



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 120167015 A

(43) 申请公布日 2025. 06. 17

(21) 申请号 202480004504.2

(22) 申请日 2024.10.03

(30) 优先权数据

2023-176718 2023.10.12 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.04.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2024/035428 2024.10.03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02025/079494 JA 2025.04.17

(71) 申请人 联合材料公司

地址 日本东京

(72) 发明人 渡边慎 渡边祐里 角仓孝典

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

专利代理师 常海涛 金小芳

(51) Int.Cl.

C22C 27/04 (2006.01)

C22C 1/04 (2023.01)

C22F 1/00 (2006.01)

C22F 1/18 (2006.01)

C23C 14/14 (2006.01)

C23C 14/34 (2006.01)

B22F 1/00 (2022.01)

权利要求书1页 说明书16页 附图2页

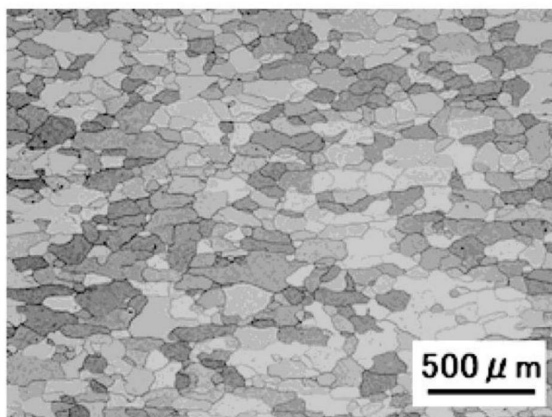
(54) 发明名称

含钼的材料

(57) 摘要

一种含钼的材料,其结晶粒径为 $25\mu\text{m}$ 以上,密度为 $10.15\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,钼含有率为99.95质量%以上,并且粒内钨含有率/晶界钨含有率的质量比(粒内W/晶界W)为0.8以下。

一次再结晶晶粒的组织例子



1. 一种含钼的材料,其结晶粒径为 $25\mu\text{m}$ 以上,密度为 $10.15\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,钼含有率为99.95质量%以上,并且粒内钨含有率/晶界钨含有率的质量比(粒内W/晶界W)为0.8以下。
2. 根据权利要求1所述的含钼的材料,其中,结晶粒径为1mm以上,所述粒内W/晶界W的值为0.7以下。
3. 根据权利要求1或2所述的含钼的材料,其中,粒内钾含有率与晶界钾含有率之比即粒内K/晶界K的值为0.7以下。
4. 根据权利要求3所述的含钼的材料,其中,所述粒内K/晶界K的值为0.6以下。
5. 根据权利要求1或2所述的含钼的材料,其密度为 $10.18\text{g}/\text{cm}^3$ (99.8%) 以上。
6. 根据权利要求1或2所述的含钼的材料,其中,钼的含有率为99.999质量%以上。
7. 根据权利要求1或2所述的含钼的材料,其中,钨的含有率为200ppm以下。
8. 根据权利要求1或2所述的含钼的材料,其中,钾的含有率为20ppm以下。
9. 根据权利要求1或2所述的含钼的材料,其具有板或靶材的形状。

含钼的材料

技术领域

[0001] 本公开涉及含钼的材料。本申请要求基于2023年10月12日提出的日本专利申请日本特愿2023-176718号的优先权。该日本专利申请中所记载的全部记载内容通过参照而援引至本说明书中。

背景技术

[0002] 以往,例如日本特开2002-69628号公报(专利文献1)、国际公开第2019-176962号(专利文献2)、日本特开2005-133198号公报(专利文献3)、日本特开2015-221937号公报(专利文献4)、

[0003] 日本特公平2-24901号公报(专利文献5)、日本特开2012-201930号公报(专利文献6)中公开了钼板。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2002-69628号公报

[0007] 专利文献2:国际公开第2019-176962号

[0008] 专利文献3:日本特开2005-133198号公报

[0009] 专利文献4:日本特开2015-221937号公报

[0010] 专利文献5:日本特公平2-24901号公报

[0011] 专利文献6:日本特开2012-201930号公报

发明内容

[0012] 本公开的含钼的材料结晶粒径为 $25\mu\text{m}$ 以上,密度为 $10.15\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,钼含有率为99.95质量%以上,并且粒内钨含有率/

[0013] 晶界钨含有率之比(粒内W/晶界W)为0.8以下。

附图说明

[0014] [图1]图1是示出含钼的材料的一次再结晶晶粒的组织例子的照片。

[0015] [图2]图2是示出含钼的材料二次再结晶晶粒的组织例子的照片。

[0016] [图3]图3是用于测定高温下的变形难易度的装置的图。

具体实施方式

[0017] [本公开所要解决的课题]

[0018] 要求高品质的钼材料。

[0019] [本公开的实施方式的说明]

[0020] 首先,列举本公开的实施方式并进行说明。

[0021] 在专利文献1中,公开了利用金属箔或板覆盖溅射靶材的侧面和背板(BP)面以抑

制粒子产生的技术。

[0022] 在专利文献2中,公开了通过使含钼的材料的含有率为99.999%

[0023] 以上、相对密度为98%以上、平均粒径为45 μm 以下、放射线量为0.03cph/ cm^2 以下可以减少粒子。

[0024] 在专利文献3中,公开了通过使含钼的材料的含有率为99.99%

[0025] 以上、相对密度为98%以上可以减少粒子。利用HIP进行制造。

[0026] 在专利文献4中,公开了通过使含钼的材料的结晶组织的长宽比为3以上,可以调整溅射速率,从而得到长寿命的靶材。

[0027] 在专利文献5中,公开了含钼的材料的粒径平均在15~150mm的范围内,晶粒的厚度方向为板厚的1/5以上。

[0028] 在专利文献6中,公开了在板厚方向上距离含钼的材料的表面1/5的深度处存在X射线衍射测定(110)和(220)的峰强度小于(211)峰强度的区域。

[0029] 1. (产品的说明)

[0030] 本公开涉及控制了晶界杂质质量和结晶粒径、密度、钼含有率的含钼的材料。发现通过将以下特性值设为规定的范围,可以得到效果。

[0031] <结晶粒径>

[0032] 结晶粒径为25 μm 以上且小于1mm。

[0033] 作为一次再结晶粒径,优选的范围为45 μm 以上且小于1mm。

[0034] 作为二次再结晶粒径,优选的范围为1mm以上。

[0035] 作为二次再结晶粒径,更优选的范围为10mm以上。

[0036] 如果是该范围,则粒子内的W、K减少,可以进一步减少粒子产生数。

[0037] <杂质含有率比:粒内/晶界>

[0038] 粒内钨含有率/晶界钨含有率的质量比(粒内W/晶界W)为0.8以下。

[0039] 优选的是,在一次再结晶的情况下,粒内钾含有率/晶界钾含有率的质量比(粒内K/晶界K)为0.7以下。

[0040] 优选的是,在二次再结晶的情况下,粒内W/晶界W为0.7以下。

[0041] 更优选的是,在二次再结晶的情况下,粒内K/晶界K为0.6以下。

[0042] <密度>

[0043] 密度为10.15g/ cm^3 (相对密度99.5%)以上。

[0044] 优选的范围为10.18g/ cm^3 (相对密度99.8%)以上。

[0045] 如果是该范围,则靶材内的空隙对成膜的影响小。

[0046] <钼含有率>

[0047] 钼含有率为99.95质量%以上。

[0048] 优选的范围为99.999质量%以上。

[0049] 如果是该范围,则可以进一步减少由杂质产生的粒子。

[0050] <钨含有率>

[0051] 钨含有率优选为200ppm以下。更优选为90ppm以下。如果是该范围,则在晶界处偏析出的W对粒子产生没有不良影响。

[0052] <钾含有率>

[0053] 钾的含有率优选为20ppm以下。优选为10ppm以下。如果是该范围,则在晶界处偏析出的钾对粒子产生没有不良影响。

[0054] 作为它们的效果,使用根据本公开制作的溅射靶材而成膜的薄膜的粒子产生数例如为35个/mm²以下。

[0055] 使用根据本公开制作的溅射靶材而成膜的薄膜的薄膜薄层电阻(厚度300nm)为1.5Ω/□以下。

[0056] 优选发挥以下特性。

[0057] 粒子产生数:15个/mm²以下。

[0058] 薄膜薄层电阻(厚度300nm):1.2Ω/□以下。

[0059] 关于粒子产生数,通过将20nm~1μm的粒子数设为35个以下,可以得到适合于反射型掩模坯的品质的薄膜。

[0060] 此外,在1800℃热处理时,发生二次再结晶,生长为1mm以上、更优选为10mm以上的晶粒,晶界减少。由此,可以进一步抑制粒子产生数。此外,板的耐高温变形性也提高。

[0061] 2. (制造方法和实施例)

[0062] <钼溅射靶材的制造>

[0063] 基于工序1:钼原料粉末,工序2:CIP,工序3:烧结,工序4:热压延,工序5:热处理,工序6:切断,工序7:切削研磨,工序8:粘合接合,制造钼溅射靶材。

[0064] 工序1:钼原料粉末

[0065] 作为原料的钼粉末使用钼的含有率为99.95质量%以上、通过FSSS法测定的粒径为1~10μm的粉末作为起始原料。

[0066] 当钼的含有率小于99.95质量%时,溅射后的薄膜中的钼含有率降低,而且也会产生由杂质引起的缺陷。

[0067] 当FSSS粒径小于1μm时,粉末的着火危险性提高,当超过10μm时,难以进行粉末冶金烧结。

[0068] 此时,为了使W和K因烧结阶段的晶界移动引起的向晶界稍微偏析,可以使用烧结性优异的钼粉末(例如,基于FSSS法的平均粒径为0.1μm以上10μm以下、钼的含有率为99.99质量%以上、压缩变形强度为100MPa以上200MPa以下的含钼的粉末)。

[0069] 工序2:CIP

[0070] 将上述钼粉末填充到规定的橡胶容器内,利用静液压制(CIP)进行加压成形。将CIP压力设为1~3吨/cm²,优选设为2.0吨/cm²。

[0071] 当压力低于该压力时,会导致由压制体强度不足引起的烧结破裂,比该压力高的压力在工业上是不现实的。

[0072] 工序3:烧结

[0073] 当将上述得到的压制体在氢气气氛中、于1600℃以上2300℃以下、优选1800℃的烧结温度下烧结3~20小时时,得到密度约为9.7g/cm³左右的钼烧结体。

[0074] 在小于1600℃的温度下,烧结后的密度不充分,2300℃以上的温度在工业上是不现实的。

[0075] 此时,在使用烧结性不优异的钼粉末的情况下,难以发生W和K因烧结阶段的晶界移动而引起的向晶界的稍微偏析。但是,即使在使用烧结性不优异的钼粉末的情况下,通过

调整烧结时间的长度,也能够得到与使用烧结性优异的钼粉末时同样的效果。这是通过进行烧结而显现出的效果,烧结条件的调整不仅可以调整时间,还可以调整氢量、温度。

[0076] 工序4:热压延

[0077] 将上述得到的钼烧结体插入到1100~1400℃的氢加热炉之后,进行热压延加工。在材料冷却了的情况下,适当重复加热,并重复压延直至目标厚度为止。得到了热压延后的密度达到10.15~10.22g/cm³、在压延方向上伸长的纤维状组织的钼板。

[0078] 工序5:热处理

[0079] 将上述得到的钼板在950℃以上的温度下热处理0.5~10小时。通过热处理,发生再结晶,得到了等轴晶粒组织的钼板。

[0080] 图1是示出含钼的材料的一次再结晶晶粒的组织例子的照片。

[0081] 图2是示出含钼的材料二次再结晶晶粒的组织例子的照片。

[0082] <一次再结晶>

[0083] 如图1所示,虽然钼板的一次再结晶温度根据制造条件而多少有些不同,但是通常为950℃~1700℃左右,因热压延伸长后的纤维状组织生长为结晶粒径数十μm~数百μm(根据制造条件/温度为几mm)的等轴晶粒。

[0084] <二次再结晶>

[0085] 如图2所示,钼板的二次再结晶需要升高至比一次再结晶高的温度、通常是在1700℃以上的温度下发生的现象。但是,二次再结晶的发生难易度根据制造条件而不同。二次再结晶是相邻的一次再结晶晶粒中的一者吞并其他晶粒而生长的现象。当在一定以上的温度(例如1800℃或2000℃)下长时间加热(例如5小时或10小时)时,晶粒生长急剧进行,生长为10mm以上的巨大结晶。通常在2000℃以上等的高温下进行热处理会在短时间内引起二次再结晶,但是鉴于能量成本等,以在工业上容易实施的1800℃×5h下是否达到1mm以上的结晶粒径为基准。

[0086] 工序6:切断

[0087] 利用水射流(water jetting)将上述得到的再结晶后的钼板挖成圆板,得到钼圆板。此时,为了提高切断效率,也可以使用磨粒等。在靶材形状为方形的情况下,切断成方板。

[0088] 工序7:切削研磨

[0089] 通过切削加工将上述钼圆板的表面削成规定的厚度,除去表面的氧化膜,提高平坦度。外周也切削成规定的尺寸。然后,例如使用GC磨石研磨表面,精加工至Ra为1.6μm以下。

[0090] 工序8:粘合接合

[0091] 准备与溅射装置匹配的背板(材质为Cu等)和接合材料(材质为In等),利用热板对上述钼圆板和背板进行加热,并且用接合材料粘贴在一起。通过进行该粘合接合,得到钼溅射靶材。

[0092] <实施例概要>

[0093] 用各种钼原料粉末制作钼板材,进行1300℃×1h的热处理,对其结晶粒径进行了评价。

[0094] 此外,还对在不进行上述1300℃×1h的热处理的情况下各材料是否通过1800℃×

5h热处理而二次再结晶进行了评价。

[0095] 使用这些材料制造了溅射靶材。使用该靶材实施成膜试验,对薄膜测定了粒子产生数和膜电阻。

[0096] [本公开的实施方式的详细情况]

[0097] <实施例>

[0098] 作为原料,按照下表1的每个特征将含钼的粉末分组并准备多个。

[0099] [表1]

粉末组	特征	粉末 W 含有率 (ppm)	粉末 K 含有率 (ppm)	Fsss 粒径 (μm)
1	W 量通常	70~200	13~35	4~5
2	W 量少	5~70	13~35	4~5
3	K 量通常	70~200	13~35	4~5
4	K 量少	70~200	3~13	4~5
5	Mo 含有率 99.999 质量%以上	小于 5	小于 3	4~5
6	W 量多	200~300	13~35	4~5
7	K 量多	70~200	35~80	4~5

[0101] “粉末W含有率”是含钼的粉末中的钨含有率。“粉末K含有率”是含钼的粉末中的钾含有率。粉末原料5组是这样的含钼的粉末:与本申请同日提出的、基于Fsss法的平均粒径为0.1 μm 以上10 μm 以下、钼的含有率为99.99质量%以上、压缩变形强度为100MPa以上200MPa以下。“Fsss粒径”是基于Fsss法的平均粒径。

[0102] 在全部的原料中,烧结时钨含有率没有变化,但是钾含有率减少。

[0103] 对上述钼原料粉末实施工序1~8,得到了直径 ϕ 为4英寸(4×2.54cm)的钼靶材。其内容如表2至表5所示。

[0104] [表2]

[0105]

试样编号	粉末组	烧结时间	Mo 含有率	W 量				K 量			
				整体	粒内	晶界	粒内 W/晶界 W	整体	粒内	晶界	粒内 K/晶界 K
		h	%	ppm	ppm	ppm		ppm	ppm	ppm	
101	1	15	99.95	200	160	230	0.70	6	4	7	0.57
102	1	20	99.95	200	160	230	0.70	7	4	7	0.57
103	2	10	99.99	27	24	30	0.80	4	4	5	0.80
104	2	15	99.98	54	46	59	0.78	7	5	8	0.63
105	2	20	99.99	16	12	22	0.55	4	3	5	0.60
106	3	10	99.98	130	90	120	0.75	20	16	22	0.73
107	3	15	99.95	70	56	80	0.70	20	15	23	0.65
108	3	20	99.96	150	120	170	0.71	18	13	21	0.62
109	4	6	99.99	80	60	90	0.67	2.3	1.1	2.7	0.41
110	4	10	99.98	130	100	150	0.67	1.5	1.0	1.9	0.53
111	4	15	99.98	150	120	170	0.71	1.4	0.9	1.8	0.50
112	4	20	99.99	80	50	90	0.56	2.0	1.0	2.5	0.40
113	5	3	99.999	2.2	1.6	2.4	0.67	0.5	0.4	0.6	0.67
114	5	6	99.999	0.8	0.5	1.2	0.42	0.3	0.2	0.4	0.50
115	5	10	99.999	0.7	0.5	1.2	0.42	0.3	0.2	0.4	0.50
116	5	15	99.999	2.8	2.0	3.2	0.63	0.4	0.3	0.5	0.60
117	5	20	99.999	2.3	1.7	2.9	0.59	0.4	0.2	0.5	0.40
201	1	3	99.96	180	170	190	0.89	8	7	9	0.78
202	1	6	99.95	200	180	220	0.82	9	7	9	0.78
203	1	10	99.96	170	150	180	0.83	8	6	9	0.67
204	2	3	99.98	25	22	27	0.81	4	3	4	0.75
205	2	6	99.97	62	54	64	0.84	8	6	9	0.67
206	3	3	99.97	130	120	140	0.86	14	12	15	0.80
207	3	6	99.95	80	70	80	0.88	19	16	21	0.76
208	4	3	99.97	70	60	70	0.86	1.5	1.1	1.8	0.61
209	6	15	99.94	220	200	230	0.87	9	7	10	0.70
210	6	20	99.93	210	180	230	0.78	10	8	11	0.73
211	7	15	99.95	120	120	130	0.92	21	18	22	0.82
212	7	20	99.93	120	100	120	0.83	21	17	24	0.71

[0106] 1300℃×1h的热处理

[0107] [表3]

[0108]

试样编号	粉末组	烧结时间	Mo 含有率	W 量				K 量			
				整体	粒内	晶界	粒内 W/晶界 W	整体	粒内	晶界	粒内 K/晶界 K
		h	%	ppm	ppm	ppm		ppm	ppm	ppm	
118	1	15	99.95	200	160	230	0.70	6	4	7	0.57
119	1	20	99.95	200	150	250	0.60	7	5	9	0.56
120	2	6	99.97	62	52	75	0.69	8	5	9	0.56
121	2	10	99.99	27	17	30	0.57	4	3	5	0.60
122	2	15	99.98	54	40	68	0.59	7	4	7	0.57
123	2	20	99.99	16	13	21	0.62	4	2	4	0.50
124	3	6	99.95	80	67	96	0.70	19	12	21	0.57
125	3	10	99.98	130	110	160	0.69	20	13	22	0.59
126	3	15	99.95	70	53	86	0.62	20	12	24	0.50
127	3	20	99.96	150	120	180	0.67	18	11	20	0.55
128	4	6	99.99	80	50	90	0.56	2.3	1.2	2.2	0.55
129	4	10	99.98	130	100	160	0.63	1.5	0.8	1.5	0.53
130	4	15	99.98	150	110	180	0.61	1.4	0.7	1.5	0.47
131	4	20	99.99	80	61	110	0.55	2.0	1.1	2.1	0.52
132	5	3	99.999	2.2	1.2	2.2	0.55	0.5	0.3	0.6	0.50
133	5	6	99.999	0.8	0.5	0.9	0.56	0.3	0.1	0.4	0.25
134	5	10	99.999	0.7	0.3	0.7	0.43	0.3	0.2	0.4	0.50
135	5	15	99.999	2.8	1.8	3.0	0.60	0.4	0.2	0.5	0.40
136	5	20	99.999	2.3	1.2	2.5	0.48	0.4	0.1	0.5	0.20
213	1	3	99.96	180	170	190	0.89	8	7	9	0.78
214	1	6	99.95	200	180	220	0.82	9	8	10	0.80
215	1	10	99.96	170	160	190	0.84	8	6	9	0.67
216	2	3	99.98	25	23	28	0.82	4	3	4	0.75
217	3	3	99.97	130	120	140	0.86	14	12	15	0.80
218	4	3	99.97	70	65	80	0.81	1.5	1.1	1.6	0.69
219	6	15	99.94	220	210	240	0.88	9	8	11	0.73
220	6	20	99.93	210	190	230	0.83	10	7	10	0.70
221	7	15	99.95	120	110	130	0.85	21	18	21	0.86
222	7	20	99.93	120	100	120	0.83	21	17	22	0.77

[0109] 1800℃×5h热处理[表4]

[0110]

试样编号	密度	氧	结晶粒径	溅射成膜结果	
				粒子产生数	薄膜薄层电阻
	g/cm ³	ppm	μm	个/mm ²	Ω/□
101	10.20	10	210	34	1.5
102	10.22	10	980	16	1.3
103	10.21	10	120	32	1.4
104	10.22	20	45	33	1.3
105	10.19	10	640	18	1.3
106	10.22	20	530	25	1.4
107	10.22	10	46	32	1.4
108	10.19	30	720	20	1.3
109	10.20	10	65	30	1.3
110	10.18	10	360	21	1.2
111	10.22	10	960	16	1.3
112	10.21	10	96	14	1.2
113	10.21	30	25	6	1.1
114	10.20	10	28	4	1.1
115	10.20	10	59	7	1.2
116	10.22	20	139	5	1.0
117	10.18	10	210	5	0.9
201	10.21	10	22	195	1.8
202	10.22	30	161	73	1.6
203	10.19	20	980	37	1.6
204	10.21	10	191	62	1.8
205	10.21	20	274	48	1.7
206	10.18	10	390	38	1.7
207	10.19	30	48	65	1.6
208	10.18	10	59	46	1.6
209	10.21	20	68	280	2.1
210	10.18	10	106	83	1.9
211	10.21	20	24	185	2.2
212	10.20	10	84	92	2.0

[0111] [表5]

[0112]

试样 编号	密度	氧	结晶粒径	溅射成膜结果		二次再结 晶	高温变形 1800°C×10h
	g/cm ³	ppm	μm	粒子产生 数	薄膜薄层 电阻	A: 发生 B: 未发生	1mm 以上 变形 A: 未发生 B: 发生
				个/mm ²	Ω/□		
118	10.21	10	3700	18	1.4	A	A
119	10.22	10	15000	17	1.2	A	A
120	10.21	20	9900	21	1.5	A	A
121	10.22	10	22000	16	1.3	A	A
122	10.22	20	31000	15	1.2	A	A
123	10.19	10	33000	16	1.2	A	A
124	10.19	30	8000	29	1.5	A	A
125	10.22	20	2500	22	1.4	A	A
126	10.22	10	42000	19	1.2	A	A
127	10.19	30	26000	14	1.3	A	A
128	10.21	10	11000	13	1.2	A	A
129	10.18	10	39000	13	1.1	A	A
130	10.22	10	3000	16	1.2	A	A
131	10.21	10	21000	11	1.2	A	A
132	10.22	30	6000	4	0.9	A	A
133	10.20	10	14000	2	0.8	A	A
134	10.20	10	4000	2	1.0	A	A
135	10.22	20	19000	3	0.8	A	A
136	10.19	10	29000	2	0.7	A	A
213	10.22	10	36	89	1.7	B	B
214	10.22	30	250	70	1.6	B	B
215	10.19	20	990	55	1.6	B	B
216	10.21	10	360	72	1.8	B	B
217	10.19	10	510	57	1.8	B	B
218	10.18	10	120	39	1.6	B	B
219	10.22	20	65	156	2.0	B	B
220	10.18	10	620	122	1.8	B	B
211	10.22	20	80	183	2.1	B	B
212	10.20	10	320	81	2.0	B	B

[0113] 为了在2种条件下进行热处理工序(工序5),通过工序1至工序4的热压延制作同一个板,切断该板,各取2张相同品质的圆板。对各圆板实施第一热处理条件或第二热处理条件中的任一热处理。

[0114] 第一热处理条件:试样编号101~117、201~212

[0115] 第二热处理条件:试样编号118~136、213~222

[0116] 工序1:钼原料粉末

[0117] 含钼的粉末准备了Fsss平均粒径为4~5μm的粉末。

[0118] 工序2:CIP

[0119] CIP在2.0吨/cm²的压力下实施。

[0120] 工序3:烧结

[0121] 将烧结温度设为1800°C。在氢气气氛中,以3、6、10、15、20小时的间隔调整烧结时间,得到了厚度T为10~40mm的烧结体。这里的烧结体的厚度影响热压延后的密度。

[0122] 工序4:热压延

[0123] 在1300°C加热钼烧结体,进行压延直至厚度T为7mm。

[0124] 工序5:热处理

[0125] 为了使得到的压延材料再结晶,在2种条件下进行热处理。第一热处理条件是以钼的一次再结晶为目标的温度为1300°C且时间为1h的热处理。进行第二条件的样品不进行第一热处理。第二热处理是以研究是否引起二次再结晶为目的的温度为1800°C且时间为5h的热处理。

[0126] 工序6:切断

[0127] 利用水射流,以成为直径φ为4英寸的圆板的方式切断一次或二次再结晶后的板材。

[0128] 工序7:切削研磨

[0129] 对工序6中制造的厚度T为7mm的圆板的两面进行切削加工且精加工至厚度T为5.5mm左右。通过利用GC磨石的研磨精加工至厚度T为5.0mm,从而得到了φ4英寸×T5.0mm的钼圆板。此时,平坦度为0.2mm以下,表面粗糙度与Ra 1.0μm左右一致。

[0130] 工序8:粘合接合

[0131] 以钼作为接合材料,使工序7中精加工后的作为含钼的材料的钼圆板与铜背板粘合接合。由此得到了溅射靶材。

[0132] <评价方法>

[0133] <钼含有率/杂质含有率>

[0134] 以钼含有率(质量%) = 100% - 14元素[Al、Ca、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Pb、Si、Sn、Na、K、W]进行计算。钨(W)为杂质。

[0135] Na、K:利用原子吸收光谱法(Analytik Jena Co.,Ltd.制contrAA 300)测定含有率。

[0136] 除其以外:利用ICP发射光谱法(ICP-AES)(岛津制作所制ICPS-8100CL型)测定含有率。

[0137] 将氧作为参考值,利用红外线吸收法(LECO公司制ON836)进行测定。

[0138] <密度>

[0139] 密度利用水中重量法(阿基米德法)进行测定。将实施了工序5的热处理后的板材切断为10g以上的任意大小。测定空气中的重量、水中的重量、水的温度。通过下式进行计算。这是JIS Z8807中记载的方法。

[0140] 密度 = {空气中的重量 / (空气中的重量 - 水中的重量)} × (水的密度 - 空气的密度) + 空气的密度

[0141] 另外,相对密度将钼的理论密度设为10.22g/cm³、并由下式表示。

[0142] 相对密度[%] = (密度 / 10.22) × 100

[0143] <结晶粒径(小于1mm)>

[0144] 使用JIS G 0551(2020)中规定的切断法测定结晶粒径。

[0145] 利用显微镜观察金属组织,将试验线设为1500μm。对横穿该试验线的晶界数(P)进行计数,并将每1个晶粒的平均线段长度设为平均结晶粒径。

[0146] 具体而言,将观察面设为相当于溅射面的面。在压延材料的情况下为ND面(压延面)。

[0147] 将试验线设为相对于观察面,纵、横各2条共计4条。被4条试验线包围的区域成为 $1500\mu\text{m} \times 1500\mu\text{m}$ 的正方形。结晶粒径由下式进行计算。

[0148] 每1条试验线的平均结晶粒径 $=1500\mu\text{m}/P$

[0149] 结晶粒径=由4条试验线算出的平均粒径的平均值

[0150] 在结晶粒径为1mm以上的情况下,不能利用上述方法进行测定。首先,在上述结晶粒径为1mm的情况下,按照测定方法测定结晶粒径,如果结晶粒径超过1mm,则通过以下方法求出准确的结晶粒径。

[0151] <结晶粒径(1mm以上)>

[0152] 通过目视或低倍率的显微镜测定5个晶粒的晶界的纵和横的长度,与上述同样地求出每1个晶粒的平均线段长度。将纵、横各自的平均线段长度进行平均而得的值作为结晶粒径。

[0153] <杂质比W、K>

[0154] 在结晶粒径小于1mm的情况下

[0155] 粒子内杂质量:将工序7中制造的板在极低温下细细地粉碎。由此使晶界破碎。然后,通过酸蚀刻,晶界优先腐蚀。结果,得到了粒内样品。将其收集起来并再次溶解,利用ICP进行分析,由此求出钨和钾的含有率,并将其作为粒子内的杂质含有率。

[0156] 具体而言,准备10份 $1 \times 20 \times 20\text{mm}$ 的样品。将用液氮冷却后的样品在研钵中破碎。这是为了使晶界面露出。然后,进行网眼为 $150\mu\text{m}$ 的筛处理。酸以1:3的体积比混合盐酸($12.0\text{摩尔}/\text{dm}^3$)、硝酸($13.8\text{摩尔}/\text{dm}^3$),用纯水将体积稀释至2倍,准备混酸。以下,本说明书中的“混酸”是指此酸。将破碎后筛分出的颗粒(网眼为 $150\mu\text{m}$ 的筛下物)放入混酸中,溶解8分钟。对于溶解残留的物质,除去晶界面,将其作为粒内杂质分析样品。将该样品进一步用混酸溶解,并利用ICP对溶解液进行分析。

[0157] 晶界杂质量:将板在极低温下细细地粉碎。由此使晶界破碎。之后,通过酸蚀刻,晶界优先腐蚀。然后,通过利用ICP分析含有该晶界成分的溶解液,求出钨和钾的含有率,将其作为晶界的杂质含有率。

[0158] 具体而言,准备10份 $1 \times 20 \times 20\text{mm}$ 的样品。将用液氮冷却后的样品在研钵中破碎。这是为了使晶界面露出。进行网眼为 $150\mu\text{m}$ 的筛处理。酸使用包含盐酸、硝酸及水的混酸。将破碎后筛分出的颗粒(网眼为 $150\mu\text{m}$ 的筛下物)放入混酸中,溶解15分钟,作为晶界杂质分析用的溶解液。利用ICP对该溶解液进行分析。

[0159] 在结晶粒径为1mm以上的情况下

[0160] 粒子内杂质量:以不包含晶界的方式将板切断成 $1 \times 1 \times 1\text{mm}$ 以上的尺寸,以制作样品。与晶粒的大小相对应地设为 $1 \times 1 \times 1\text{mm}$ 以上的尺寸。制作1g以上的样品。例如,如果1个样品的尺寸为 $1 \times 1 \times 1\text{mm}$,则制作100个样品。用酸溶解共计为1g以上的样品。酸使用包含盐酸、硝酸及水的混酸。利用ICP对该溶解液进行分析。

[0161] 晶界杂质量:以包含1个晶界的方式将板切断成 $2 \times 2 \times 2\text{mm}$ 以上的尺寸,以制作样品。与晶粒的大小相对应地设为 $2 \times 2 \times 2\text{mm}$ 以上的尺寸。制作共计为1g以上的样品。例如,如果1个样品的尺寸为 $2 \times 2 \times 2\text{mm}$,则制作13个样品。用酸溶解共计为1g以上的样品。酸使用包含盐酸、硝酸及水的混酸。利用ICP对该溶解液进行分析。

[0162] <溅射成膜试验>

[0163] 钼的溅射使用了神港精机公司制的SRV-4320型磁控溅射装置。使Si基板与钼靶材相对,在其上以目标厚度300nm形成钼薄膜。将腔室内抽真空至 5×10^{-4} Pa以下。然后,以25sccm流动氩气,将输出功率设为500W。靶材尺寸使用了 $\phi 4$ 英寸 $\times$ T5mm。

[0164] <粒子产生数>

[0165] 在成膜后的钼薄膜的粒子数的测定中,使用了Lasertech Co.,Ltd.制的激光显微镜OPTELICS HYBRID+。在1mm $\times$ 1mm的范围内测定表面凹凸,将20nm $\sim$ 1 μ m高的凹凸定义为粒子,对其数量进行计数。

[0166] <薄膜薄层电阻>

[0167] 在膜电阻的测定中,使用了Napson Corporation制的RT-70V型。通过使测定探针与成膜后的300nm的钼薄膜接触来测量薄层电阻。

[0168] <评价>

[0169] 表2和3中的“粉末组”是表1中的粉末组。

[0170] “W量”栏中的“整体”是含钼的材料整体中钨的质量含有率。“粒内”是指晶粒内的钨的质量含有率。“晶界”是指晶界处的钨的质量含有率。“粒内W”/“晶界W”是W的比率。

[0171] “K量”栏中的“整体”是含钼的材料整体中钾的质量含有率。“粒内”是指晶粒内的钾的质量含有率。“晶界”是指晶界处的钾的质量含有率。“粒内K”/“晶界K”是K的比率。

[0172] 在试样编号101至117中,粒子数为34个以下,薄膜薄层电阻为1.5 Ω 以下,显示出良好的结果。与此相对,可知在试样编号201至212中,粒子数和薄膜电阻增加。

[0173] 在试样编号118至136中,粒子数为29个以下,薄膜薄层电阻为1.5 Ω 以下,显示出良好的结果。与此相对,可知在试样编号213至222中,粒子数和薄膜电阻增加。

[0174] 对二次再结晶和由二次再结晶引起的高温下的变形的难易度进行了评价。

[0175] 如上所述,表5中的“二次再结晶”以在工业上容易实施的1800 $^{\circ}$ C $\times$ 5h下是否达到1mm以上的结晶粒径为基准。而且,在表5中,不管是否进行二次再结晶,在试样编号118至212中均制造了厚度T为1mm、宽度B为20mm、长度L为120mm的样品。

[0176] 图3是用于测定高温下的变形的难易度的装置的图。如图3所示,2个支柱401之间的距离设为100mm。在其上载置样品402。在1800 $^{\circ}$ C的温度下,将沿着箭头403所示的方向对样品的中心施加150g的力的状态持续10小时。在表5的“高温变形1800 $^{\circ}$ C $\times$ 10h”栏中,将变形量Z小于1mm的样品设为“A”,将变形量Z为1mm以上的样品设为“B”。可知,当进行二次再结晶时,变形量变小。

[0177] <对于密度的影响>

[0178] 接下来,为了研究对于密度的影响,在工序1 $\sim$ 3中使用原料1 $\sim$ 5,使烧结体的厚度变化为T15mm、T12mm、T10mm,从而制作了烧结体。通过在工序4中将其压延至T7mm,对使热压延后的密度发生变化的情况进行了研究。工序5中的热处理温度设为作为第一热处理条件的1300 $^{\circ}$ C $\times$ 1h。将得到的钼板经由工序5 $\sim$ 8加工成钼靶材,通过溅射进行成膜。

[0179] [表6]

[0180]

试样编号	粉末组	密度调整方法
137	1	T15mm烧结体 $\rightarrow$ 压延
138	2	T15mm烧结体 $\rightarrow$ 压延
139	3	T15mm烧结体 $\rightarrow$ 压延

140	3	T12mm烧结体→压延
141	4	T15mm烧结体→压延
142	5	T15mm烧结体→压延
223	1	T12mm烧结体→压延
224	1	T10mm烧结体→压延
225	1	HP
226	2	T12mm烧结体→压延
227	2	T10mm烧结体→压延
228	2	HP
229	3	T10mm烧结体→压延
230	3	HP
231	4	T12mm烧结体→压延
232	4	T10mm烧结体→压延
233	4	HP
234	5	T12mm烧结体→压延
235	5	T10mm烧结体→压延
236	5	HP

[0181] 作为进一步的比较,通过通常用作钼靶材的制法的热压 (HP) 进行了制造。在钼的 HP 中,HP 在通常的 $1600^{\circ}\text{C} \times 40\text{MPa} \times 3\text{h}$ 的条件下进行,得到了钼烧结体。与压延材料同样地,将得到的烧结体经由工序 5~8 加工成钼靶材,通过溅射进行成膜。工序 5 中的热处理温度设为作为第一热处理条件的 $1300^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ 。

[0182] [表7]

[0183]

试样编号	Mo 含 有率	W 量				K 量			
		整体	粒内	晶界	粒内 W/晶 界 W	整体	粒内	晶界	粒内 K/晶 界 K
		ppm	ppm	ppm		ppm	ppm	ppm	
137	99.95	200	170	230	0.74	6	5	7	0.71
138	99.98	57	50	63	0.79	8	6	9	0.67
139	99.97	130	110	140	0.79	19	16	21	0.76
140	99.97	140	120	150	0.80	19	15	22	0.68
141	99.99	82	75	100	0.75	2.2	1.6	2.3	0.70
142	99.999	2.8	2.5	3.3	0.76	0.4	0.2	0.4	0.50
223	99.95	200	180	220	0.82	6	5	7	0.71
224	99.95	210	180	210	0.86	6	5	6	0.83
225	99.95	210	190	210	0.90	6	6	7	0.86
226	99.98	57	51	62	0.82	9	7	9	0.78
227	99.98	56	51	60	0.85	8	8	9	0.89
228	99.98	58	56	59	0.95	8	8	8	1.00
229	99.97	130	120	140	0.86	20	18	21	0.86
230	99.97	130	130	130	1.00	20	19	21	0.90
231	99.99	80	78	85	0.92	2.0	1.8	2.1	0.86
232	99.99	83	81	84	0.96	2.1	2.0	2.1	0.95
233	99.99	80	79	80	0.99	2.0	1.9	2.0	0.95
234	99.999	2.8	2.6	3.1	0.84	0.4	0.3	0.4	0.75
235	99.999	2.9	2.6	3.0	0.87	0.4	0.3	0.4	0.75
236	99.999	2.9	2.7	3.1	0.87	0.4	0.4	0.4	1.00

[0184] [表8]

试样 编号	密度	氧	结晶粒 径	溅射成膜结果	
				粒子产生数	薄膜薄层电阻
	g/cm ³	ppm	μm	个/mm ²	Ω/□
137	10.16	20	260	35	1.5
138	10.15	10	410	31	1.4
139	10.17	10	180	34	1.4
140	10.15	10	190	32	1.5
141	10.16	10	320	28	1.5
142	10.15	10	94	22	1.5
223	10.14	20	290	73	1.7
224	10.08	10	330	170	2.3
225	10.08	250	58	650	2.4
226	10.14	20	460	46	1.8
227	10.09	30	760	180	2.2
228	10.06	330	82	530	2.1
229	10.10	10	260	140	1.9
230	10.09	210	43	490	2.2
231	10.13	30	450	95	1.8
232	10.11	20	530	110	2.2
233	10.07	240	35	450	2.3
234	10.14	30	210	41	1.6
235	10.11	10	370	88	1.9
236	10.11	200	51	160	2.1

[0185] 作为结果,可知:当密度为10.15g/cm³以下时,粒子产生数增加。另外,HP品即使使用了与压延材料相同的原料粉末,与压延材料相比,也成为了粒子产生数较多的结果。

[0187] 在压延材料中,在压延后的热处理中发生再结晶时引起大幅度的晶界移动,而在HP品中仅进行烧结处理,因此W和K的晶界偏析不充分。

[0188] (附记1)

[0189] 一种含钼的材料,其结晶粒径为25μm以上,密度为10.15g/cm³以上,钼含有率为99.95质量%以上,并且粒内钨含有率/晶界钨含有率的质量比(粒内W/晶界W)为0.8以下。

[0190] (附记2)

[0191] 根据附记1所述的含钼的材料,其中,结晶粒径为1mm以上,所述粒内W/晶界W的值为0.7以下。

[0192] (附记3)

[0193] 根据附记1或2所述的含钼的材料,其中,粒内钾含有率与晶界钾含有率之比即粒内K/晶界K的值为0.7以下。

- [0194] (附记4)
- [0195] 根据附记3所述的含钼的材料,其中,所述粒内K/晶界K的值为0.6以下。
- [0196] (附记5)
- [0197] 根据附记1至4中任一项所述的含钼的材料,其密度为 $10.18\text{g}/\text{cm}^3$ (99.8%) 以上。
- [0198] (附记6)
- [0199] 根据附记1至5中任一项所述的含钼的材料,其中,钼的含有率为99.999质量%以上。
- [0200] (附记7)
- [0201] 根据附记1至6中任一项所述的含钼的材料,其中,钨的含有率为200ppm以下。
- [0202] (附记8)
- [0203] 根据附记1至7中任一项所述的含钼的材料,其中,钾的总含有率为20ppm以下。
- [0204] (附记9)
- [0205] 根据附记1至8中任一项所述的含钼的材料,其具有板或靶材的形状。
- [0206] 应该认为,本次公开的实施方式和实施例在所有方面都是示例而不是限制性的。本发明的范围由权利要求书而不是上述描述来表示,并且意图包含与权利要求书等同的含义和范围内的所有变更。

一次再结晶晶粒的组织例子

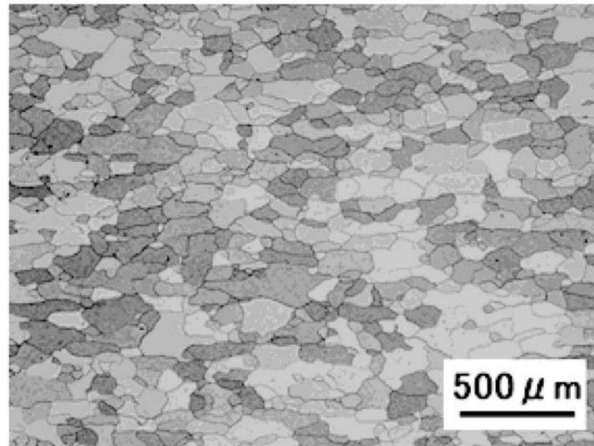


图1

二次再结晶晶粒的组织例子

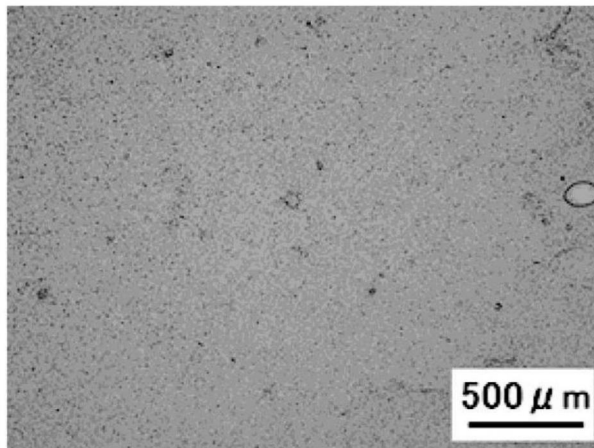


图2

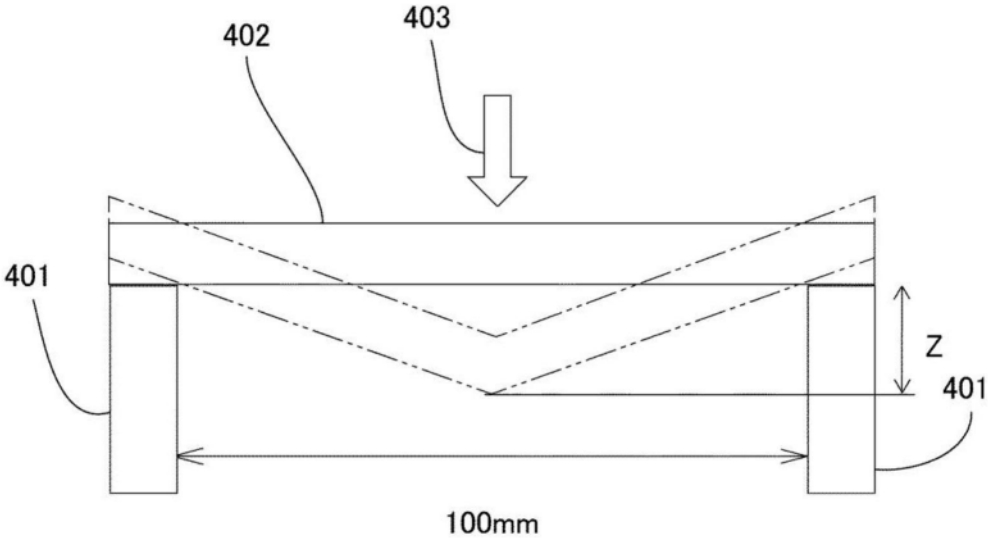


图3