

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-523653

(P2004-523653A)

(43) 公表日 平成16年8月5日(2004.8.5)

(51) Int. Cl.⁷C23C 14/34
H01L 21/285

F I

C23C 14/34
C23C 14/34
H01L 21/285A
C
S

テーマコード (参考)

4K029
4M104

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2002-564069 (P2002-564069)
 (86) (22) 出願日 平成14年2月14日 (2002.2.14)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年8月13日 (2003.8.13)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/004306
 (87) 国際公開番号 W02002/064287
 (87) 国際公開日 平成14年8月22日 (2002.8.22)
 (31) 優先権主張番号 60/268, 742
 (32) 優先日 平成13年2月14日 (2001.2.14)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

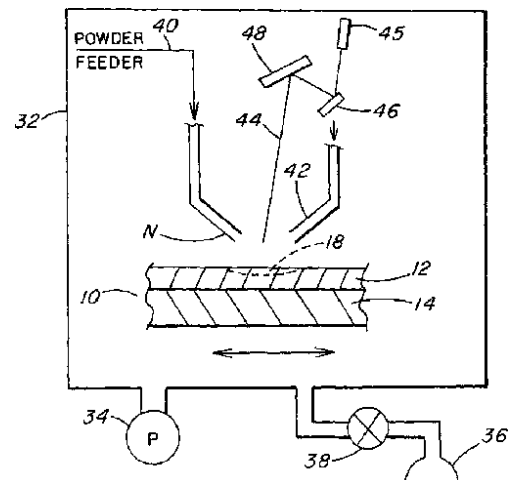
(71) 出願人 503153986
 ハー ツェー シュタルク インコーポレ
 イテッド
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ ニュ
 ートン インダストリアル プレイス 4
 5
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100094798
 弁理士 山崎 利臣
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
 ンハルト

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐火性金属の再生

(57) 【要約】

非耐火性導電性金属バックング(14)、例えば銅、上のタンタルのような耐火性金属製品(12)を選択された帯域中での金属消費の後にその帯域(18)を粉末で充填し(28)、高スキャンスピードで高エネルギー加熱(30)して添加した粉末を、充填した粉末の完全な溶融なしに、焼結することにより再生することができ、こうして埋め立てた製品のバランスと一致するマイクロ構造が設立され、銅バックング(14)およびタンタルスパッタープレート(12)との分離を回避することができる。この再生法は不均一な侵食、エッチング、チップングまたはその他の金属損失を被っている、非マウント耐火性金属製品にも適用することができる。そのような耐火性金属の形はスパッターターゲットとは別に、プレート、ロッド、シリンダー、ブロックまたはその他の形であってよい。この方法は、例えばX線ディスクまたはターゲット(カーボンバックング上のモリブデンプレート)にも適用することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

タンタルスパッタリングプレートおよびバックングプレートを有し、このタンタルスパッタリングプレートのターゲット表面が 1 つ以上の消費された表面領域部を有する、使用したタンタルスパッタリングターゲット、および消費された表面領域部 1 つ以上のそれぞれの中の結合した金属粒子の塊、ここで結合した金属粒子の塊が消費された表面領域部の 1 つ以上のそれぞれを部分的にまたは完全に充填している、からなる再生されたタンタルスパッタリングターゲットであって、この際、この使用されたタンタルスパッタリングターゲットはタンタルスパッタリングプレートからバックングプレートを分離することなく再生されている、再生されたタンタルスパッタリングターゲット。 10

【請求項 2】

結合した金属粒子の塊が、タンタルスパッタリングプレートと実質的に類似したマイクロ構造を有している、請求項 1 記載の再生されたタンタルスパッタリングターゲット。

【請求項 3】

消費されたタンタルスパッタリングターゲットを再生するための方法において、タンタルスパッタリングプレートおよびバックングプレートを有し、このタンタルスパッタリングプレートのターゲット表面が 1 つ以上の消費された表面領域部を有する、使用したタンタルスパッタリングターゲットを供給する工程；タンタルスパッタリングプレートに実質的に類似のマイクロ構造を有する耐火性金属の粉末を供給する工程；消費された表面領域部の 1 つ以上のそれぞれを耐火性金属の粉末で充填し、充填した部分を形成する工程；および高い輻射エネルギービームを、充填した部分に局所的に、短期間適用し、耐火性金属の粉末の粉末粒子を、相互に、かつ消費された表面領域部の 1 つ以上のそれぞれに結合し、結合した金属粒子の塊を形成する工程からなり、この際、この使用されたタンタルスパッタリングターゲットはタンタルスパッタリングプレートからバックングプレートを分離することなく再生される、消費されたタンタルスパッタリングターゲットの再生法。 20

【請求項 4】

結合した金属粒子の塊の過剰を除去し、タンタルスパッタリングプレートを平坦にする工程を更に有する、請求項 3 記載の消費されたタンタルスパッタリングターゲットの再生法。 30

【請求項 5】

エネルギービームがレーザービームである、請求項 3 記載の消費されたタンタルスパッタリングターゲットの再生法。

【請求項 6】

エネルギービームが電子ビームである、請求項 3 記載の消費されたタンタルスパッタリングターゲットの再生法。

【請求項 7】

結合工程がプラズマ蒸着である、請求項 3 記載の消費されたタンタルスパッタリングターゲットの再生法。 40

【請求項 8】

エネルギービームを真空環境中で適用する、請求項 3 記載の消費されたタンタルスパッタリングターゲットの再生法。

【請求項 9】

エネルギービームを不活性ガス環境中で適用する、請求項 3 記載の消費されたタンタルスパッタリングターゲットの再生法。

【請求項 10】

耐火性金属の粉末が粉末から誘導されたホイルの形であり、この粉末から誘導されたホイ 50

ルを消費された表面領域部の１つ以上のそれぞれの中に個別に置き、スパッタープレートに結合し、その際この充填工程および結合工程を消費された表面領域部が部分的にまたは完全に充填されるまで繰り返す、請求項３記載の消費されたタンタルスパッタリングターゲットの再生法。

【請求項１１】

結合した金属粒子の塊の過剰を除去してスパッタープレートを平坦にする工程が機械加工である、請求項４記載の消費されたタンタルスパッタリングターゲットの再生法。

【請求項１２】

結合した金属粒子の塊の過剰を除去してスパッタープレートを平坦にする工程がサンダー仕上げである、請求項４記載の消費されたタンタルスパッタリングターゲットの再生法。

10

【請求項１３】

結合した金属粒子の塊の過剰を除去してスパッタープレートを平坦にする工程が摩耗エッチングである、請求項４記載の消費されたタンタルスパッタリングターゲットの再生法。

【請求項１４】

結合した金属粒子の塊の過剰を除去してスパッタープレートを平坦にする工程がバーン・インスパッタリングである、請求項４記載の消費されたタンタルスパッタリングターゲットの再生法。

【請求項１５】

請求項３の方法により製造された、使用したスパッタリングターゲットの消費された表面領域部の１つ以上のそれぞれを、相互に、かつ表面領域に結合した粒子で充填する結合した金属粒子の塊を有する再生されたスパッタリングターゲット。

20

【請求項１６】

１つ以上の消費された表面領域部を有する耐火性金属スパッタリングターゲットを再生する方法において、

耐火性金属スパッタリングターゲットと同じ組成である粉末金属で、消費された表面領域部１つ以上のそれぞれを充填して、充填した部分を形成する工程；

高い輻射エネルギービームを、真空または不活性ガス雰囲気中で局所的に、充填した部分に短期間適用し、耐火性金属の粉末の粉末粒子を、相互に、かつ消費された表面領域部の１つ以上のそれぞれに結合する工程；および

結合した粉末粒子の高い部分を除去し、スパッタリングターゲットを平坦にする工程からなる、消費された表面領域部を１つ以上有する耐火性金属スパッタリングターゲットの再生法。

30

【請求項１７】

スパッタリングターゲットがタンタルおよびニオブおよびこれらの合金からなる群から選択される、請求項１６記載の再生法。

【請求項１８】

エネルギービームがレーザービームおよび電子ビームからなる群から選択される、請求項１６記載の再生法。

【請求項１９】

平坦化工程を機械加工、サンダー仕上げ、摩耗エッチングおよびバーン・インスパッタリングからなる群から選択する、請求項１６記載の再生法。

40

【請求項２０】

請求項１６の方法による、使用されたスパッタリングターゲットの消費された表面領域部１つ以上のそれぞれを、表面領域に結合する十分に密なコーティングで充填する、十分に密なコーティングを有する再生されたスパッタリングターゲット。

【請求項２１】

局所的に消費された表面領域部１つ以上を有する耐火性金属製品を再生する方法において、

耐火性金属の粉末を選択的に供給し、耐火性金属製品の消費された表面領域部１つ以上のそれぞれを部分的にまたは完全充填し、充填した部分を形成する工程；および

50

高い輻射エネルギービームを局所的に、充填した部分に短期間適用し、耐火性金属の粉末の粉末粒子を、相互に、かつ消費された表面領域部の１つ以上のそれぞれに結合する工程からなる、耐火性金属製品の再生法。

【請求項 2 2】

非耐火性金属に耐火性金属をラミネートするために適用する、請求項 2 1 記載の再生法。

【請求項 2 3】

輻射エネルギービームがレーザービームである、請求項 2 1 記載の再生法。

【請求項 2 4】

輻射エネルギービームが電子ビームである、請求項 2 1 記載の再生法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

関連出願に対するクロス・レフェレンス

該出願は 2001 年 2 月 14 日に提出された、名称“スパッタリングターゲットの再生”である暫定特許番号 60 / 268714 の優先権を主張し、かつこれは引用することにより本願発明に包含される。

【0002】

発明の技術分野および背景

本発明の課題は耐火性金属製品のリサイクル費用を下げることであり、特に、設けられたバックングプレート構造体を有するスパッタリングターゲットの再生に関する。

20

【0003】

例えば、集積回路（IC）の製造およびその他の電気、磁気および光学製品の製造に使用される、高温材料、例えばタンタルおよびその他の耐火性金属（Ta、Nb、Ti、Mo、Zr、金属および合金；水素化物、窒化物およびその他のこれらの化合物）からなるスパッタリングターゲットは、通常スパッタリングの工程の間不均一な方法で侵食され、これはターゲットの操作面側上のレーストラック様トレンチに導く。サブストレートの汚染またはターゲットの後方の冷却液の破局的ブレイクスルーを予防するために、一般にターゲットは耐火性スパッター金属が貫通する前にサービスウェルから取り出され、スパッター金属の僅かな部分のみが消費された後に新しいターゲットに対する必要性を受け入れる。スパッターターゲットの主要量の部分が単にスクラップの値段で売却されるか、または困難を伴ってリサイクルされ、かつこれとは別にターゲットのバックングプレートは取り外すことが必要であり、これをリサイクルのために新しいスパッタープレートに再び結合することができる。

30

【0004】

本発明の重要な課題はそのような従来のリサイクルの実地を以下に記載するようなスパッタリングターゲット再生により代えることである。

【0005】

本発明の課題は使用済みのスパッタリングターゲットをサービスに戻す費用および速度を改善することである。

【0006】

40

本発明の更なる課題は、少なくともターゲットのバランス（balance of the target）に関して同程度に良好に充填帯域のマイクロ構造を製造することである。

【0007】

発明の総括

本発明は圧縮した粉末金属で消費した表面領域を充填することにより使用した耐火性金属製品の表面を再生するための方法に関する。例えば、レーストラックトレンチまたはその他の侵食帯域は、アルゴン原子の多くの不均一なボンバードメントの後にスパッタリングターゲットの表面に生じる。消費した表面はスパッター金属の配置または蒸着および焼結のためのレーザーまたは EB 加熱による焼結結合、または蒸着と組み合わせたプラズマ放電により再生される。これらの方法の使用は十分に密なコーティングを生じる。これは銅

50

からタンタルをデカップリングし、タンタルプレートの侵食帯域をタンタル粉末で充填し、HIP（熱間静水圧プレス法）結合し、再び組み立てる必要を回避する。レーザーまたはEBスキャン焼結または蒸着と組み合わせたプラズマ放電の場合にはターゲットはターゲットからバックングプレートを分離することなく再生することができる。再生の種々の形はターゲットのバランスと類似のマイクロ構造を有する充填された侵食帯域を生じる。

【0008】

本発明は、不均一な侵食、エッチング、チッピング、またはその他の金属損失を被っている耐火性金属製品（非耐火性金属キャリアー上に設けられているか、または設けられていない）に一般に適用することができる。そのような耐火性金属製品はスパッターターゲットとは別に、プレート、ロッド、シリンダー、ブロックまたはその他の形であってよい。この方法は、例えばX線ディスクまたはターゲット（カーボンバックング上のモリブデンプレート）にも適用することができる。

10

【0009】

耐火性金属製品（例えばタンタルターゲット）の再生は、製品の僅かな部分のみが消費された後に製品全体をリサイクルする必要をなくした。そのような再生は全ターゲットをリサイクルするより経済的であり得る。結合したバックングプレート（例えば銅）の分離は、もしあったにしても、必要とされない。この再生は、必要な回数、繰り返して実施することができる。

【0010】

他の課題、特徴および利点は、以下に図面と組み合わせて行う有利な実施態様の詳細な記載から明らかになる：

20

図面の説明

図1は代表的なターゲットおよびバックングプレートの断面図を示す；

図2は通常の侵食帯域を含む平面図を示す；

図3は再生法のブロック・フローチャートである；

図4は本発明の実施のための真空または不活性ガス室の組立の概略を示す。

【0011】

有利な実施態様の詳細な記載

図1および2においては、銅（Cu）バックングプレート14に結合するタンタル（Ta）スパッタープレート12が本発明の再生法を図示するために示されている。スパッターターゲットはバックングプレートに加えて、付加的に複雑なもの、例えば結合した水冷コイル16または大きな冷却液貯蔵器の一部であるかおよび/または複合フランジおよび機械的および電氣的取り付け構造体を有していてもよい。18はスパッターリング使用から生じたスパッタープレート12のターゲット表面20上の侵食帯域または消費領域を形成する典型的なレーストラックを示す。

30

【0012】

本発明の有利な実施態様の実施のフローチャートを図3に示す。真空帯域22および不活性ガス帯域24は使用したTa-Cuターゲット26アッセンブリーのために設置されている。図2に示されているスパッタープレート12の侵食帯域18または消費領域はスパッター金属の粉末で充填される。この粉末は、レーザーまたは電子ビームラスタースキャンニングによりスパッタープレート12に結合または焼結され30、粉末表面は溶融するが、完全な粒子は溶融せずまたは粒子の成長のための核として働く全体の粒子は溶融しない。この溶融は粉末蒸着の間または蒸着の後にレイヤ・オン・レイヤで（layer-on-layer）実施することができる。粉末から誘導されたホイルを予め製造し、トレンチの中に敷くこともできる。全ての場合において充填物は自己結合のためにおよびターゲットへの付着のために焼結し、機械加工、サンダー仕上げ、またはその他の摩耗エッチングおよび/またはバーニン・スパッターリング法により平坦にされる31。

40

【0013】

次に、本発明をいかに実施することができるかの、いくつかの例の1つを記載する。

【0014】

50

図 4 に示すように、スパッタリングターゲット 10 は真空室 32 に設置することができ、この室は慣用のポンプ 34 およびバルブ 38 を有するガスバックフィル (gas back-fill) 装置 36 を利用して、真空にされた大気圧、純粋な不活性ガス (アルゴン) 雰囲気である。複式ノズル 42 からなる粉末供給装置 40 は複数の - 100 ~ 325 メッシュの Ta 粉末の高粘度流を侵食帯域 18 または消費領域中に装入することができる。粉末供給装置 40 が侵食帯域 18 に沿ってスキャンすることができるか、またはターゲットが固定した粉末供給装置に対して可動であってもよい。15 ~ 20 KW (有利には 20 ~ 25) レーザービーム 44 はレーザー 45 および慣用のスキャン光学部品 46、48 により形成され、この光学部品は室 32 中で完全に、または室 32 の外側を、ビーム通過のための窓を用いて部分的に侵食帯域 18 をラスタースキャンファンクションで追跡することができ、粉末 10 が落下した際に、粉末粒子表面を溶解し、粒子が粒子に結合することおよび侵食帯域の底部に連続的にかつ繰り返し、侵食帯域 18 の周囲を、それが充填されるまで結合する。粉末塊計算値および / または光学モニターは完了の決定および充填物質のカットオフのために使用することができる。

10

【0015】

このような方法のために使用することのできる装置の 1 つの形は、AeroMet Corp. の Laser Form brand direct metal deposition system であり、例えば Abbott 等による “Laser Forming Titanium Components” in the May 1998 issue of Advanced Metals & Process および Arcella 等による、“Producing Titanium Aerospace Components From Powder Using Laser Forming,” Journal of Metals (May 2000), pp. 28-30 に記載されている。

20

【0016】

レーザーは充填後加熱を提供することができ、焼結を完全にする。分離したターゲットヒーターはターゲットを前加熱するためにまた再生の間の付加的な加熱を提供する。

【0017】

再生の種々の形がターゲットのバランスに類似のマイクロ構造で充填された侵食帯域または消費領域を製造する。例えば、充填された侵食帯域のサンプルは電子ビームラスタースキャンニング法に関して分析される。硬さは通常の方法で圧延およびアニールされたタンタルプレートに関して典型的であった。充填された侵食帯域は実質的に多孔性および混入物を有さない。降伏強度および極限降伏強度は ASTM の要求にあっている。

【0018】

本発明の他の実施態様においては、プラズマ蒸着の十分に知られていない方法を粉末配置およびフュージング工程の組合せに使用することができる。

30

【0019】

これ以外の実施態様、改善、詳細および使用は、前記の開示の文書および精神と密接に結びついたものであり、特許法に従って構成された以下のクレームによってのみ制限され、同等の教義を含む、本願発明の範囲内のものであることは当業者には明らかなことである。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図 1】 代表的なターゲットおよびバックアッププレートの断面図を示す図；

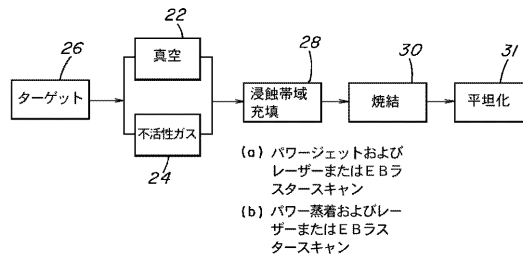
40

【図 2】 本発明のターゲットの通常の侵食帯域を含む平面図

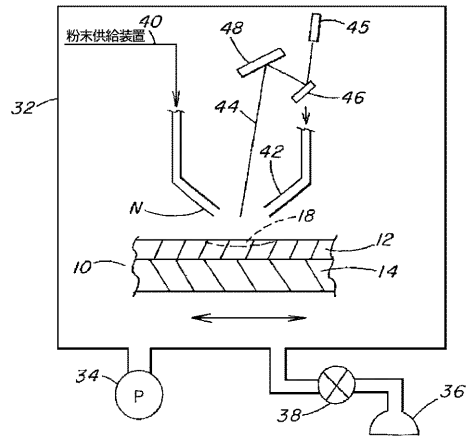
【図 3】 本発明の再生法のブロック・フローチャートの図

【図 4】 本発明の実施のための真空または不活性ガス室の概略図

【図 3】



【図 4】



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
22 August 2002 (22.08.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/064287 A2

(51) International Patent Classification: B22D

(21) International Application Number: PCT/US02/04306

(22) International Filing Date: 14 February 2002 (14.02.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 60/268,742 14 February 2001 (14.02.2001) US

(71) Applicant: H. C. STARCK, INC. [US/US]; 45 Industrial Place, Newton, MA 02461 (US).

(72) Applicants and

(72) Inventors: AIMONE, Paul [US/US]; c/o H. C. Starck, Inc., 45 Industrial Place, Newton, MA 02461 (US). KU-MAR, Prabhat [US/US]; c/o H. C. Starck, Inc., 45 Industrial Place, Newton, MA 02461 (US). JEPSON, Peter R. [CA/US]; c/o H. C. Starck, Inc., 45 Industrial Place, Newton, MA 02461 (US). UHLENHUT, Henning [DE/US];

H.C. Starck, 45 Industrial Place, Newton, MA 02461-1951 (US). GOLDBERG, Howard, V. [US/US]; H.C. Starck, 45 Industrial Place, Newton, MA 02461-1951 (US).

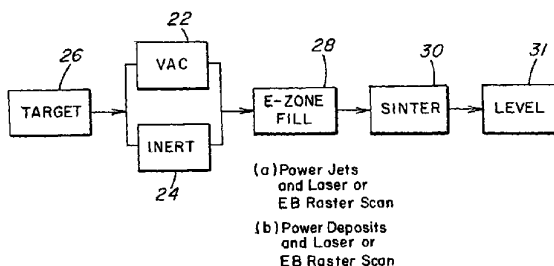
(74) Agents: COHEN, Jerry et al.; PERKINS, SMITH & COHIN, LLP, One Beacon Street, 30th floor, Boston, MA 02108 (US).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SI, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Continued on next page]

(54) Title: REJUVENATION OF REFRACTORY METAL PRODUCTS



(57) Abstract: Refractory metal products (12), such as tantalum on non-refractory conductive metal backings (14), e.g. copper, can be rejuvenated after metal consumption in selected zones by powder filling (28) the zones (18) and high energy heating (30) at high scan speed to sinter the added powder, without complete melting of the powder fill, thus establishing a microstructure consistent with the balance of the reclaimed product and avoiding the separation of the copper backing (14) and tantalum sputter plate (12). The rejuvenation method can be applied to non-mounted refractory metal products that are subject to non-uniform erosion, etching, chipping or other metal loss. The form of such refractory metal products can be as plate, rod, cylinder, block or other forms apart from sputter targets. The process can be applied to, for example, x-ray disks or targets (molybdenum plate on carbon backing).

WO 02/064287 A2

WO 02/064287 A2 **Published:**

— without international search report and to be republished
upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/064287

PCT/US02/04306

TITLE**REJUVENATION OF REFRACTORY METAL PRODUCTS****CROSS REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS**

- 1 This application claims priority of Provisional Application Number 60/268,742, entitled "REJUVENATION OF SPUTTERING TARGETS" filed on February 14, 2001, and which is incorporated herein by reference.

FIELD AND BACKGROUND OF THE INVENTION

- 2 The purpose of the invention is to decrease the recycling cost of refractory metal products, and in particular, rejuvenating sputtering targets having backing plate structures attached.
- 3 For example, sputtering targets of high temperature materials, such as tantalum and other refractory metals (Ta, Nb, Ti, Mo, Zr, metals and alloys; hydrides, nitrides and other compounds thereof) used in integrated circuit manufacture and other electrical, magnetic and optical product manufacture usually are eroded in a non-uniform way during the process of sputtering which leads to a race track like trench on the operating side of the target. In order to prevent any contamination of the substrates or catastrophic break-through of coolant fluids behind the target, the targets generally are withdrawn from service well before the refractory sputter metal is penetrated, accepting the need for a new target after only a minor portion of the sputter metal has been consumed. The major part of the sputter target can be resold only at scrap price or recycled with difficulty and apart from this, the backing plate of the target needs to be removed and may be re-bonded to a new sputter metal plate for recycling.

WO 02/064287

PCT/US02/04306

- 4 It is a principal object of the invention to replace such current recycling practice by rejuvenation of sputtering targets as described below.
- 5 It is an object of the invention to improve the cost and speed of getting used sputtering targets back into service.
- 6 It is a further object of the invention to establish a microstructure of the fill zone at least as good as on the balance of the target.

SUMMARY OF THE INVENTION

- 7 The present invention is a method to rejuvenate surfaces of used refractory metal products by filling consumed surface areas with consolidated powder metal. For example, a race track trench or other erosion zone is produced on the face of a sputtering target after numerous non-uniform bombardments of argon atoms. The consumed surface is rejuvenated by the placement or deposition of sputter metal and sinter bonding by laser or EB heating for sintering or plasma discharge coupled with deposition. Use of these methods will yield a fully dense coating. This avoids the need for decoupling the tantalum from the copper, filling the erosion zone of the tantalum plate with tantalum powder and HIP (hot isostatic pressing) bonding and reassembly. In the case of laser or EB scan sintering or plasma discharge coupled with deposition the target can be rejuvenated without separating the backing plate from the target. The various forms of rejuvenation produce a filled erosion zone with microstructure similar to the balance of the target.
- 8 The invention can be applied to refractory metal products generally (whether or not mounted on a non-refractory metal carrier) that are subject to non-uniform erosion, etching, chipping or other metal loss. The form of such refractory metal products can be as plate, rod,

WO 02/064287

PCT/US02/04306

cylinder, block or other forms apart from sputter targets. The process can be applied to, for example, x-ray disks or targets (molybdenum plate on carbon backing).

- 9 The rejuvenation of a refractory metal product (e.g. tantalum target) eliminates the need to recycle the whole product after only a minor share of the product has been consumed. Such rejuvenation can be more economical than recycling the whole target. Separation of the bonded backing plate (e.g. copper), if any, may not be needed. This rejuvenation can be practiced repeatedly, as many times as desired.
- 10 Other objects, features and advantages will be apparent from the following detailed description of preferred embodiments taken in conjunction with the accompanying drawings in which:

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

- 11 FIG. 1 shows a cross section of typical target and backing plate;
- 12 FIG. 2 shows a face view including a usual erosion zone;
- 13 FIG. 3 is a block diagram of the rejuvenation process; and
- 14 FIG. 4 shows in outline form a vacuum or inert gas chamber set-up for practice of the invention.

DETAILED DESCRIPTION OF PREFERRED EMBODIMENTS

- 15 Now turning to FIGS. 1 and 2, a tantalum (Ta) sputter plate 12 bonded to a copper (Cu) backing plate 14 is presented to illustrate the rejuvenation process of the present invention. In addition to the backing plate, the

WO 02/064287

PCT/US02/04306

sputter target may include additional complexity such as bonded-on water cooling coils 16 or even be part of a large cooling liquid reservoir and/or have complex flanges and mechanical and electrical attaching structures. 18 indicates a typical racetrack form erosion zone or consumed area on the target surface 20 of the sputter plate 12 arising from sputtering usage.

16 A flow chart of the implementation of the preferred embodiment of the present invention is illustrated in FIG. 3. A vacuum 22 or inert gas zone 24 is established for a used Ta-Cu target 26 assembly. The erosion zone 18 or consumed area of the sputter plate 12, as shown in FIG. 2, is filled with powders of the sputter metal. The powders are bonded or sintered 30 to the sputter plate 12 by laser or electron beam raster scanning to melt powder surfaces, but not complete particles or the entire particle that act as nuclei for grain growth. The melting can be done during powder deposition or after deposition on a layer-on-layer basis. A powder derived foil can also be pre-made and laid into the trench. In all cases the fill is sintered for self bonding and adhesion to the target and leveled 31 off by machining, sanding or other abrasion etching and/or a burn-in sputtering process.

17 The following is one of several examples of how the invention can be implemented.

18 As shown in FIG. 4, a sputtering target 10 can be placed in a vacuum chamber 32 evacuated atmospheric pressure purified inert gas (argon) atmosphere utilizing conventional pump 34 and gas back-fill apparatus 36 with valve 38. A powder feeder 40 comprising multiple nozzles 42 can insert multiple high velocity streams of Ta powder of -100 to 325 mesh to the erosion zone 18 or consumed area. The powder feeder 40 can scan along the erosion zone 18 or the target can be moved relative to a fixed powder feeder. A 15-20 KW (preferably 20-25) laser beam 44 formed by a laser 45 and conventional scan optics 46, 48 which can be wholly in the chamber 32 or partly outside the chamber

WO 02/064287

PCT/US02/04306

32 using a window for beam passage can be traced in raster scan fashion over the erosion zone 18, as the powder falls, to melt powder particle surfaces and enable particle to particle bonding and bonding to the base of the erosion zone continuously and repeatedly around the zone 18 until it is filled. Powder mass calculations and/or optical monitors can be used to determine completion and a cut-off of filling.

- 19 One form of equipment usable for such processing is the Lasform brand direct metal deposition system of AeroMet Corp., as described, e.g., in Abbott et al., "Laser Forming Titanium Components" in the May 1998 issue of Advanced Metals & Processes and Arcella et al., "Producing Titanium Aerospace Components From Powder Using Laser Forming," Journal of Metals (May 2000), pp. 28-30.
- 20 The laser can provide post-fill heating to complete the sintering. Separate target heaters can be used to preheat the target or provide additional heat during the rejuvenation.
- 21 The various forms of rejuvenation produce a filled erosion zone or consumed area with microstructure similar to the balance of the target. For example, filled erosion zone specimens from a sputtering target were analyzed for the electron beam raster scanning method. The hardness was typical for rolled and annealed tantalum plate with normal variation. The filled erosion zones were substantial free of porosity and inclusions. The yield strength and ultimate yield strength met ASTM requirements.
- 22 In another embodiment of the invention, the well unknown process of plasma deposition can be utilized to combine the powder placement and fusing steps.
- 23 It will now be apparent to those skilled in the art that other embodiments, improvements, details, and uses can be made consistent with the letter and spirit of the foregoing disclosure and within the scope of this patent,

WO 02/064287

PCT/US02/04306

which is limited only by the following claims, construed in accordance with the patent law, including the doctrine of equivalents.

24 What is claimed is:

WO 02/064287

PCT/US02/04306

CLAIMS

1. A rejuvenated tantalum sputtering target comprising:

a used tantalum sputtering target having a tantalum sputtering plate and a backing plate, wherein a target face of said tantalum sputtering plate includes one or more consumed surface area portions; and

a mass of bonded metal particles within each of said one or more consumed surface area portions, wherein said mass of bonded metal particles partially or completely fills each of said one or more consumed surface area portions,

whereby said used tantalum sputtering target is rejuvenated without separating said backing plate from said tantalum sputtering plate.

2. The rejuvenated tantalum sputtering target as defined in claim 1, wherein said mass of bonded metal particles has microstructure substantially similar to said tantalum sputtering plate.

3. A method to rejuvenate a consumed tantalum sputtering target comprising the steps:

providing a used tantalum sputtering target having a tantalum sputtering plate and a backing plate, wherein a target face of said tantalum sputtering plate includes one or more consumed surface area portions;

providing a powder of refractory metal having microstructure substantially similar to the tantalum sputtering plate;

filling each of one or more consumed surface area portions with said powder of refractory metal to form filled portions; and

WO 02/064287

PCT/US02/04306

applying a short term, high powered radiant energy beam locally to said filled portions to bond powder particles of said powder of refractory metal to each other and to said each of one or more consumed surface area portions to form a mass of bonded metal particles,

whereby said used tantalum sputtering target is rejuvenated without separating said backing plate from said tantalum sputtering plate.

4. The method of rejuvenating a consumed tantalum sputtering target as defined in claim 3 further comprising the step removing excess of said mass of bonded metal particles to level said tantalum sputtering plate.

5. The method of rejuvenating a consumed tantalum sputtering target as defined in claim 3 wherein said energy beam is laser beam.

6. The method of rejuvenating a consumed tantalum sputtering target as defined in claim 3 wherein said energy beam is electron beam.

7. The method of rejuvenating a consumed tantalum sputtering target as defined in claim 3 wherein the bonding step is plasma deposition.

8. The method of rejuvenating a consumed tantalum sputtering target as defined in claim 3 wherein said energy beam is applied in a vacuum environment.

9. The method of rejuvenating a consumed tantalum sputtering target as defined in claim 3 wherein said energy beam is applied in an inert gas environment.

10. The method of rejuvenating a consumed tantalum sputtering target as defined in claim 3 wherein said powder of refractory metal is in the form of a powder-derived foil, wherein said powder-derived foil is laid individually in said each of one or more consumed surface area portions

WO 02/064287

PCT/US02/04306

and bonded to the sputter plate, whereby said filling and bonding steps are repeated until said consumed surface area portions are partially or completely filled.

11. The method of rejuvenating a consumed tantalum sputtering target as defined in claim 4 wherein the step removing excess of said mass of bonded metal particles to level the sputter plate is machining.

12. The method of rejuvenating a consumed tantalum sputtering target as defined in claim 4 wherein the step removing excess of said mass of bonded metal particles to level the sputter plate is sanding.

13. The method of rejuvenating a consumed tantalum sputtering target as defined in claim 4 wherein the step removing excess of said mass of bonded metal particles to level the sputter plate is abrasion etching.

14. The method of rejuvenating a consumed sputtering target as defined in claim 4 wherein the step removing excess of said mass of bonded metal particles to level the sputter plate is burn-in sputtering.

15. A rejuvenated sputtering target having a mass of bonded metal particles filling each of one or more consumed surface area portions of a used sputtering target with the particles bonded to each other and to the surface area(s), as produced in accordance with the method of claim 3.

16. A process for rejuvenating a refractory metal sputtering target having one or more consumed surface area portions comprising the steps of:

filling each of one or more consumed surface area portions with powder metal, the powder metal being of the same composition as the refractory metal sputtering target to form filled portions;

WO 02/064287

PCT/US02/04306

applying a short term, high powered radiant energy beam in vacuum or inert gas atmosphere locally to the filled portions to bond powder particles of the powder of refractory metal to each other and to each of one or more consumed surface area portions; and

leveling of the sputtering target to remove high points of the bond powder particles.

17. The process of claim 16 wherein the sputtering target is selected from the group consisting of tantalum and niobium and their alloys.

18. The process of claim 16 wherein the energy beam is selected from the group consisting of laser beam and electron beam.

19. The process of claim 16 wherein the leveling step is selected from the group consisting of machining, sanding, abrasion etching and burn-in sputtering.

20. A rejuvenated sputtering target having a fully dense coating filling each of one or more consumed surface area portions of a used sputtering target with the fully dense coating bonded to the surface area(s) in accordance with the method of claim 16.

21. A method to rejuvenate a refractory metal product having one or more locally consumed surface area portions comprising the steps of:

selectively supplying a powder of refractory metal to partially or completely fill each of said one or more consumed surface area portions of the refractory metal product to form filled portions; and

applying a short term, high powered radiant energy beam locally to said filled portions to bond powder particles of

WO 02/064287

PCT/US02/04306

said powder of refractory metal to each other and to each of said one or more consumed surface area portions.

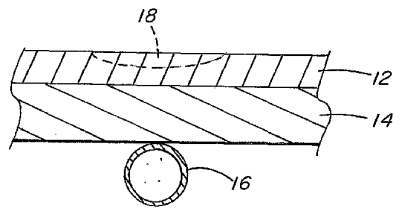
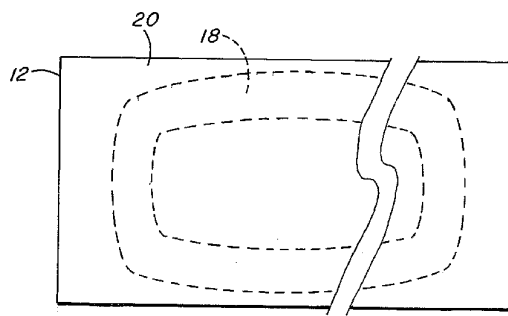
22. The method of claim 21 as applied to a laminate of refractory metal to non-refractory metal.

23. The method of claim 21 wherein the radiant energy beam is a laser beam.

24. The method of claim 21 wherein the radiant energy beam is an electron beam.

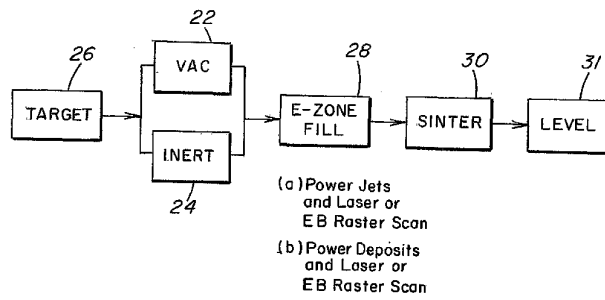
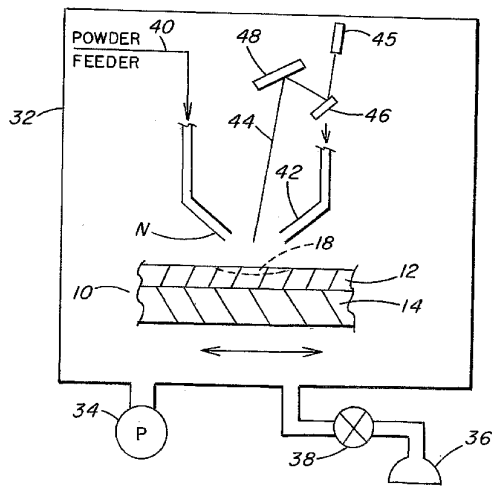
WO 02/064287

PCT/US02/04306

FIG. 1**FIG. 2**

WO 02/064287

PCT/US02/04306

FIG. 3**FIG. 4**

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
22 August 2002 (22.08.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/064287 A3(51) International Patent Classification: C23C 14/34,
B23P 7/00, B22F 3/24

(21) International Application Number: PCT/US02/04306

(22) International Filing Date: 14 February 2002 (14.02.2002)

(25) Filing Language: English

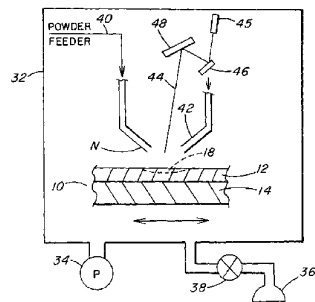
(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 60/268,742 14 February 2001 (14.02.2001) US

(71) Applicant: H. C. STARCK, INC. [US/US]; 45 Industrial
Place, Newton, MA 02461 (US).[CA/US]; c/o H. C. Starck, Inc., 45 Industrial Place, New-
ton, MA 02461 (US). UHLENHUT, Henning [DE/US];
H.C. Starck, 45 Industrial Place, Newton, MA 02461-1951
(US). GOLDBERG, Howard, V. [US/US]; H.C. Starck,
45 Industrial Place, Newton, MA 02461-1951 (US).(74) Agents: COHEN, Jerry et al.; PURKINS, SMITH & CO-
HEN, LLP, One Beacon Street, 30th floor, Boston, MA
02108 (US).(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GH, GI,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, NZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA,
ZW.(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KI, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent

[Continued on next page]

(54) Title: REJUVENATION OF REFRACTORY METAL PRODUCTS



(57) Abstract: Refractory metal products (12), such as tantalum on non-refractory conductive metal backings (14), e.g. copper, can be rejuvenated after metal consumption in selected zones by powder filling (38) the zones (18) and high energy heating (30) at high scan speed to sinter the added powder, without complete melting of the powder fill, thus establishing a microstructure consistent with the balance of the reclaimed product and avoiding the separation of the copper backing (14) and tantalum sputter plate (12). The rejuvenation method can be applied to non-mounted refractory metal products that are subject to non-uniform erosion, etching, chipping or other metal loss. The form of such refractory metal products can be as plate, rod, cylinder, block or other forms apart from sputter targets. The process can be applied to, for example, x-ray disks or targets (molybdenum plate on carbon backing).

WO 02/064287 A3

WO 02/064287 A3



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

(88) Date of publication of the international search report:
10 October 2002

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US02/04806
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : C29C 14/34; B23F 7/00; B23F 3/24 US CL : 204/298.12, 298.13; 419/8, 26, 28 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 204/298.12, 298.13; 419/8, 26, 28 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched NONE Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) NONE		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y — A	DE 19925330 A1 (WOLLENBERG) 02 June 1999, See Abstract; Figures 1-2.	1-3, 5, 10, 15, 16, 18, 20-23 ----- 7
Y — A	DE 19626732 A1 (HEINDEL et al) 03 July 1996, See Abstract; Figure.	1-3, 15, 16, 20-22 ----- 7
Y — A	WO 0031310 (MICHALUK et al) 02 June 2000, See Abstract; Page 4 lines 10-18, lines 22-26; Page 6 lines 11-22; Page 9 lines 1-7, lines 23-24; Page 10 lines 14-18; Page 11 lines 3-4, lines 14-16.	4, 6, 8-13, 15-22, 24 ----- 14
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 JULY 2002		Date of mailing of the international search report 21 AUG 2002
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer RODNEY MCDONALD DEBORAH THOMAS PATENT LEGAL SPECIALIST Telephone No. (703) 305-3807

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US02/01806
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y -- A	EP 0 834 594 A1 (NAKAGAMA et al) 08 April 1998, Page 7 lines 6-8.	1, 2 ----- 3-24

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PH,PL,P T,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 ポール エイモン

アメリカ合衆国 マサチューセッツ ニュートン インダストリアル プレイス 45 ハー ツ
ェー シュタルク インコーポレイテッド内

(72)発明者 ブラップハット クマー

アメリカ合衆国 マサチューセッツ ニュートン インダストリアル プレイス 45 ハー ツ
ェー シュタルク インコーポレイテッド内

(72)発明者 ピーター アール ジェブソン

アメリカ合衆国 マサチューセッツ ニュートン インダストリアル プレイス 45 ハー ツ
ェー シュタルク インコーポレイテッド内

(72)発明者 ヘニング ウーレンフォート

アメリカ合衆国 マサチューセッツ ニュートン インダストリアル プレイス 45 ハー ツ
ェー シュタルク内

(72)発明者 ハワード ヴィ ゴールドバーグ

アメリカ合衆国 マサチューセッツ ニュートン インダストリアル プレイス 45 ハー ツ
ェー シュタルク内

Fターム(参考) 4K029 BD02 CA05 DC03 DC04 DC09 DC22

4M104 BB13 BB17 DD40