



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113737011 B

(45) 授权公告日 2023. 11. 07

(21) 申请号 202111049759.5

G22B 9/04 (2006.01)

(22) 申请日 2021.09.08

G22C 1/02 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

G22C 9/05 (2006.01)

申请公布号 CN 113737011 A

G23G 1/10 (2006.01)

B22F 3/15 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.12.03

(56) 对比文件

(73) 专利权人 宁波江丰电子材料股份有限公司

CN 102165093 A, 2011.08.24

地址 315400 浙江省宁波市余姚市经济开

CN 108103351 A, 2018.06.01

发区名邦科技工业园区安山路

CN 109722564 A, 2019.05.07

(72) 发明人 姚力军 潘杰 边逸军 王学泽

CN 107109633 A, 2017.08.29

慕二龙 汪焱斌

CN 102031394 A, 2011.04.27

(74) 专利代理机构 北京远智汇知识产权代理有

CN 102877033 A, 2013.01.16

限公司 11659

CN 110079719 A, 2019.08.02

专利代理师 王岩

审查员 武国娟

(51) Int. Cl.

G22B 9/22 (2006.01)

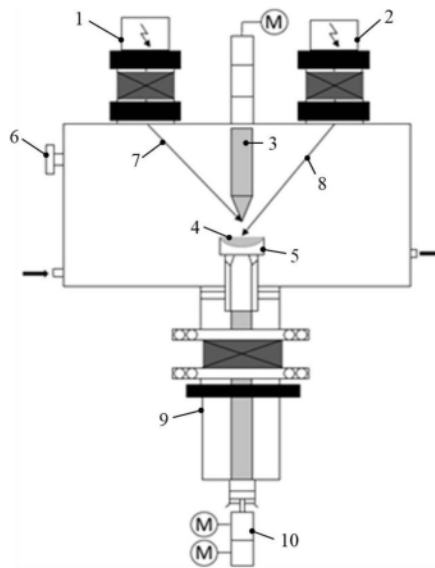
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

一种超高纯铜锰合金的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种超高纯铜锰合金的制备方法,采用电子束熔炼制备超高纯铜锰合金,包括如下步骤:超高纯铜原料和锰原料经酸洗并混合后进行热等静压得到超高纯铜锰合金坯料,坯料经电子束熔炼并引锭得到超高纯铜锰合金。本发明所述制备方法采用热等静压促进原料均匀混合,并减少电子束熔炼过程中金属的损失;利用双电子枪进行熔炼,可以在超高纯铜锰合金坯料熔炼的同时实现超高纯铜锰合金溶液的精炼,坯料熔化后滴入水冷铜坩埚的过程起到了混合的作用,使超高纯铜锰合金更均匀;与传统的真空感应熔炼相比,电子束熔炼得到的超高纯铜锰合金碳颗粒夹杂减少,可以确保制备所得靶材在溅射过程中溅射性能稳定;且具有工艺操作简单,适用性广的优势。



1. 一种超高纯铜锰合金的制备方法,其特征在于,采用电子束熔炼制备超高纯铜锰合金;

所述制备方法包括如下步骤:

(1) 将超高纯铜原料和锰原料混合后经过静压得到超高纯铜锰合金坯料;

(2) 步骤(1)所述超高纯铜锰合金坯料经电子束熔炼并引锭,得到超高纯铜锰合金;

步骤(1)所述超高纯铜原料为超高纯铜电解片;

步骤(1)所述超高纯铜原料的纯度 $\geq 99.9999\text{wt}\%$;

步骤(1)所述锰原料为锰电解片;

步骤(1)所述锰原料的纯度 $\geq 99.999\text{wt}\%$;

步骤(1)所述超高纯铜锰合金坯料中的Mn含量为 $0.1-1.0\text{wt}\%$;

步骤(1)所述静压的方式为热等静压;

所述热等静压的温度为 $850-950^{\circ}\text{C}$;

所述热等静压的压力为 $180-200\text{MPa}$;

所述热等静压的保压时间为 $5-6\text{h}$;

步骤(1)所述超高纯铜锰合金坯料为圆柱状,直径为 $190-210\text{mm}$,高度为 $900-1100\text{mm}$ 。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在步骤(1)所述混合之前,将所述超高纯铜原料和锰原料进行酸洗。

3. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述酸洗采用的酸洗液为硝酸水溶液。

4. 如权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述硝酸水溶液的浓度为 $28-32\text{wt}\%$ 。

5. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述电子束熔炼在电子束熔炼炉中进行。

6. 如权利要求5所述的制备方法,其特征在于,在步骤(2)所述电子束熔炼之前,将步骤(1)所述超高纯铜锰合金坯料固定于电子束熔炼炉中水冷铜坩埚的正上方。

7. 如权利要求6所述的制备方法,其特征在于,在步骤(1)所述超高纯铜锰合金坯料固定之后,步骤(2)所述电子束熔炼之前,对所述电子束熔炼炉进行抽真空。

8. 如权利要求6所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述电子束熔炼使用双电子枪进行熔炼。

9. 如权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述双电子枪中的第一把电子枪用于熔化所述超高纯铜锰合金坯料,第二把电子枪用于精炼熔化得到的超高纯铜锰合金溶液。

10. 如权利要求9所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述电子束熔炼时包括如下操作:开启第一把电子枪进行熔炼,当超高纯铜锰合金坯料开始熔化并滴入所述水冷铜坩埚内时,开启第二把电子枪进行精炼。

11. 如权利要求10所述的制备方法,其特征在于,从所述水冷铜坩埚垂直向下引锭的速率为 $15-20\text{mm}/\text{min}$ 。

12. 如权利要求10所述的制备方法,其特征在于,所述第一把电子枪的功率为 $80-120\text{kW}$ 。

13. 如权利要求10所述的制备方法,其特征在于,所述第二把电子枪的功率为 $80-120\text{kW}$ 。

14. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述电子束熔炼的电子束光斑

为圆形。

15. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述电子束熔炼的方式为垂直熔炼。

16. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述电子束熔炼的真空度为 1×10^{-4} - 1×10^{-3} Pa。

17. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述电子束熔炼的电压为25-45kV。

18. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述电子束熔炼的电流为6-10A。

19. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括如下步骤:

(1) 采用浓度为28-32wt%的硝酸水溶液作为酸洗液,分别对纯度 ≥ 99.9999 wt%的超高纯铜电解片和纯度 ≥ 99.999 wt%的锰电解片进行酸洗,然后将两种原料混合进行热等静压,控制热等静压的温度为850-950 $^{\circ}$ C,压力为180-200MPa,保压时间为5-6h,得到Mn含量为0.1-1.0wt%的超高纯铜锰合金坯料,且所述超高纯铜锰合金坯料为直径190-210mm、高度900-1100mm的圆柱状;

(2) 将步骤(1)所述超高纯铜锰合金坯料固定于电子束熔炼炉中水冷铜坩埚的正上方后,将所述电子束熔炼炉抽真空至真空度为 1×10^{-4} - 1×10^{-3} Pa,在电压25-45kV、电流6-10A的条件下进行电子束熔炼,控制电子束熔炼的电子束光斑为圆形,且电子束熔炼的方式为垂直熔炼,之后以15-20mm/min的速率进行引锭得到超高纯铜锰合金;

其中,所述电子束熔炼使用双电子枪进行熔炼,双电子枪中的第一把电子枪用于熔化所述超高纯铜锰合金坯料,第二把电子枪用于加热熔化得到的超高纯铜锰合金溶液,在所述电子束熔炼时,先开启第一把电子枪并逐步升高功率至80-120kW进行熔炼,当超高纯铜锰合金坯料开始熔化并滴入水冷铜坩埚内时,开启第二把电子枪并调整功率至80-120kW进行精炼。

一种超高纯铜锰合金的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于超高纯铜锰合金靶材制造领域,具体涉及一种超高纯铜锰合金的制备方法。

背景技术

[0002] 随着超大规模集成电路的飞速发展,半导体用芯片尺寸已经缩小到纳米级别,金属互连线的RC延迟和电迁移现象成为影响芯片性能的主要因素,传统的铝及铝合金互连线已经不能够满足超大规模集成电路工艺制程的需求。与铝相比,铜具有更高的抗电迁移能力和更高的电导率,其中,纯度 $\geq 6N$ 的铜称为超高纯铜(Ultra High Purity Copper, UHPC),其杂质含量 $\leq 1\text{ppm}$,因此具有最小的晶界面积,同时内部的晶格缺陷也很少,从而使得超高纯铜拥有优良的抗电迁移能力、电导率、延展性、导热性、抗腐蚀能力,此外,其再结晶温度也较低。目前超高纯铜已广泛应用于45nm技术节点以下超大集成电路中的互联材料,超高纯铜对于降低芯片互连线电阻并提高其运算速度具有重要意义。

[0003] 然而,在14nm工艺节点以下,超高纯铜的电迁移问题较为严重,目前采用锰含量0.1wt%-1wt%的超高纯铜锰合金靶材在布线时作为种子层,其中的Mn元素可以自发向基底 SiO_2 中扩散形成阻挡层,从而降低导线铜中的Cu原子向基底 SiO_2 扩散,从而可以有效降低电迁移,保证半导体芯片的使用性能和寿命。

[0004] CN103667783A公开了一种铜锰合金及其制备方法,铜锰合金由以下成分按照重量比组成:Mn为11.2-12.4wt%、Sc为0.2-0.3wt%、Nb为0.1-0.2wt%、Zr为0.05-0.10wt%、Cs为0.05-0.10wt%、余量为铜。按照上述各成分组成通过高温二次熔炼、降温等步骤得到铜锰合金,制备的铜锰合金具有较低的摩擦系数和较高的导热系数。

[0005] CN108411151A公开了一种高锰含量铜锰中间合金的真空感应熔炼方法,该方法包括:一、将铜和锰放入真空感应熔炼炉的坩埚中后进行一次抽真空,然后进行预热处理;二、将经预热处理后的原料进行精炼得到铜锰合金熔体,然后充入氩气作为保护气体进行加热;三、将经加热后的铜锰合金熔体浇铸形成铜锰中间合金铸锭;步骤四、将铜锰中间合金铸锭置于氧化铝砖或氧化铝砂上空冷至室温,得到高锰含量铜锰中间合金。该方法在铜锰原料预热过程中向真空感应熔炼炉中充入高纯氩气,使原料铜及锰表面吸附的气体排出后与氩气混合,从而降低了炉内的氧气分压,避免了熔炼过程中锰元素的氧化造渣现象,从而使铜锰中间合金中锰元素的含量大于30%且不超过50%。

[0006] 目前超高纯铜锰合金的常规制备工艺是参考超高纯铜的制备方法,多采用真空感应熔炼来制备超高纯铜锰合金,但该制备方式存在一些问题。一方面,Mn元素会挥发,进而导致合金成分不均匀;另一方面,真空感应熔炼过程中使用了高纯石墨坩埚,合金溶液会冲刷石墨坩埚导致合金中有碳颗粒夹杂。

[0007] 因此,寻找一种操作简单、能够减少锰元素挥发并且不引入杂质的超高纯铜锰合金的制备方法是十分必要的。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种超高纯铜锰合金的制备方法,采用电子束熔炼制备超高纯铜锰合金。与传统的真空感应熔炼相比,本发明所述电子束熔炼不仅可以确保得到的超高纯铜锰合金碳颗粒夹杂减少,进而可以确保制备所得靶材在溅射过程中溅射性能稳定,还可以促进原料的均匀混合,减少电子束熔炼过程中金属的损失,并且具有工艺操作简单,适用性广的优势。

[0009] 为达到此发明目的,本发明采用以下技术方案:

[0010] 本发明的目的之一在于提供一种超高纯铜锰合金的制备方法,采用电子束熔炼制备超高纯铜锰合金。

[0011] 电子束熔炼(Electron Beam Melting,EBM)是指在高真空下将高速电子束流的动能转换为热能作为热源来进行金属熔炼的一种真空熔炼方法,电子束熔炼利用高能量的电子束流轰击材料的表面,具有熔炼温度高、炉子功率和加热速度可调、产品质量好的特点,不仅用于钢铁和稀有金属的熔炼和精炼,也广泛用于焊接、陶瓷材料熔铸等。

[0012] 传统的超高纯铜锰合金制备方法为真空感应熔炼,真空感应熔炼的过程中,Mn元素会挥发,进而导致合金成分不均匀,且会用到高纯石墨坩埚导致超高纯铜锰合金中有碳颗粒杂质。本发明采用电子束熔炼可以很好地解决Mn元素挥发以及合金成分不均匀的问题,由于电子束熔炼时使用水冷铜坩埚,避免了坩埚对合金的污染。

[0013] 作为本发明优选的技术方案,所述制备方法包括如下步骤:

[0014] (1)将超高纯铜原料和锰原料混合后经过静压得到超高纯铜锰合金坯料;

[0015] (2)步骤(1)所述超高纯铜锰合金坯料经电子束熔炼并引锭,得到超高纯铜锰合金。

[0016] 作为本发明优选的技术方案,步骤(1)所述超高纯铜原料为超高纯铜电解片。

[0017] 优选地,步骤(1)所述超高纯铜原料的纯度 $\geq 99.9999\text{wt}\%$,例如可以是 $99.9999\text{wt}\%$, $99.99991\text{wt}\%$, $99.99992\text{wt}\%$, $99.99993\text{wt}\%$, $99.99994\text{wt}\%$, $99.99995\text{wt}\%$, $99.99996\text{wt}\%$, $99.99997\text{wt}\%$, $99.99998\text{wt}\%$, $99.99999\text{wt}\%$ 等,但并不仅限于所列举的数值,上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0018] 优选地,步骤(1)所述锰原料为锰电解片。

[0019] 优选地,步骤(1)所述锰原料的纯度 $\geq 99.999\text{wt}\%$,例如可以是 $99.999\text{wt}\%$, $99.9992\text{wt}\%$, $99.9994\text{wt}\%$, $99.9995\text{wt}\%$, $99.9996\text{wt}\%$, $99.9998\text{wt}\%$, $99.9999\text{wt}\%$, $99.99992\text{wt}\%$, $99.99995\text{wt}\%$, $99.99999\text{wt}\%$ 等,但并不仅限于所列举的数值,上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0020] 优选地,步骤(1)所述超高纯铜锰合金坯料中的Mn含量为 $0.1-1.0\text{wt}\%$,例如可以是 $0.1\text{wt}\%$, $0.2\text{wt}\%$, $0.3\text{wt}\%$, $0.4\text{wt}\%$, $0.5\text{wt}\%$, $0.6\text{wt}\%$, $0.7\text{wt}\%$, $0.8\text{wt}\%$, $0.9\text{wt}\%$, $1.0\text{wt}\%$ 等,但并不仅限于所列举的数值,上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0021] 在本发明所述热等静压的过程中,仅发生原料之间的混合与压缩,不会出现原料损失的状况,也就是说,超高纯铜锰合金坯料中超高纯铜含量就是原料投加时超高纯铜原料占总原料投加量的比例,超高纯铜锰合金坯料中Mn含量就是原料投加时锰原料占总原料投加量的比例。

[0022] 作为本发明优选的技术方案,在步骤(1)所述混合之前,将所述超高纯铜原料和锰

原料进行酸洗,酸洗可以除去原料表面的杂质,保证后续制备得到的超高纯铜锰合金的纯度。

[0023] 优选地,所述酸洗采用的酸洗液为硝酸水溶液。

[0024] 优选地,所述硝酸水溶液的浓度为28-32wt%,例如可以是28wt%,28.5wt%,29wt%,29.5wt%,30wt%,30.5wt%,31wt%,31.5wt%,32wt%,但并不仅限于所列举的数值,上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0025] 作为本发明优选的技术方案,步骤(1)所述静压的方式为热等静压。

[0026] 本发明通过热等静压将超高纯铜原料和锰原料进行混合,可以促进混合的效果,增加混合的均匀程度,此外,热等静压可以使原料更加紧密的结合在一起,从而减少后续电子束熔炼过程中金属的损失。

[0027] 优选地,所述热等静压的温度为850-950℃,例如可以是850℃,860℃,870℃,880℃,890℃,900℃,910℃,920℃,930℃,940℃,950℃等,但并不仅限于所列举的数值,上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0028] 本发明所述热等静压的温度控制在850-950℃,而铜的熔点为1083.4℃,当热等静压的温度超过950℃,将十分接近铜的熔点,再加上实际操作中不能完全精准控制温度,往往存在一些误差,因此便可能导致超高纯铜的状态发生变化,强度降低,从而影响超高纯铜锰合金坯料的紧密程度;若热等静压的温度低于850℃,同样会影响超高纯铜锰合金坯料的紧密程度,紧密程度不足会进一步导致后续电子束熔炼过程中部分金属挥发,进而影响超高纯铜锰合金的均匀性。

[0029] 优选地,所述热等静压的压力为180-200MPa,例如可以是180MPa,182MPa,184MPa,186MPa,188MPa,190MPa,192MPa,194MPa,196MPa,198MPa,200MPa等,但并不仅限于所列举的数值,上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0030] 本发明所述热等静压的压力为180-200MPa,若压力小于180MPa,则会导致超高纯铜锰合金坯料的紧密程度不足,进而导致电子束熔炼过程中部分金属挥发,超高纯铜锰合金的均匀性变差;而压力大于200MPa是目前仪器无法实现的。

[0031] 优选地,所述热等静压的保压时间为5-6h,例如可以是5h,5.1h,5.2h,5.3h,5.4h,5.5h,5.6h,5.7h,5.8h,5.9h,6h等,但并不仅限于所列举的数值,上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0032] 本发明所述热等静压的保压时间为5-6h,若保压时间小于5h,则超高纯铜锰合金坯料的紧密程度变差,最终导致超高纯铜锰合金的均匀性变差;保压时间不需要超过6h,保压时间5-6h便能够满足生产的需求,若保压时间超过6h,则会使能耗增加,不利于工业化生产。

[0033] 优选地,步骤(1)所述超高纯铜锰合金坯料为圆柱状,直径为190-210mm,高度为900-1100mm,例如直径可以是190mm,192mm,194mm,196mm,198mm,200mm,202mm,204mm,206mm,208mm,210mm等,高度可以是900mm,920mm,940mm,960mm,980mm,1000mm,1020mm,1040mm,1060mm,1080mm,1100mm等,但并不仅限于所列举的数值,上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0034] 作为本发明优选的技术方案,步骤(2)所述电子束熔炼在电子束熔炼炉中进行。

[0035] 优选地,在步骤(2)所述电子束熔炼之前,将步骤(1)所述超高纯铜锰合金坯料固

定于电子束熔炼炉中水冷铜坩埚的正上方。

[0036] 优选地,在步骤(1)所述超高纯铜锰合金坯料固定之后,步骤(2)所述电子束熔炼之前,对所述电子束熔炼炉进行抽真空。

[0037] 作为本发明优选的技术方案,步骤(2)所述电子束熔炼使用双电子枪进行熔炼。

[0038] 优选地,所述双电子枪中的第一把电子枪用于熔化所述超高纯铜锰合金坯料,第二把电子枪用于精炼熔化得到的超高纯铜锰合金溶液。

[0039] 优选地,步骤(2)所述电子束熔炼时包括如下操作:开启第一把电子枪进行熔炼,当超高纯铜锰合金坯料开始熔化并滴入所述水冷铜坩埚内时,开启第二把电子枪进行精炼。

[0040] 本发明利用双电子枪,在同一设备内完成熔炼与精炼两个过程,与现有的真空感应熔炼的工艺相比,大大简化了操作过程,节省了操作时间,同时,也能够减少整个工艺中的能耗。

[0041] 优选地,从所述水冷铜坩埚垂直向下引锭的速率为15-20mm/min,例如可以是15mm/min,15.5mm/min,16mm/min,16.5mm/min,17mm/min,17.5mm/min,18mm/min,18.5mm/min,19mm/min,19.5mm/min,20mm/min等,但并不仅限于所列举的数值,上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0042] 本发明通过控制引锭的速率来控制超高纯铜锰合金铸锭的成型,本发明优选的引锭的速率为15-20mm/min,若引锭的速率大于20mm/min,即引锭速率过快,会导致超高纯铜锰合金溶液未完全凝固便被牵引出来,造成液体泄漏;若引锭的速率小于15mm/min,即引锭速率过慢,则超高纯铜锰合金溶液会在牵引过程中冷却,增大牵引的难度。

[0043] 优选地,所述第一把电子枪的功率为80-120kW,例如可以是80kW,85kW,90kW,95kW,100kW,105kW,110kW,115kW,120kW等,但并不仅限于所列举的数值,上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0044] 优选地,所述第二把电子枪的功率为80-120kW,例如可以是80kW,85kW,90kW,95kW,100kW,105kW,110kW,115kW,120kW等,但并不仅限于所列举的数值,上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0045] 本发明通过调控第二把电子枪的功率来调整其发射的电子束光斑的能量,进而可以调控对水冷铜坩埚内超高纯铜锰合金溶液的加热温度,本发明所述第二把电子枪的功率为80-120kW,若第二把电子枪的功率高于120W,则会导致水冷铜坩埚内超高纯铜锰合金溶液的温度过高,后续引锭的过程中必须以更慢的速度进行引锭,否则无法保证超高纯铜锰合金能够成型,过慢的引锭速度增加了操作时间,不利于大批量的工业化生产,此外,第二把电子枪功率高于120kW后,会导致超高纯铜锰合金溶液中的金属材料挥发且烧损严重,进而导致超高纯铜锰合金中金属损失增加,成材率降低;若第二把电子枪的功率低于80W,则会导致水冷铜坩埚内超高纯铜锰合金溶液的温度过低,在后续引锭的过程中易发生过早冷却的情况。

[0046] 作为本发明优选的技术方案,步骤(2)所述电子束熔炼的电子束光斑为圆形,保证超高纯铜锰合金坯料以及超高纯铜锰合金溶液受热均匀、稳定。

[0047] 优选地,步骤(2)所述电子束熔炼的方式为垂直熔炼。

[0048] 作为本发明优选的技术方案,步骤(2)所述电子束熔炼的真空度为 1×10^{-4} - 1×10

^{-3}Pa ,例如可以是 $1\times 10^{-4}\text{Pa}$, $2\times 10^{-4}\text{Pa}$, $3\times 10^{-4}\text{Pa}$, $4\times 10^{-4}\text{Pa}$, $5\times 10^{-4}\text{Pa}$, $6\times 10^{-4}\text{Pa}$, $7\times 10^{-4}\text{Pa}$, $8\times 10^{-4}\text{Pa}$, $9\times 10^{-4}\text{Pa}$, $1\times 10^{-3}\text{Pa}$ 等,但并不仅限于所列举的数值,上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0049] 本发明所述电子束熔炼的真空度控制在 1×10^{-4} - $1\times 10^{-3}\text{Pa}$ 的范围内,若真空度不足,则大气中存在的硫、氮等元素会污染熔化的超高纯铜锰合金溶液,从而导致得到的超高纯铜锰合金铸锭中存在杂质,进而影响后续制备的靶材溅射性能的稳定性,此外,真空度与电子束能量的集中度有关,真空度不足也会导致电子束能量不够集中,从而影响超高纯铜锰合金坯料的熔化与超高纯铜锰合金溶液的精炼;真空度过高不会影响超高纯铜锰合金的纯度和均匀性,但会导致不必要的能耗浪费,增加工艺生产的成本,不利于工业应用。

[0050] 优选地,步骤(2)所述电子束熔炼的电压为25-45kV,例如可以是25kV,27kV,30kV,32kV,34kV,36kV,38kV,40kV,43kV,45kV等,但并不仅限于所列举的数值,上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0051] 优选地,步骤(2)所述电子束熔炼的电流为6-10A,例如可以是6A,6.5A,7A,7.5A,8A,8.5A,9A,9.5A,10A等,但并不仅限于所列举的数值,上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0052] 作为本发明优选的技术方案,所述制备方法包括如下步骤:

[0053] (1) 采用浓度为28-32wt%的硝酸水溶液作为酸洗液,分别对纯度 $\geq 99.9999\text{wt}\%$ 的超高纯铜电解片和纯度 $\geq 99.999\text{wt}\%$ 的锰电解片进行酸洗,然后将两种原料混合进行热等静压,控制热等静压的温度为850-950 $^{\circ}\text{C}$,压力为180-200MPa,保压时间为5-6h,得到Mn含量为0.1-1.0wt%的超高纯铜锰合金坯料,且所述超高纯铜锰合金坯料为直径190-210mm、高度900-1100mm的圆柱状;

[0054] (2) 将步骤(1)所述超高纯铜锰合金坯料固定于电子束熔炼炉中水冷铜坩埚的正上方后,将所述电子束熔炼炉抽真空至真空度为 1×10^{-4} - $1\times 10^{-3}\text{Pa}$,在电压25-45kV、电流6-10A的条件下进行电子束熔炼,控制电子束熔炼的电子束光斑为圆形,且电子束熔炼的方式为垂直熔炼,之后以15-20mm/min的速率进行引锭得到超高纯铜锰合金;

[0055] 其中,所述电子束熔炼使用双电子枪进行熔炼,双电子枪中的第一把电子枪用于熔化所述超高纯铜锰合金坯料,第二把电子枪用于加热熔化得到的超高纯铜锰合金溶液,在所述电子束熔炼时,先开启第一把电子枪并逐步升高功率至80-120kW进行熔炼,当超高纯铜锰合金坯料开始熔化并滴入水冷铜坩埚内时,开启第二把电子枪并调整功率至80-120kW进行精炼。

[0056] 本发明所述的数值范围不仅包括上述例举的点值,还包括没有例举出的上述数值范围之间的任意的点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

[0057] 相对于现有技术,本发明具有以下有益效果:

[0058] (1) 本发明所述超高纯铜锰合金的制备方法通过热等静压制备了超高纯铜锰合金坯料,一方面,可以促进原料的均匀混合,另一方面,可以减少电子束熔炼过程中金属的损失;

[0059] (2) 本发明所述超高纯铜锰合金的制备方法利用双电子枪进行熔炼,第一把电子枪用于熔化超高纯铜锰合金坯料,第二把电子枪用于精炼水冷铜坩埚中熔化的超高纯铜锰

合金溶液,超高纯铜锰合金坯料熔化后滴入水冷铜坩埚的过程起到了混合的作用,得到的超高纯铜锰合金更均匀;

[0060] (3)本发明采用电子束熔炼制备超高纯铜锰合金,与传统的真空感应熔炼相比,电子束熔炼得到的超高纯铜锰合金碳颗粒夹杂大大减少,可以确保制备的靶材溅射过程中溅射性能稳定;

[0061] (4)本发明所述的制备方法得到的超高纯铜锰合金符合14nm工艺节点以下的要求,且所述的制备方法工艺操作简单,适用性广。

附图说明

[0062] 图1为电子束熔炼炉的示意图。

[0063] 其中,1-第一把电子枪;2-第二把电子枪;3-超高纯铜锰合金坯料;4-超高纯铜锰合金溶液;5-水冷铜坩埚;6-观察窗口;7-第一电子束;8-第二电子束;9-牵引系统;10-真空泵系统。

具体实施方式

[0064] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0065] 值得说明的是,本发明所述实施例均采用图1所示的电子束熔炼炉来制备超高纯铜锰合金,图1中粗箭头指示冷却水的流动方向。

[0066] 实施例1

[0067] 本实施例提供了一种超高纯铜锰合金的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:

[0068] (1)采用纯度为30wt%的硝酸水溶液作为酸洗液,分别对纯度为99.9999wt%的超高纯铜电解片和纯度为99.999wt%的锰电解片进行酸洗,然后将两种原料混合进行热等静压,控制热等静压的温度为900℃,压力为200MPa,保压时间为5.5h,得到Mn含量为0.5wt%的超高纯铜锰合金坯料,且所述超高纯铜锰合金坯料为直径200mm、高度1000mm的圆柱状;

[0069] (2)将步骤(1)所述超高纯铜锰合金坯料固定于电子束熔炼炉中水冷铜坩埚的正上方后,将所述电子束熔炼炉抽真空至真空度为 5×10^{-4} Pa,在电压35kV、电流8A的条件下进行电子束熔炼,控制电子束熔炼的电子束光斑为圆形,且电子束熔炼的方式为垂直熔炼,之后以18mm/min的速率进行引锭得到超高纯铜锰合金;

[0070] 其中,所述电子束熔炼使用双电子枪进行熔炼,双电子枪中的第一把电子枪用于熔化所述超高纯铜锰合金坯料,第二把电子枪用于加热熔化得到的超高纯铜锰合金溶液,在所述电子束熔炼时,先开启第一把电子枪并逐步升高功率至100kW进行熔炼,当超高纯铜锰合金坯料开始熔化并滴入水冷铜坩埚内时,开启第二把电子枪并调整功率至100kW进行精炼。

[0071] 实施例2

[0072] 本实施例提供了一种超高纯铜锰合金的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:

[0073] (1)采用纯度为32wt%的硝酸水溶液作为酸洗液,分别对纯度为99.99995wt%的超高纯铜电解片和纯度为99.9995wt%的锰电解片进行酸洗,然后将两种原料混合进行热等静压,控制热等静压的温度为850℃,压力为180MPa,保压时间为6h,得到Mn含量为

0.1wt%的超高纯铜锰合金坯料,且所述超高纯铜锰合金坯料为直径190mm、高度900mm的圆柱状;

[0074] (2) 将步骤(1)所述超高纯铜锰合金坯料固定于电子束熔炼炉中水冷铜坩埚的正上方后,将所述电子束熔炼炉抽真空至真空度为 1×10^{-4} Pa,在电压25kV、电流6A的条件下进行电子束熔炼,控制电子束熔炼的电子束光斑为圆形,且电子束熔炼的方式为垂直熔炼,之后以20mm/min的速率进行引锭得到超高纯铜锰合金;

[0075] 其中,所述电子束熔炼使用双电子枪进行熔炼,双电子枪中的第一把电子枪用于熔化所述超高纯铜锰合金坯料,第二把电子枪用于加热熔化得到的超高纯铜锰合金溶液,在所述电子束熔炼时,先开启第一把电子枪并逐步升高功率至80kW进行熔炼,当超高纯铜锰合金坯料开始熔化并滴入水冷铜坩埚内时,开启第二把电子枪并调整功率至80kW进行精炼。

[0076] 实施例3

[0077] 本实施例提供了一种超高纯铜锰合金的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:

[0078] (1) 采用纯度为28wt%的硝酸水溶液作为酸洗液,分别对纯度为99.99992wt%的超高纯铜电解片和纯度为99.9995wt%的锰电解片进行酸洗,然后将两种原料混合进行热等静压,控制热等静压的温度为950℃,压力为190MPa,保压时间为5h,得到Mn含量为1.0wt%的超高纯铜锰合金坯料,且所述超高纯铜锰合金坯料为直径210mm、高度1100mm的圆柱状;

[0079] (2) 将步骤(1)所述超高纯铜锰合金坯料固定于电子束熔炼炉中水冷铜坩埚的正上方后,将所述电子束熔炼炉抽真空至真空度为 1×10^{-3} Pa,在电压45kV、电流10A的条件下进行电子束熔炼,控制电子束熔炼的电子束光斑为圆形,且电子束熔炼的方式为垂直熔炼,之后以15mm/min的速率进行引锭得到超高纯铜锰合金;

[0080] 其中,所述电子束熔炼使用双电子枪进行熔炼,双电子枪中的第一把电子枪用于熔化所述超高纯铜锰合金坯料,第二把电子枪用于加热熔化得到的超高纯铜锰合金溶液,在所述电子束熔炼时,先开启第一把电子枪并逐步升高功率至120kW进行熔炼,当超高纯铜锰合金坯料开始熔化并滴入水冷铜坩埚内时,开启第二把电子枪并调整功率至120kW进行精炼。

[0081] 实施例4

[0082] 本实施例提供了一种超高纯铜锰合金的制备方法,除了将步骤(1)所述热等静压的温度为900℃替换为800℃,其他条件和实施例1完全相同。

[0083] 实施例5

[0084] 本实施例提供了一种超高纯铜锰合金的制备方法,除了将步骤(1)所述热等静压的温度为900℃替换为1000℃,其他条件和实施例1完全相同。

[0085] 实施例6

[0086] 本实施例提供了一种超高纯铜锰合金的制备方法,除了将步骤(1)所述热等静压的压力为200MPa替换为170MPa,其他条件和实施例1完全相同。

[0087] 实施例7

[0088] 本实施例提供了一种超高纯铜锰合金的制备方法,除了将步骤(1)所述热等静压的保压时间为5.5h替换为4h,其他条件和实施例1完全相同。

[0089] 实施例8

[0090] 本实施例提供了一种超高纯铜锰合金的制备方法,除了将步骤(1)所述热等静压的保压时间为5.5h替换为7h,其他条件和实施例1完全相同。

[0091] 实施例9

[0092] 本实施例提供了一种超高纯铜锰合金的制备方法,除了将步骤(2)所述电子束熔炼的真空度为 5×10^{-4} Pa替换为 1×10^{-5} Pa,其他条件和实施例1完全相同。

[0093] 实施例10

[0094] 本实施例提供了一种超高纯铜锰合金的制备方法,除了将步骤(2)所述电子束熔炼的真空度为 5×10^{-4} Pa替换为 3×10^{-3} Pa,其他条件和实施例1完全相同。

[0095] 实施例11

[0096] 本实施例提供了一种超高纯铜锰合金的制备方法,除了将步骤(2)所述电子束熔炼中第二把电子枪的功率为100kW替换为70kW,其他条件和实施例1完全相同。

[0097] 实施例12

[0098] 本实施例提供了一种超高纯铜锰合金的制备方法,除了将步骤(2)所述电子束熔炼中第二把电子枪的功率为100kW替换为130kW,其他条件和实施例1完全相同。

[0099] 对比例1

[0100] 本对比例提供了一种超高纯铜锰合金的制备方法,采用CN111534708B中所述的方法,即真空感应熔炼,按照实施例1所述原料配比制备超高纯铜锰合金。

[0101] 超高纯铜锰合金制备过程中使用的超高纯铜电解片以及锰电解片的纯度无法达到100%,不可避免地会存在一些其他金属杂质和碳杂质,但极少量碳对超高纯铜锰合金的后续应用影响很小,在实际使用中,要求粒径 $\geq 1.3\mu\text{m}$ 碳颗粒的数量 ≤ 5000 个/g。将上述实施例和对比例得到的超高纯铜锰合金中锰含量、金属杂质含量以及粒径 $\geq 1.3\mu\text{m}$ 碳颗粒数量进行表征,表征方法如下:

[0102] 锰含量:利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)来检测超高纯铜锰合金中的锰含量;在表征时,从超高纯铜锰合金的不同位置进行取样,测试其锰含量,若各位置锰含量一致,则认为超高纯铜锰合金中锰元素分布均匀,若各位置锰含量不一致,则认为超高纯铜锰合金中锰元素分布不均匀;

[0103] 金属杂质含量:利用辉光放电质谱法(GDMS)来检测超高纯铜锰合金中除锰之外的金属杂质含量;

[0104] 粒径 $\geq 1.3\mu\text{m}$ 碳颗粒数量:利用不溶性微粒检测仪(LPC)来检测每克超高纯铜锰合金中粒径 $\geq 1.3\mu\text{m}$ 碳颗粒的数量。

[0105] 通过计算可得到锰元素损失量,计算方式如下:

[0106] 锰损失量 = (超高纯铜锰合金坯料中锰含量 - 超高纯铜锰合金中锰含量) / (1 - 超高纯铜锰合金中锰含量);

[0107] 由于锰损失量极少,对整体组分占比的影响很小,遂将超高纯铜锰合金坯料中锰含量与超高纯铜锰合金中锰含量的差值作为锰损失量,即,锰损失量 = 超高纯铜锰合金坯料中锰含量 - 超高纯铜锰合金中锰含量。

[0108] 将上述实施例与对比例所得的超高纯铜锰合金中锰含量、锰损失量、金属杂质含量以及粒径 $\geq 1.3\mu\text{m}$ 碳颗粒数量的测试结果见表1。

[0109] 表1

项目	锰含量/wt%	锰损失量/wt%	金属杂质含量 /ppm	粒径 $\geq 1.3\mu\text{m}$ 碳 颗粒数量(个/g)
实施例 1	0.499	0.001	0.20	3500
[0110] 实施例 2	0.098	0.002	0.30	3800
实施例 3	0.999	0.001	0.22	4500
实施例 4	0.321 (分布不均匀)	0.179	0.81	4800
实施例 5	0.260 (分布不均匀)	0.240	0.56	4650
实施例 6	0.301 (分布不均匀)	0.199	0.82	4680
实施例 7	0.360	0.140	0.88	4710
[0111] 实施例 8	0.499	0.001	0.20	4500
实施例 9	0.499	0.001	0.20	4500
实施例 10	0.432	0.068	0.89	4930
实施例 11	0.315 (分布不均匀)	0.185	0.68	4580
实施例 12	0.212	0.288	0.89	4930
对比例 1	0.499	0.001	0.20	43922

[0112] 由表1可以得出以下几点:

[0113] (1) 由实施例1-3可知,本发明所述超高纯铜锰合金的制备方法将热等静压与电子束熔炼相结合,制备的超高纯铜锰合金铸锭锰元素损失极少,金属杂质含量少,均 $\leq 0.3\text{ppm}$,碳颗粒夹杂也大大减少,粒径 $\geq 1.3\mu\text{m}$ 碳颗粒数量均 ≤ 4500 个/g;

[0114] (2) 将实施例1与实施例4、5进行对比,由于实施例4中步骤(1)所述热等静压的温度为 800°C ,低于本发明优选的 $850-950^{\circ}\text{C}$,会导致超高纯铜锰合金坯料不够紧密,锰损失量

由0.001wt%增加至0.179wt%，超高纯铜锰合金中各元素分布不均匀，金属杂质含量由0.20ppm增加到0.81ppm，粒径 $\geq 1.3\mu\text{m}$ 碳颗粒数量由3500个/g增加到4800个/g；由于实施例5中步骤(1)所述热等静压的温度为1000℃，超出本发明优选的850-950℃，温度过高，已经十分接近铜的熔点1083.4℃，会导致超高纯铜的强度变小，从而导致超高纯铜锰合金坯料不够紧密，锰损失量由0.001wt%增加至0.240wt%且超高纯铜锰合金中各元素分布不均匀，金属杂质含量由0.20ppm增加到0.56ppm，粒径 $\geq 1.3\mu\text{m}$ 碳颗粒数量由3500个/g增加到4650个/g；

[0115] (3) 将实施例1与实施例6进行对比，由于实施例6中步骤(1)所述热等静压的压力为170MPa，低于本发明优选的180-200MPa，则会导致超高纯铜锰合金坯料的紧密程度不足，进而导致电子束熔炼过程中锰损失量由0.001wt%增加至0.199wt%，超高纯铜锰合金的均匀性变差，金属杂质含量由0.20ppm增加到0.82ppm，粒径 $\geq 1.3\mu\text{m}$ 碳颗粒数量由3500个/g增加到4680个/g；

[0116] (4) 将实施例1与实施例7、8进行对比，由于实施7中步骤(1)所述热等静压的保压时间为4h，低于本发明优选的5-6h，则会导致超高纯铜锰合金坯料的紧密程度变差，锰损失量由0.001wt%增加至0.140wt%，金属杂质含量由0.20ppm增加到0.88ppm，粒径 $\geq 1.3\mu\text{m}$ 碳颗粒数量由3500个/g增加到4710个/g；由于实施8中步骤(1)所述热等静压的保压时间为7h，虽然超出本发明优选的5-6h，但不会影响超高纯铜锰合金坯料的紧密程度，锰损失量依然是0.001wt%，金属杂质含量不变，粒径 $\geq 1.3\mu\text{m}$ 碳颗粒数量稍有增加，由此可见，增加热等静压的保压时间制备的超高纯铜锰合金的性质没有很明显的提升，反而增加了能耗；

[0117] (5) 将实施例1与实施例9、10进行对比，由于实施9中步骤(2)所述电子束熔炼的真空度为 $1 \times 10^{-5}\text{Pa}$ ，超出本发明优选的 1×10^{-4} - $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 的范围，即真空度过高，对超高纯铜锰合金影响很小，锰损失量依然是0.001wt%，金属杂质含量未变化，粒径 $\geq 1.3\mu\text{m}$ 碳颗粒数量稍有增加；由于实施10中步骤(2)所述电子束熔炼的真空度为 $3 \times 10^{-3}\text{Pa}$ ，超出本发明优选的 1×10^{-4} - $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 的范围，即真空度不足，导致超高纯铜锰合金中杂质增多，锰损失量由0.001wt%增加至0.068wt%，金属杂质含量由0.20ppm增加到0.89ppm，粒径 $\geq 1.3\mu\text{m}$ 碳颗粒数量由3500个/g增加到4930个/g；由此可见，真空度过大并不会使超高纯铜锰合金更均匀，仅是增加了能耗；

[0118] (6) 将实施例1与实施例11、12进行对比，由于实施11中步骤(2)所述电子束熔炼中第二把电子枪的功率为70kW，低于本发明优选的80-120kW的范围，会导致锰损失量由0.001wt%增加至0.185wt%，金属杂质含量由0.20ppm增加到0.68ppm，粒径 $\geq 1.3\mu\text{m}$ 碳颗粒数量由3500个/g增加到4580个/g；由于实施12中步骤(2)所述电子束熔炼中第二把电子枪的功率为130kW，超出本发明优选的80-120kW的范围，导致锰损失量由0.001wt%增加至0.288wt%，金属杂质含量由0.20ppm增加到0.89ppm，粒径 $\geq 1.3\mu\text{m}$ 碳颗粒数量由3500个/g增加到4930个/g；

[0119] (7) 将实施例1与对比例1进行对比，由于对比例1采用CN111534708B中所述的真空感应熔炼制备超高纯铜锰合金，真空感应熔炼制得的超高纯铜锰合金均匀性较好，锰损失量少，金属杂质含量少，但是，由于在制备过程中使用高纯石墨坩埚，高温的超高纯铜锰合金溶液冲刷高纯石墨坩埚会导致超高纯铜锰合金中存在大量的碳颗粒，粒径 $\geq 1.3\mu\text{m}$ 碳颗粒数量为43922个/g，远远超出了实际使用过程中 ≤ 5000 个/g的要求。

[0120] 申请人声明,以上所述仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,所属技术领域的技术人员应该明了,任何属于本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

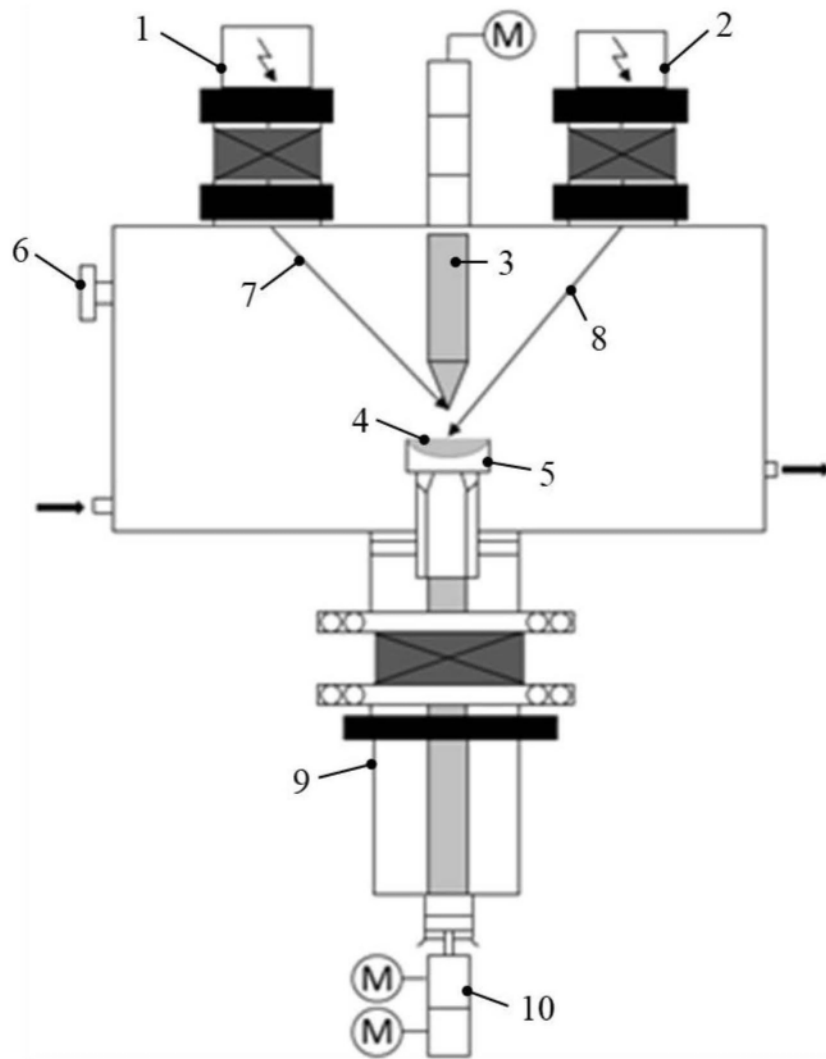


图1