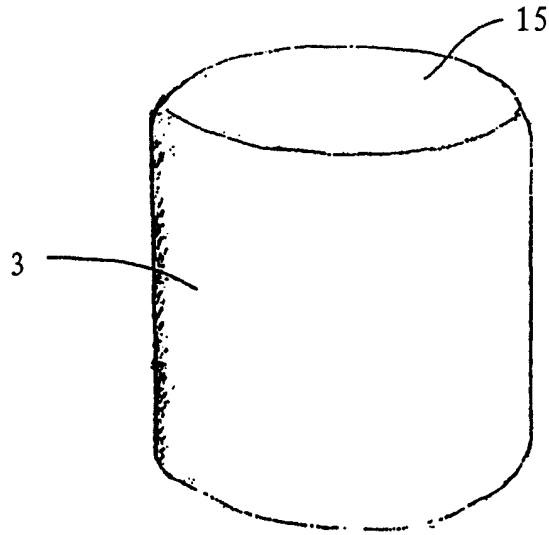


图 2

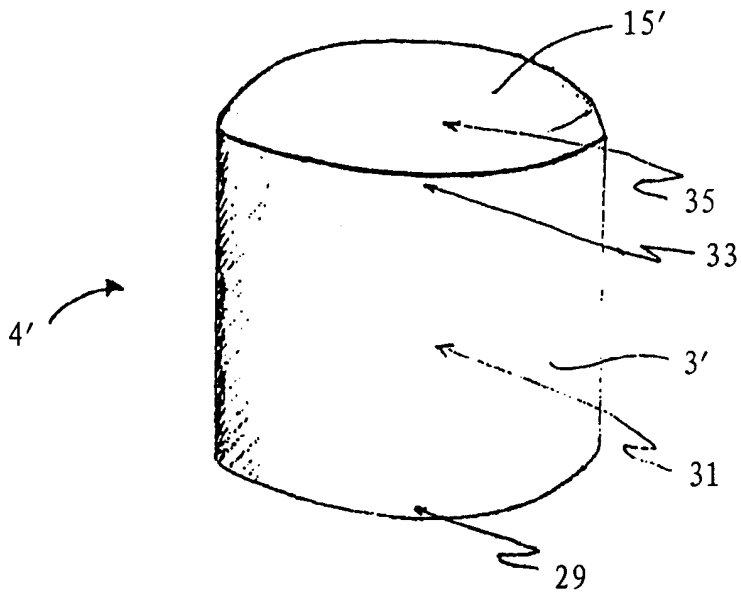


图 3

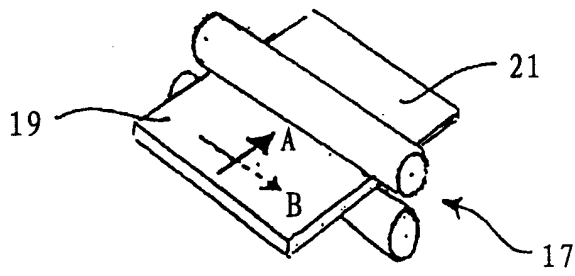


图 4a

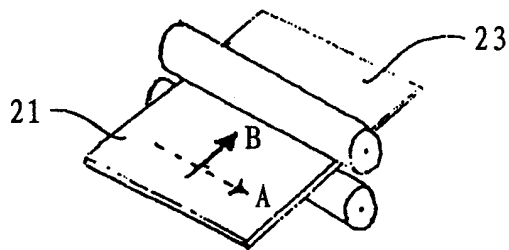


图 4b

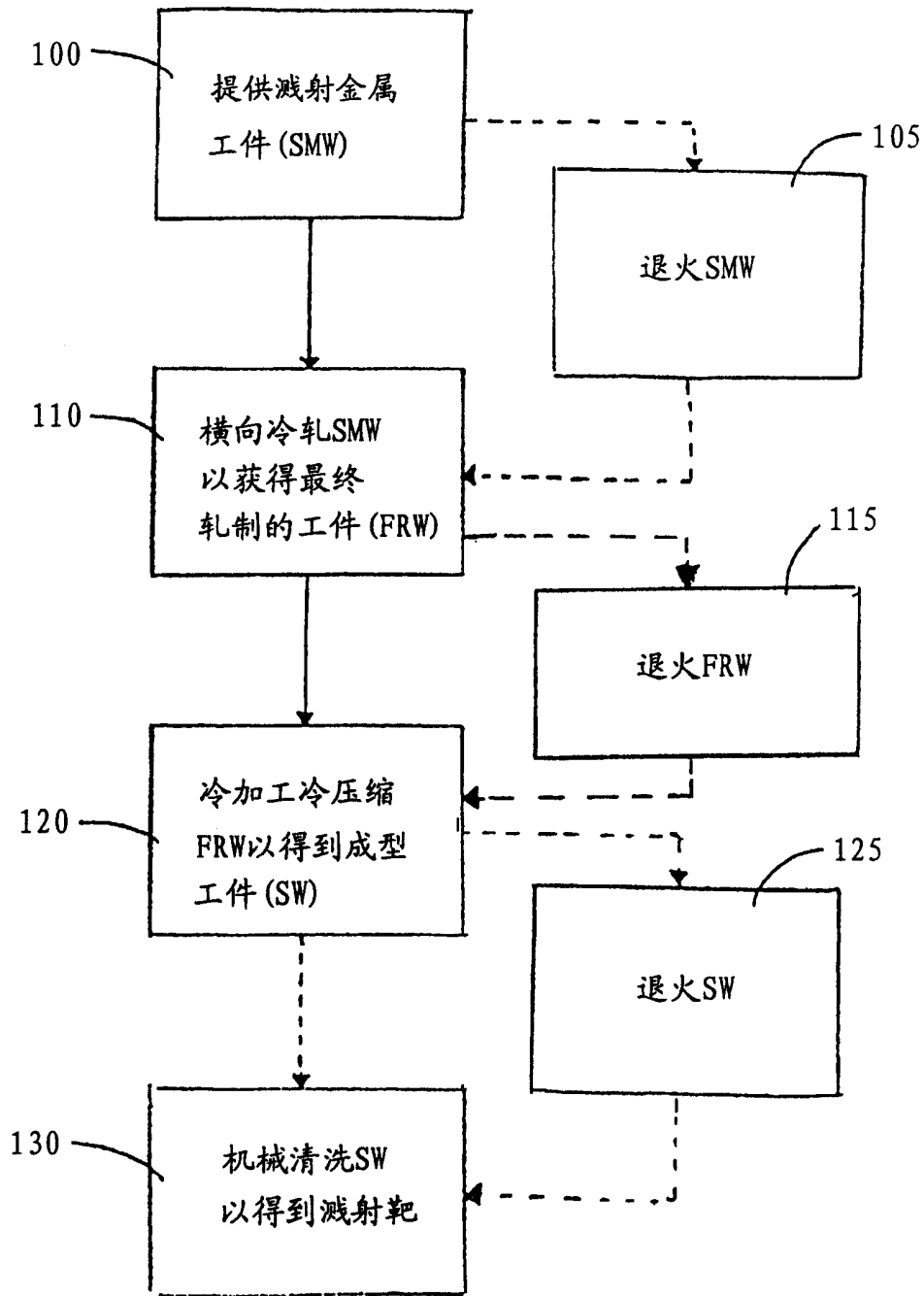
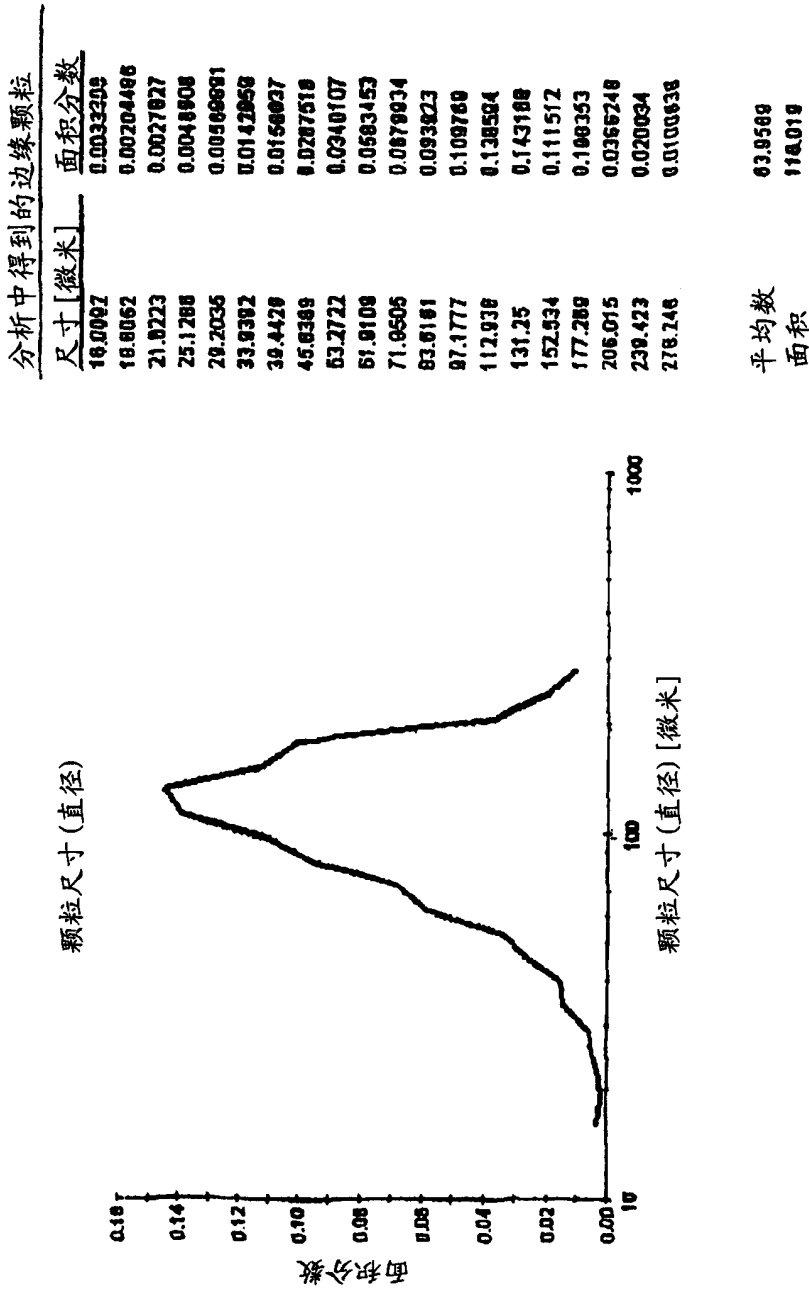


图 5

图: 颗粒 (直径)

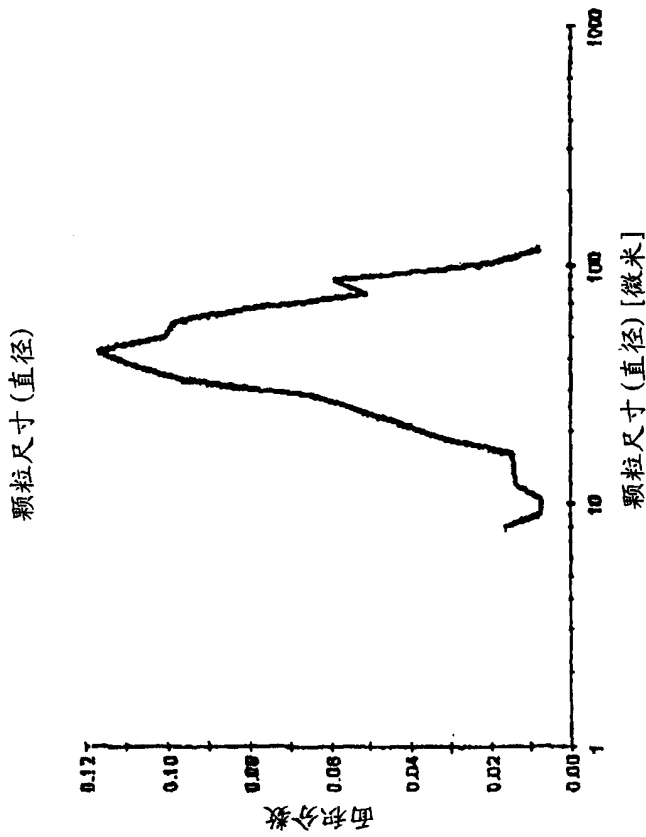


颗粒尺寸分布和数据-样品 Ta A 1050

图 6

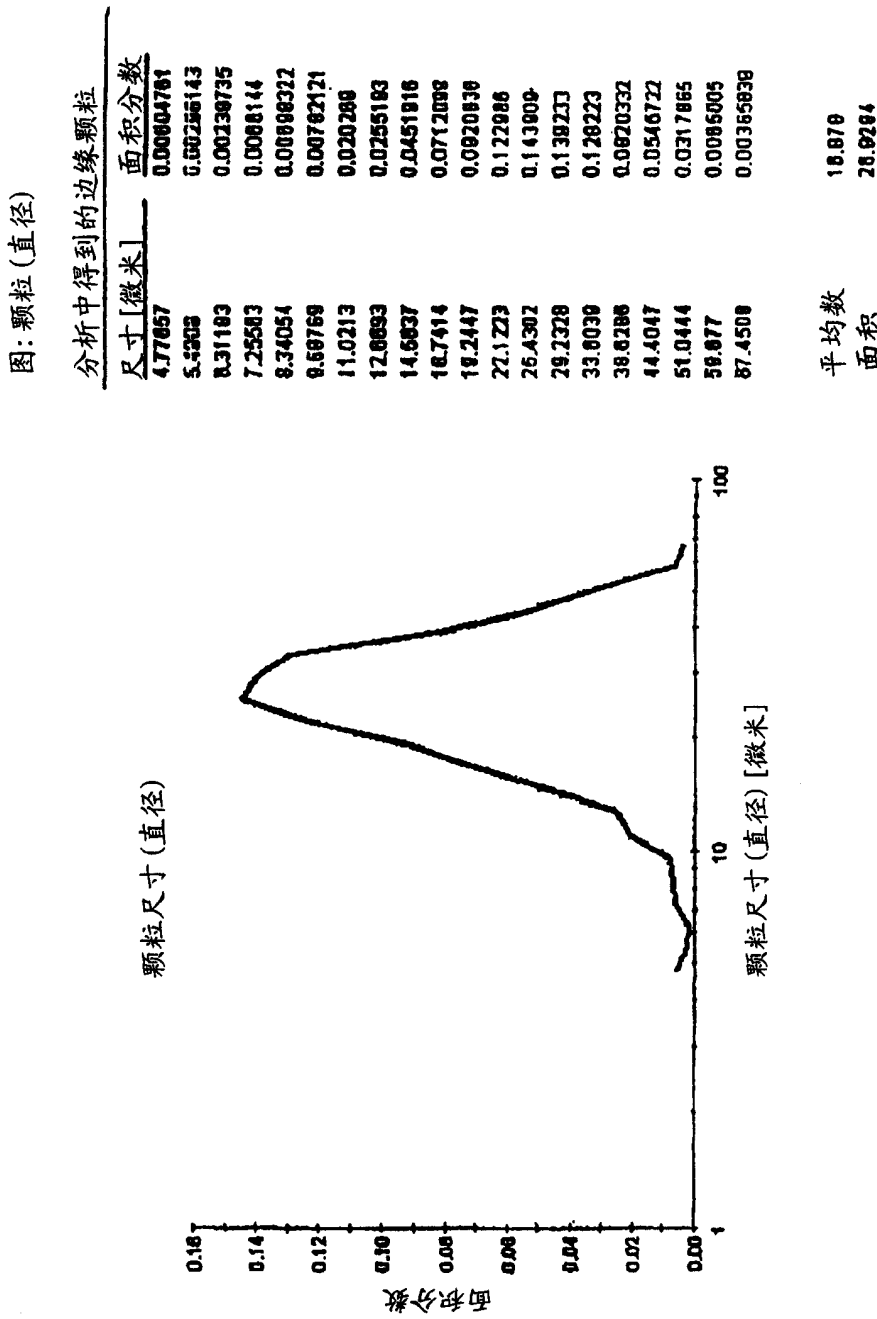
图: 颗粒 (直径)

分析中得到的边缘颗粒	
尺寸 [微米]	面积分数
7.98976	0.5185458
9.1763	0.00776586
10.5714	0.00751451
12.176	0.0137875
14.0241	0.0141245
16.1528	0.0148742
18.6045	0.0301902
21.4284	0.0423874
24.6808	0.05352
28.427	0.0650879
32.7418	0.0862404
37.7115	0.107617
43.4355	0.118482
50.0283	0.0998589
57.6218	0.0875961
66.3678	0.0802035
78.4415	0.0504583
88.044	0.0591211
101.408	0.0188928
116.8	0.00776586
平均数	21.9237
面积	45.7317



颗粒尺寸分布和数据-样品Ta U 1100

图 7



颗粒尺寸分布和数据-样品 Nb A 1250

图 8



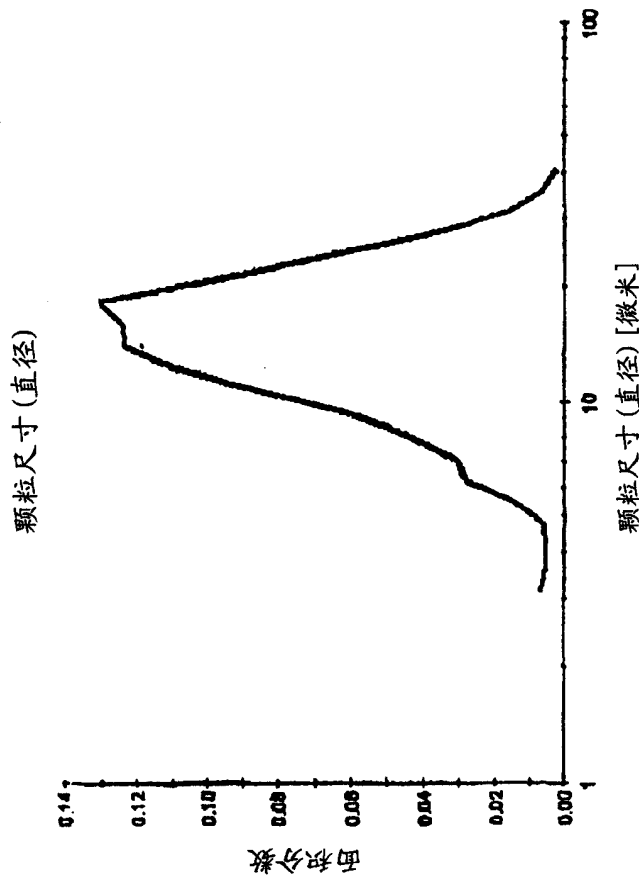
图: 颗粒 (直径)  
分析中得到的边缘颗粒

尺寸 [微米]	面积分数
3.17657	0.00876897
3.63367	0.00557457
4.16664	0.00586928
4.75484	0.00818411
5.43982	0.0148182
6.22144	0.0280148
7.11068	0.0307134
8.14074	0.0449048
9.31215	0.0589231
10.6621	0.0835831
12.1848	0.108151
13.8383	0.122888
15.644	0.123247
18.2382	0.129589
20.8828	0.0887177
23.8847	0.0887886
27.2987	0.0385833
31.2289	0.0164485
36.7283	0.0085806
40.8803	0.0022806

平均数  
面积

9.59034

15.3075



颗粒尺寸分布和数据-样品 Nb U 1100

图 9