

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C23C 14/34 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480022803.1

[43] 公开日 2006年9月13日

[11] 公开号 CN 1833048A

[22] 申请日 2004.6.7

[21] 申请号 200480022803.1

[30] 优先权

[32] 2003.6.9 [33] US [31] 60/476,984

[86] 国际申请 PCT/US2004/017972 2004.6.7

[87] 国际公布 WO2004/111295 英 2004.12.23

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.8

[71] 申请人 卡伯特公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 埃里克·范斯普雷克尔森

克里斯托弗·A·迈卡卢克

罗伯特·B·福德

[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

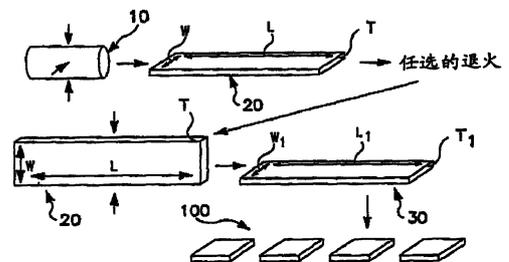
权利要求书 3 页 说明书 7 页 附图 5 页

## [54] 发明名称

通过多向变形形成溅射制品的方法

## [57] 摘要

描述了一种生产电子管金属轧制形式的方法，该电子管金属轧制形式具有足够的尺寸以被分割形成多个溅射靶。该方法包括使锭多向变形以形成轧制形式，该轧制形式具有优选的约 100 微米或更小的平均粒径和/或基本没有结构带的结构。



1.一种生产多向变形的电子管金属的方法,该电子管金属具有足以被分割形成多个溅射靶的尺寸,该方法包括:

使锭第一变形以形成预成型板坯,该预成型板坯具有第一尺寸、垂直于所述第一尺寸的第二尺寸、和垂直于所述第二尺寸的第三尺寸,该第三尺寸小于所述第一尺寸和所述第二尺寸两者;和

使所述预成型板坯第二变形以形成中间板坯,该第二变形通过增加所述第三尺寸并减小所述第二尺寸以使所述第二尺寸小于所述第三尺寸,其中所述中间板坯具有小于约250微米的平均粒径。

2.权利要求1的方法,进一步包括分割所述中间板坯以形成多个轧制板坯。

3.权利要求1的方法,其中所述中间板坯具有基本上没有结构带的结构。

4.权利要求1的方法,进一步包括使所述预成型板坯退火。

5.权利要求1的方法,进一步包括使所述中间板坯退火。

6.权利要求1的方法,其中所述锭为钽或铌。

7.权利要求1的方法,其中所述锭通过电子束熔炼和铸造而形成。

8.权利要求1的方法,其中所述第一变形包括锻造、轧制、或其任意组合。

9.权利要求1的方法,其中所述第二变形包括锻造、轧制、初轧轧制、或其任意组合。

10.权利要求1的方法,其中所述第二变形包括减小所述第二尺寸约25%-约80%。

11.通过权利要求2的方法形成的轧制板坯,其中所述轧制板坯具有约100微米或更小的平均粒径。

12.通过权利要求2的方法形成的轧制板坯,其中所述轧制板坯具有约50微米或更小的平均粒径。

13.一种生产多向变形的电子管金属的方法,该电子管金属具有足以被分割形成多个溅射靶的尺寸,该方法包括:

使锭第一变形以形成预成型板坯,该预成型板坯具有第一尺寸、垂直

于所述第一尺寸的第二尺寸、和垂直于所述第二尺寸的第三尺寸，该第三尺寸小于所述第一尺寸和所述第二尺寸两者；

使所述预成型板坯第二变形以形成棒，其中该棒具有小于约 250 微米的平均粒径；和

分割所述棒以形成多个坯段。

14.权利要求 13 的方法，其中所述棒具有基本上没有结构带的结构。

15.权利要求 13 的方法，进一步包括使所述预成型板坯退火。

16.权利要求 13 的方法，进一步包括使所述棒退火。

17.权利要求 13 的方法，其中所述锭为钽或铌。

18.权利要求 13 的方法，其中所述锭通过电子束熔炼和铸造而形成。

19.权利要求 13 的方法，其中所述第一变形和所述第二变形包括锻造、轧制、或其任意组合。

20.通过权利要求 13 的方法形成的坯段，其中所述坯段具有约 100 微米或更小的平均粒径。

21.通过权利要求 13 的方法形成的坯段，其中所述坯段具有约 50 微米或更小的平均粒径。

22.一种生产多向变形的电子管金属的方法，该电子管金属具有足以被分割形成多个溅射靶的尺寸，该方法包括：

使锭第一变形以形成预成型板坯，该预成型板坯具有第一尺寸、垂直于所述第一尺寸的第二尺寸、和垂直于所述第二尺寸的第三尺寸，该第三尺寸小于所述第一尺寸和所述第二尺寸两者；

将所述预成型板坯相对于所述第一尺寸横断分割以形成多个中间板坯，其中每个中间板坯具有小于所述预成型板坯的所述第一尺寸的第一尺寸、垂直于所述中间板坯的所述第一尺寸的第二尺寸、和垂直于所述中间板坯的所述第二尺寸的第三尺寸，该第三尺寸小于所述预成型板坯的所述第一尺寸和所述第二尺寸两者；和

使至少一个所述中间板坯第二变形，该第二变形通过增加所述至少一个中间板坯的所述第三尺寸并减小所述至少一个中间板坯的所述第一尺寸，使得所述至少一个中间板坯的所述第一尺寸小于所述至少一个中间板坯的所述第三尺寸，以形成轧制板坯，其中所述轧制板坯具有小于约 250 微米的平均粒径。

23.权利要求 22 的方法,其中所述轧制板坯具有基本上没有结构带的结构。

24.权利要求 22 的方法,进一步包括使所述预成型板坯退火。

25.权利要求 22 的方法,进一步包括使所述至少一个中间板坯退火。

26.权利要求 22 的方法,其中所述铈为钽或铌。

27.权利要求 22 的方法,其中所述铈通过电子束熔炼和铸造而形成。

28.权利要求 22 的方法,其中所述第一变形和所述第二变形包括锻造、轧制、或其任意组合。

29.权利要求 22 的方法,其中所述第二变形包括减小所述中间板坯的所述第一尺寸约 25%-约 80%。

30.通过权利要求 22 的方法形成的轧制板坯,其中所述轧制板坯具有约 100 微米或更小的平均粒径。

31.通过权利要求 22 的方法形成的轧制板坯,其中所述轧制板坯具有约 50 微米或更小的平均粒径。

32.权利要求 1 的方法,其中所述中间板坯在整个厚度上具有均匀的结构。

33.权利要求 1 的方法,其中所述中间板坯在表面上和/或整个厚度中具有主(111)、主(100)、或混合(111)(100)结构。

34.权利要求 13 的方法,其中所述棒在整个厚度上具有均匀的结构。

35.权利要求 13 的方法,其中所述棒在表面上和/或整个厚度中具有主(111)、主(100)、或混合(111)(100)结构。

36.权利要求 22 的方法,其中所述轧制板坯在整个厚度上具有均匀的结构。

37.权利要求 22 的方法,其中所述轧制板坯在表面上和/或整个厚度中具有主(111)、主(100)、或混合(111)(100)结构。

## 通过多向变形形成溅射制品的方法

本申请依据 U.S.C. § 119(e) 要求申请于 2003 年 6 月 9 日的在先美国临时专利申请 No. 60/476984 的优先权，其全部内容在此引入作为参考。

### 背景技术

本发明涉及金属坯段(billet)、板坯(slab)、棒、和溅射靶。更具体地说，本发明涉及生产具有均匀的细粒径和均匀的微结构的电子管金属(valve metal)的方法，该电子管金属具有足够的尺寸，用于分成多个用于溅射靶和其他物品的板坯或坯段。

溅射靶和溅射靶材料的某些可观察到的性质可期望用于增强电子管金属溅射靶的溅射性能(参见，例如，Michaluk, “Correlating Discrete Orientation and Grain Size to the Sputter Deposition Properties of Tantalum”, JEM, 2000 年 1 月; Michaluk, Smathers 和 Field, Twelfth International Conference on Texture of Materials, J. A. Szpunar(ed.), National Research Council of Canada, 1999, p. 1357)。细的粒径和几乎没有尖锐结构带的均匀的微结构是这种性质的实例。通常，金属材料特别是靶材料的粒径、颗粒均匀性、和结构均匀性是通过例如美国专利 No. 6462339 B1(Michaluk 等)中描述的方法可测量的品质，其全部内容在此引入作为参考。

因此，在相关市场中存在一种正在进行的兴趣，开发用于生产具有上述冶金和结构品质的高纯度溅射靶的方法。引入锻造和/或轧制步骤的常规金属加工多步顺序，与一个或多个中间退火步骤以及一个或多个清洁步骤结合，典型地用于制造适当的轧制形式(mill form)并一般描述于 C. Pokross, “Controlling the Texture of Tantalum Plate”, Journal of Metals, 1989 年 10 月, pp. 46-49; 和 J. B. Clark, R. K. Garrett, Jr., T. L. Jungling, R. I. Asfahani, “Influence of Transverse Rolling on the Microstructural and Textural Development in Pure Tantalum”, Metallurgical Transactions A, 23A, pp. 2183-91, 其全部内容在此引入作为参考。生产具有细的粒径和均匀结构的钽溅射靶的多步锻造、清洁、退火、和轧制方法的实例描述于美国专利 No.

6348113(Michaluk 等)中, 在此全部引入作为参考。

传统溅射靶制造方法的至少一个劣势是每产品批量的溅射靶的有限生产率。限量生产溅射靶具有至少两个缺点。首先, 其可为非常费时和昂贵的。换句话说, 如本发明所示, 通过生产靶材料的同时, 通过形成适于结合到背衬板上并随后分割成多个溅射靶组件的过大的靶-级(target-grade)板, 可实现靶制造效率。另一缺点关于质量控制。影响靶材料性质的金属加工操作中的变量可引起连续生产的溅射靶的冶金和结构品质的变化。

因此, 需要一种生产具有优越的冶金和结构品质的溅射靶材料, 并减少与生产具有这种质量的溅射靶相关的成本的方法。

### 发明内容

因此, 本发明的一个特征是提供生产电子管金属的方法, 该电子管金属具有均匀的细粒径和结构均匀性, 且具有足够分成多个坯段、板坯、或溅射靶的尺寸。

本发明的另一特征是提供用于使电子管金属锭多向变形的的方法。

本发明的再一特征是提供用生产溅射靶的大规模制造方法。

本发明的另外的特征和优点将部分在下面说明书中阐明, 并部分从说明书中变得明晰, 或可通过本发明的实践而理解。本发明的目的和其他优点将通过在说明书和所附权利要求中特别指出的元素及组合而实现和获得。

为了实现这些和其他优点, 且根据本发明的目的, 如这里具体描述和概括描述的, 本发明涉及生产电子管金属的方法, 该电子管金属具有足够的尺寸, 以被分割形成多个溅射靶。该方法包括使锭多向变形以形成具有小于约 50 微米的平均粒径和不含结构带的均匀结构的轧制形式, 并任选地分割该轧制形式以形成多个轧制板坯或轧制坯段。该方法包括锭的第一变形以形成预成型板坯, 该板坯具有第一尺寸、垂直于第一尺寸的第二尺寸、和垂直于第二尺寸且小于第一和第二尺寸两者的第三尺寸; 和预成型板坯的第二变形, 其通过增加第三尺寸并减少第二尺寸使得第二尺寸小于第三尺寸以形成中间板坯。该方法任选地包括将中间板坯分割以形成多个轧制板坯。该方法还任选地包括在第一变形后、在第二变形后或在第一和第二变形的每次之后, 使电子管金属退火。

本发明进一步涉及轧制形式，该轧制形式具有足够的尺寸以被分割形成多个溅射靶且具有约 100-50 微米或更小的平均粒径。

应当理解，以上概述和以下详细描述都仅为示例性和说明性的，且用于提供对要求保护的本发明的进一步解释。

引入并成为本申请一部分的附图说明本发明的各个方面，并且与说明书一起用于解释本发明的原理。

#### 附图说明

图 1a 和 1b 说明横轧方法。

图 2 为根据本发明一个实施方式的多向变形方法的略图。

图 3 为根据本发明一个实施方式的多向变形方法的略图。

图 4 为根据本发明一个实施方式的多向变形方法的略图。

图 5 为根据本发明一个实施方式的多向变形方法的略图。

#### 具体实施方式

本发明涉及生产多向变形的电子管金属的方法，该电子管金属具有足够的尺寸，以被分割形成多个板坯、坯段等，其然后可形成多个溅射靶。电子管金属可具有优越的冶金和结构品质。优选地，电子管金属具有均匀的细粒径和均匀的微结构。例如，该电子管金属可具有小于约 100 微米的平均粒径和基本没有(100)结构带(textural band)的结构。

根据本发明的方法包括生产电子管金属，该电子管金属具有足够的尺寸已被分割形成多个预成型坯如板坯和坯段，其可形成溅射靶。该方法包括使电子管金属多向变形成为平均粒径小于约 250 微米且具有基本上没有(100)结构带的结构的金属轧制形式，并分割该轧制形式以形成多个轧制板坯或坯段，该轧制板坯或坯段然后可热机械加工以形成多个溅射靶，该溅射靶优选具有均匀的细粒径和均匀微结构。任选的使金属退火的步骤可在变形过程中的各个点处进行。

对于本发明，电子管金属通常包括钽、铌、及其合金，且还包括 IVB、VB 和 VIB 族的金属、及铝和铜、及其合金。电子管金属由例如 Diggle 在“Oxides and Oxide Films”，Vol. 1，94-95 页，1972，Marcel Dekker, Inc., New York 中描述，其全部内容在此引入作为参考。电子管金属通常通过初

级金属处理机通过包括化学还原的加工(如例如在美国专利 No. 6348113 中描述的)从其矿石中提取并形成粉末。典型地通过初级金属处理机进行的进一步的金属精炼技术包括使金属粉末热团聚、在吸气材料存在下使团聚的金属粉末脱氧、和然后在酸沥滤溶液中沥滤该脱氧的金属粉末, 如在例如美国专利 6132642 中公开的。然后初级金属处理机使电子管金属粉末或金属原料进行电子束或真空电弧熔炼或其他熔炼技术以铸造或形成金属锭。

根据本发明的一个实施方式, 多向变形的电子管金属具有足够的尺寸, 以被分割形成多个溅射靶, 和优选的一个或多个测试或质量对照样品。该电子管金属可为任意形状, 且优选基本上为矩形。优选, 该矩形为 42 英寸乘 84 英寸、20 英寸乘 84 英寸、或 24 英寸乘 36 英寸。优选, 该电子管金属具有约 0.1-约 0.5 英寸的厚度, 且更优选约 0.25-约 0.35 英寸的厚度。

对于使锭第一变形以形成预成型板坯, 可使用任意方法以使该锭变形, 且优选通过锻造或轧制该锭实现第一变形。该预成型板坯可具有任意形状, 且优选基本上为矩形, 该矩形具有第一尺寸例如长度、垂直于所述第一尺寸的第二尺寸例如宽度、和垂直于该第二尺寸的第三尺寸例如厚度, 该第三尺寸小于第一和第二尺寸两者。可通过垂直于其中心线平面锻造(flat forging)该锭实现第一变形, 使得预成型板坯的第一尺寸(长度)平行于该锭的中心线。对于本发明, 第一变形的步骤表示第一方向上的变形。

使预成型板坯第二变形的步骤可通过任意方法实现, 且优选通过锻造实现。根据本发明的一个实施方式, 预成型板坯的第二变形增加第三尺寸(厚度), 并减小第二尺寸(宽度), 以使第二尺寸小于第三尺寸, 由此形成中间板坯。根据本发明的一个实施方式, 第二变形可减小第二尺寸约 25%-约 80%。第二变形可通过例如压锻实现。对于本发明, 第二变形表示在第二方向上电子管金属的变形。因此, 第一变形和第二变形的组合步骤表示电子管金属的多向变形。

图 2 展示了根据本发明的一个实施方式使电子管金属锭 10 例如钽或铌多向变形以产生轧制板坯 100 的一个实施方式。例如电子管金属锭 10 可通过锻造进行第一变形(如箭头所示), 以形成预成型板坯 20。预成型板坯 20 可为矩形, 该矩形具有第一尺寸 L、垂直于所述第一尺寸 L 的第二尺寸 W、和垂直于该第二尺寸 W 的第三尺寸 T, 该第三尺寸 T 小于第一尺寸 L 和第二尺寸 W 两者。预成型板坯 20 可任选地进行退火, 如在下面更详细讨论的。

可对预成型板坯 20 进行例如侧锻造(例如, 如箭头所示), 使得第三尺寸 T 大于第二尺寸 W 以形成中间板坯 30。中间板坯 30 可为矩形, 该矩形具有第一尺寸  $L_1$ 、垂直于所述第一尺寸  $L_1$  的第二尺寸  $W_1$ 、和垂直于该第二尺寸  $W_1$  的第三尺寸  $T_1$ , 该第三尺寸  $T_1$  小于第一尺寸  $L_1$  和第二尺寸  $W_1$  两者。在第二变形中, T 可转化为  $W_1$ , 而同时 W 可转化为  $T_1$ 。轧制板坯 100 可进一步加工成溅射靶, 如在美国专利 No. 6348113 B1(Michaluk 等)中和在美国专利申请公开 No. 2003/0037847 A1; 2003/0019746 A1; 2002/0157736 A1; 2002/0072475 A1; 和 2002/002695 A1 中描述的, 其全部内容在此引入作为参考。溅射靶或靶坯(target blank)可为例如平面的或圆柱形的(例如中空阴极磁控管), 且可进一步结合到背衬板上。

根据另一实施方式, 第二变形可通过对预成型板坯的初轧轧制(bloom rolling)实现, 优选使用初轧机。图 4 展示了本发明的一个实施方式, 其中第二变形通过对预成型板坯 20 初轧轧制实现, 优选使用初轧机 25。

根据本发明的电子管金属的多向变形产生具有小于约 250 微米的平均粒径和基本上没有(100)结构带的结构的中间板坯。该中间板坯优选具有约 100-约 150 微米的平均粒径, 或更优选 50 微米或更小的平均粒径。

根据本发明使电子管金属多向变形可与在大于一个方向上横轧板坯对比, 例如, 如图 1a 和 1b 所示的。在横轧过程中, 金属工件 90 在第一方向(A)上轧制, 且然后在垂直于第一方向(A)的第二方向(B)上轧制, 使得长度和宽度增加, 同时最小尺寸(例如, 厚度)减小。从而, 横轧具有这样的效果: 使金属工件变平至期望的厚度, 而不产生由本发明的多向变形过程导致的金属 90 的微结构的实质变化。根据本发明使电子管金属多向变形还不同于多余(redundant)锻造, 其使金属工件恢复或基本上恢复至先前的形式, 如例如在美国专利申请公开 No. US2002/0112789 A1 中所示的。

本发明的一个实施方式进一步包括分割中间板坯以形成多个轧制板坯, 该轧制板坯可进一步热机械加工成板或其他适于形成溅射靶的形状。分割可通过将中间板坯分成预定数量的预定形状的轧制板坯而实现。分割可为例如切割、机械加工、水喷射切割、冲压、等离子体切割、火焰切割、打磨、研磨、锯切、激光切割、钻孔、电极放电加工、或其任意组合。轧制板坯的一个或多个可特别尺寸化为用作测试或质量对照样品。通过定向成像显微镜(OIM)或其他适合的技术测量, 轧制板坯基本上在其整个厚度上

可具有约 250-约 100 微米，且优选约 150-约 100 微米，且更优选 50 微米或更小的平均粒径。

本发明的一个实施方式包括对预成型板坯退火的进一步的步骤，以实现至少部分再结晶。优选在  $5 \times 10^{-4}$  托或更高的真空下、且在足够的温度下完成退火并进行足够的时间以确保预成型板坯的恢复(recovery)或完全再结晶。优选，退火温度为约 950-约 1300°C，但可使用其他温度。退火时间优选为约 1 小时-约 8 小时，虽然也可使用其他退火时间。优选，在约 1050°C 的温度下对预成型板坯退火约 2 小时的时间。任选地，除对预成型板坯退火之外，还可对中间板坯退火，或对中间板坯退火可代替对预成型板坯退火。中间板坯的退火可基本上如对预成型板坯所述的一样实现。

根据本发明的一个实施方式，使预成型板坯第二变形的步骤形成基本上为棒状的预成型坯，且还包括分割该棒以形成多个坯段。分割该棒可通过任意方法如上述的那些实现。坯段可具有适于进一步热机械加工成板或其他轧制形式的任意预定长度，该轧制形式适于形成盘状、圆柱状、或各种其他形状的其他靶。图 4 展示了使电子管金属例如钽或铌锭多向变形以产生棒 40 的一个实施方式。该棒然后可切割成适于根据美国专利 No. 6348112 B1(Michaluk 等)加工的坯段 50。任选地，该棒在切割成坯段前可进行退火。

本发明的一个实施方式包括将预成型板坯相对其第一尺寸横断分割以形成多个中间板坯。结果，单独的中间板坯具有小于预成型板坯的第一尺寸的第一尺寸、垂直于该中间板坯的第一尺寸的第二尺寸、和垂直于该中间板坯的第二尺寸的第三尺寸，该第三尺寸小于预成型板坯的第一尺寸和第二尺寸两者。该方法进一步包括使至少一个中间板坯进行第二变形，该第二变形通过增加中间板坯的第三尺寸并减小其第一尺寸使得中间板坯的第一尺寸小于其第三尺寸，从而形成轧制板坯。第一和第二变形步骤表示锭的多向变形。优选轧制板坯具有约 100 微米或更小或约 50 微米或更小的平均粒径，和/或基本上没有结构带如(100)结构带的结构。该结构可为主(primary)(111)、或主(100)结构、或混合(111)(100)结构，其中这些结构全部优选在表面上和/或整个厚度中是均匀的。任选地，预成型板坯、中间板坯、或两者可退火一次或多次。

图 5 展示了本发明的实施方式，其中将预成型板坯相对其第一尺寸横

断分割形成多个中间板坯 60。结果，单独的中间板坯 60 具有小于预成型板坯 20 的第一尺寸的第一尺寸、垂直于中间板坯 20 的第一尺寸的第二尺寸、和垂直于中间板坯 20 的第二尺寸的第三尺寸，该第三尺寸小于预成型板坯 20 的第一尺寸和第二尺寸两者。该方法进一步包括使至少一个中间板坯 20 进行第二变形，其通过增加中间板坯 20 的第三尺寸并减小其第一尺寸，使得中间板坯 20 的第一尺寸小于其第三尺寸，从而形成轧制板坯 100。

从考虑这里公开的本发明的说明书和实践出发，对于本领域技术人员来说，本发明的其他实施方式将是显而易见的。本说明书和实施例应被认为仅是示例性的，而本发明的真正范围和精神由权利要求及其等价物所示。

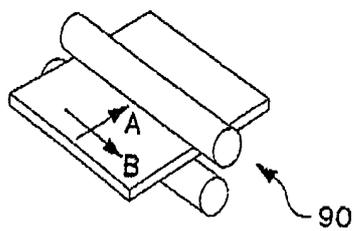


图 1a

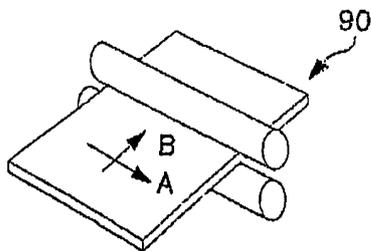


图 1b

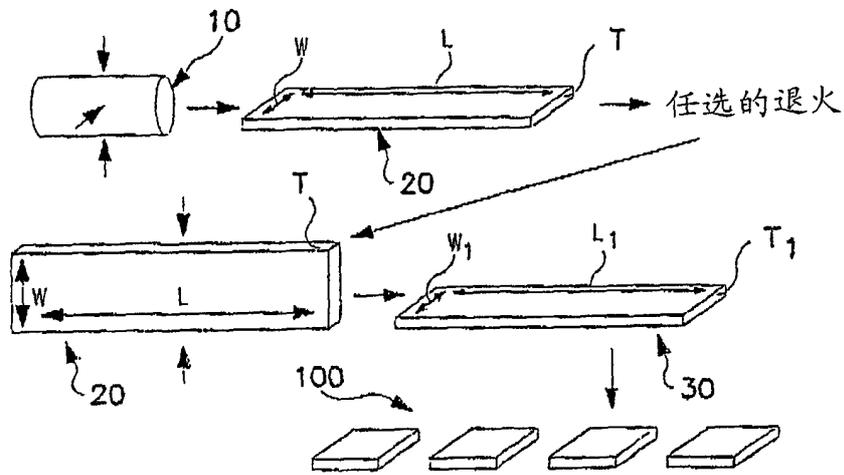


图 2

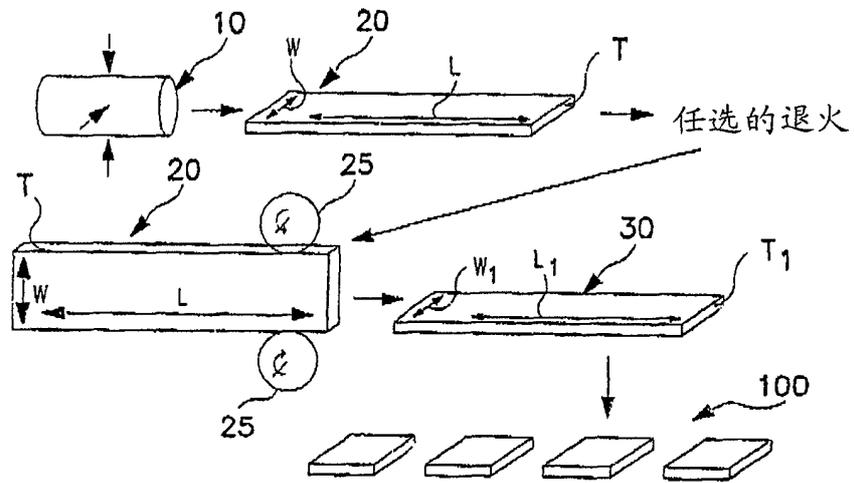


图 3

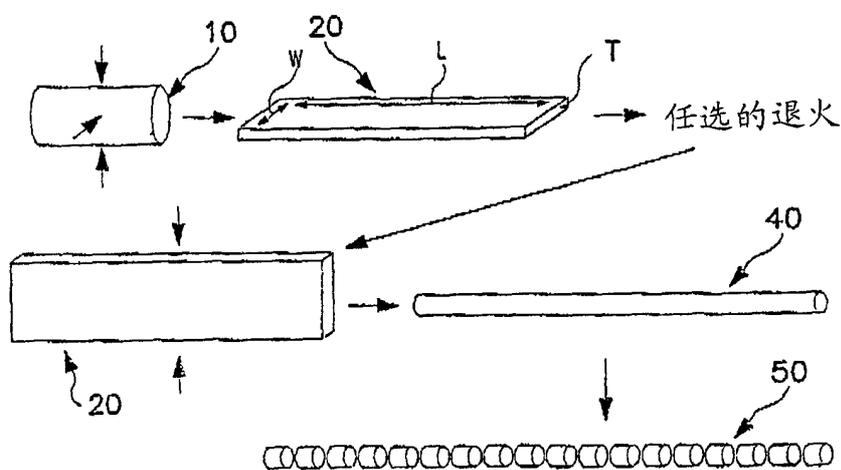


图 4

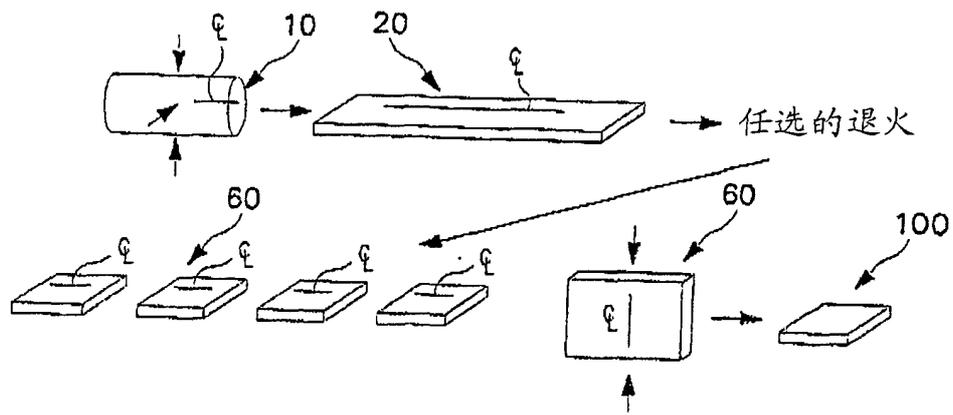


图 5