

WTi10 合金的高温高压制备及相特征

杨益航¹, 王启东¹, 李保强², 李剑波², 张厚安¹

(1. 厦门理工学院 材料科学与工程学院 福建省功能材料及应用重点实验室, 福建 厦门 361024)

(2. 厦门虹鹭钨钼工业有限公司 钨钼制品事业部, 福建 厦门 361021)

摘 要: 采用高温高压工艺制备了 WTi10 合金。使用电子探针、扫描电子显微镜及 X 射线衍射仪等手段研究制备工艺对合金密度及微观组织的影响, 尤其是合金中的相演变特征。评价靶材对合金相的要求, 并据此获取优化的制备工艺。研究表明, 温度是制备 WTi10 合金密度的主要影响因素, 合金的密度随温度升高而增大; 温度高于 1250 °C 的合金中为完全固溶生成的体心立方 β 相, 其中主要包含 W 颗粒、富钨 $\beta(W, Ti)$ 及富钛 $\beta_1(W, Ti)$ 3 种成分; 钨钛合金靶材要求其中富钛相 β_1 越少越好, 富钨 $\beta(W, Ti)$ 相占比也不宜过高, 故其加工温度应该在 1400 和 1500 °C 之间, 保压保温时间则与加工温度成反比关系, 加压压力 ≥ 15 MPa。

关键词: WTi10 合金; 高温高压; 靶材; 相组成

中图分类号: TG146.4⁺11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)02-0664-06

WTi 合金具有低的电阻系数、良好的热稳定性和优异的抗氧化性, 已被成功地应用于制作半导体器件的扩散阻挡层, 主要用于 Al、Cu 和 Ag 布线技术^[1,2], 其中 W 的作用是阻挡扩散 (W 在多数金属中原子扩散率较低); Ti 的作用是阻止晶界扩散, 同时改善阻挡层的耐腐蚀性能和粘接力。

目前, 溅射靶材主要存在以下问题^[3,4]: (1) 溅射过程中的微粒飞溅: 靶材的密度低, 靶材内部有存在于孔隙中的气体, 从而在靶材溅射时造成颗粒或微粒的飞溅; (2) 靶材纯度不够: 碱金属、重金属以及气体元素等含量较高, 引起电迁移、电泄漏等缺陷, 造成器件失效; (3) 靶材中相组成复杂: 富钛 $\beta_1(W, Ti)$ 相脆性大, 其对镀膜均匀性、膜层粒子数造成较大影响。在中兴、华为等事件及持续发酵的中美贸易战背景下, 中国半导体行业用高端靶材仍大量从国外进口。深入探索靶材制备工艺及材料特性, 制备出高密度、高纯度、细晶、富钛 $\beta_1(W, Ti)$ 相少的 WTi 合金靶材, 对于打破欧美对高端靶材的技术封锁, 实现行业发展的自主性具有十分重要的意义: 不仅能够紧跟此领域的发展, 而且具有十分巨大的市场应用潜力。本研究以高温高压工艺制备 WTi 合金, 并通过检测分析其中的微观组织, 得到具有较优相组成的靶材的制备工艺。

1 实 验

选取高纯 W 及 Ti/TiH₂ 粉末为原材料, 采用高温高压工艺进行钨钛合金的制备。高温高压装置为真空热压炉, 烧结成型过程在高压高纯石墨模具内进行, 如图 1 所示。将待加工原料均匀混合后置于石墨模具内, 炉体密闭后抽取高真空, 混合粉末在炉内高温及外部施加高压的共同作用下进行烧结致密化。同时, 为排除石墨模具、发热碳棒产生碳气氛对高纯钨合金的影响, 本研究以高纯金属钛箔包裹原始粉末, 作为其与模具间的隔离层^[5]。

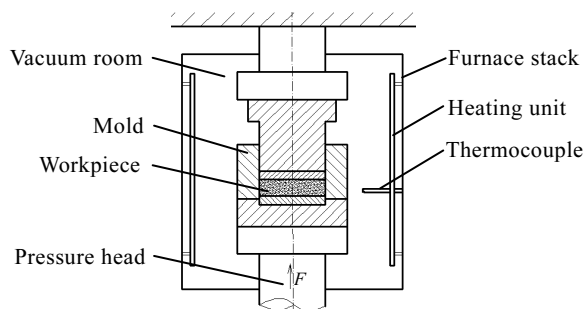


图 1 高温高压成型示意图

Fig.1 Schematic diagram of high temperature & high pressure forming process

收稿日期: 2020-03-10

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFB0305603); 国家自然科学基金青年项目 (51604239)

作者简介: 杨益航, 男, 1982 年生, 博士后, 厦门理工学院材料科学与工程学院, 福建 厦门 361024, 电话: 0592-6291325, E-mail: yihang@xmut.edu.cn

实验原材料中高纯 W 粉由厦门钨业钨钼制品事业部提供,高纯 Ti 粉则为高纯 Ti 及 TiH_2 的混合粉末,且 TiH_2 与 Ti 质量相同,成分信息如表 1 所示。原料经称重配比后由 V 型混料机混合均匀,获取 WTi10 合金的初始混合粉。粉末原料经混合后的形貌如图 2 所示。在 SEM 背散射模式下可见其中亮色为 W,暗色为 Ti,图示 2 种粉末尺寸稳定,颗粒分布也较均匀。

在 WTi 合金的研制上,张俊敏等已进行过一定的探索^[3,6-8],但在高温高压成型上还少有开展,参考已报道实验数据并由 W-Ti 二元合金相图知,此 2 种元素在 1250 °C 即完全固溶^[9],故设计本 WTi10 合金的热压实验区间:烧结温度 1200~1600 °C、加压压力 0~35 MPa、保压保温时间 30~120 min,分析工艺参数对合金密度及微观组织的影响,获取钨合金靶材理想的相组成。

使用 JEOL JXA-8530F 场发射电子探针显微分析仪

表 1 原材料信息

Table 1 Ingredients of mixed WTi powder

Powder	Purity/%	Particle size/ μm	Mass fraction/%
Ti/ TiH_2	99.95	43	10
W	99.9999	2~3	90

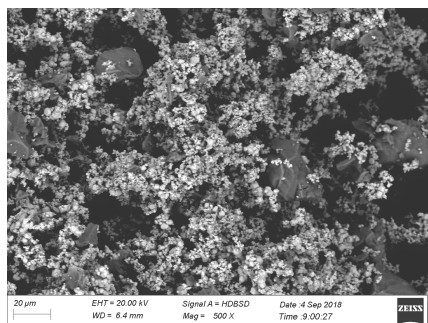


图 2 混合 W-Ti 粉末的 SEM 形貌

Fig.2 SEM image of mixed W-Ti powder

(EPMA) 分析合金的微区元素分布(加速电压 30 kV,分辨率 3 nm,放大倍数 1000~3000 倍);使用带有背散射电子成像的 ZEISS Sigma 500 场发射扫描电镜(SEM)观察合金的微观组织(加速电压 15~20 kV,放大倍数 500~3000 倍);使用 Bruker D8 Discover 型 X 射线衍射仪对合金的晶体结构进行分析(Cu 靶 $\text{K}\alpha$,扫描范围是 20°~90°,工作电流为 40 mA,工作电压为 40 kV);合金密度则采用阿基米德排水法测得。

2 结果与分析

2.1 热压工艺对密度的影响

以实验数据区间的中间值为基准:温度 1400 °C、加压压力 25 MPa、保压保温时间 60 min,探测各工艺参数对 WTi10 合金密度的影响,结果如图 3 所示。可见无加压环境下钨合金不能有效烧结,有压的加压压力及保压保温时间对合金密度几乎没有影响,温度是影响合金密度的主要因素,合金的密度随着温度的升高而逐渐增大,在 1300 °C 已接近二者混合体计算理论密度,当温度达到 1400 °C 时,密度则达到 14.7 g/cm^3 。由 W-Ti 二元合金相图^[9]可知,对质量分数 10%Ti 的 WTi 合金,在温度超过 1250 °C 时,Ti 和 W 发生互溶并完全固溶生成 β 相,此二者形成固溶体则导致烧结密度超过二者混合体计算理论密度。

2.2 相分布特征

取温度 1500 °C、加压压力 25 MPa、保压保温时间 60 min 工艺制备的热压样品,由 EPMA 分析合金的微区元素分布。图 4 所示为热压后截面上的 W、Ti 元素面分布。可见 W、Ti 两元素相对独立,但二者还是发生了较剧烈的互溶反应;原 W 颗粒间未形成烧结颈,在其周围与 Ti 形成 1~2 μm 的扩散互溶区,此互溶区还连接成片而形成新相;经高温高压处理后两元素均发生相互扩散形成固溶体,且 W 元素更易扩散至 Ti 基体中。

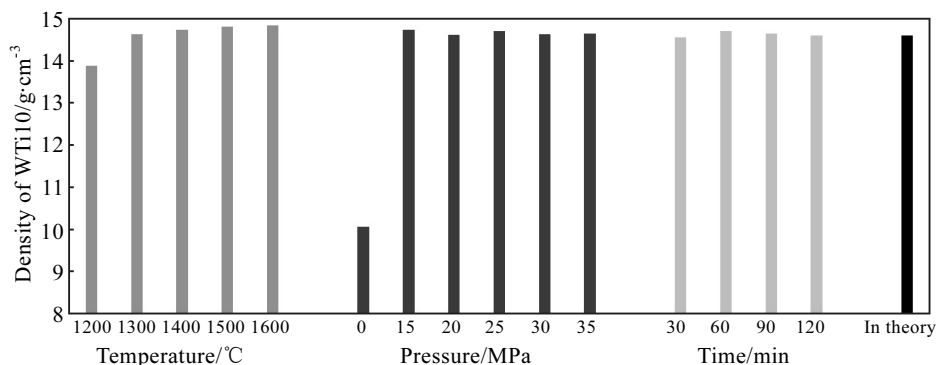


图 3 不同工艺条件下制备 WTi10 合金的密度

Fig.3 Density of WTi10 alloys prepared under different conditions

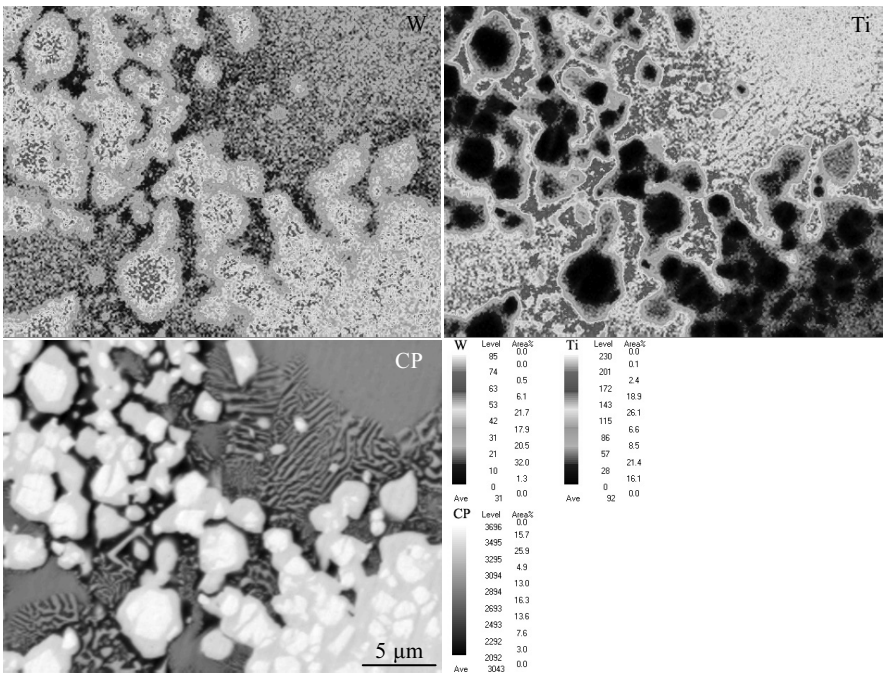
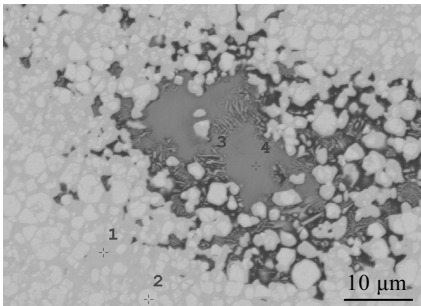


图 4 热压钨合金的 EPMA 元素面分布

Fig.4 EPMA mapping analysis of WTi10 alloys prepared by hot pressing

又以 EPMA 对截面内的典型区域进行定点成分分析,如图 5 所示。其中截面照片由背散射模式下获取。灰色“1”点标记处为组织中的新物相,它连成片以形似基体的形式存在,成分上以 W 为主, Ti 为次,两元素原子比接近 1:1,判断此区域为新形成的富钨 β (W, Ti)相;亮色“2”点标记处的颗粒绝大部分为 W,仅有极少量的 Ti 溶入,可知此亮色区为原始钨颗粒;暗色“3”及“4”点标记处区域为原始 Ti 颗粒中溶入了 W 颗粒,两元素原子比 $\text{Ti}:\text{W}\approx 4:1$,可知此暗色区域为富钛 $\beta 1(\text{W}, \text{Ti})$ 相。

为了进一步明确 WTi 合金的相结构,继续对此样进行 XRD 分析,结果如图 6 所示。可见其中已无 Ti 的衍射峰,WTi 固溶体与 W 的衍射面相同,且二者的衍射峰基本重合在一起^[10],此可说明经高温高压处理后 Ti 颗粒已完全固溶, W 相则可能因 W 未完全溶解扩散而存在。由 W-Ti 二元合金相图^[9]可知, Ti 熔点 1670 ℃,在室温下 Ti 为密排六方晶格的 α 相,当温度升高至 882 ℃时, Ti 发生同素异构转变,变为体心立方晶格 β 相。W 熔点 3407 ℃,从室温到其熔点均为体心立方晶格 β 相。当含 10%Ti 的 WTi 合金在温度高于 740 ℃时, Ti 和 W 开始发生互溶,当温度超过 1250 ℃时就完全固溶生成 β 相。此也佐证本样品经热压成型后,均为体心立方的相结构。



Point	Element	$\omega/\%$	at%
1	Ti	17.83	45.44
	W	82.17	54.56
2	Ti	0.29	1.09
	W	99.71	98.91
3	Ti	44.02	75.11
	W	55.98	24.89
4	Ti	52.96	81.20
	W	47.04	18.80

图 5 WTi10 合金的 EPMA 点分析

Fig.5 EPMA point analysis of WTi10 alloy

2.3 烧结温度对微观组织的影响

由前述热压工艺对密度的影响可知,温度为影响 WTi10 合金密度的主要因素。对其微观组织的分析也以温度为切入点进行研究(不变参数:加压压力 25 MPa、保压保温时间 60 min),以金相显微镜观察烧结

钨合金的金相组织,如图7所示。可见温度同样是影响 WTi10 合金结晶的主要因素:当烧结温度 $\leq 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,WTi 合金不能有效结晶;当烧结温度达到 $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,合金出现再结晶趋势;当烧结温度为 $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,靶材内出现明显再结晶组织,其中晶粒尺寸 $5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 。即,为获取钨合金的热压结晶组织,烧结温度应该高于 $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

再由 SEM 分析烧结温度对微观组织的影响,如图8所示。可以看出,当烧结温度为 $1200\sim 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,W 颗粒有形成烧结颈倾向,但多数仍以分散形式存在;当烧结温度为 $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,合金组织中出現亮色 W 颗

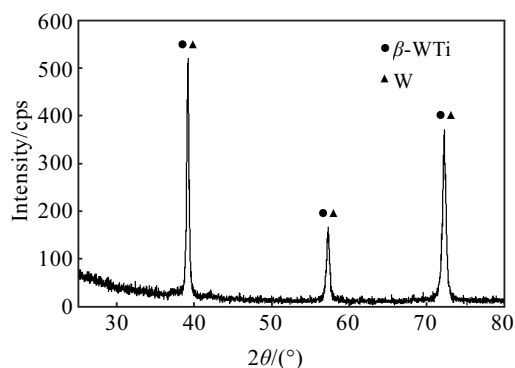


图6 热压 WTi 合金的 XRD 图谱

Fig.6 XRD pattern of WTi alloy prepared by hot pressing

粒、灰色富钨 $\beta(\text{W,Ti})$ 和暗色富钛 $\beta_1(\text{W,Ti})$ 3种相组织;而当烧结温度达到 $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,亮色 W 颗粒占比开始减少,灰色富钨 $\beta(\text{W,Ti})$ 相明显增多,在高温驱动下 W 更剧烈扩散形成富钨 $\beta(\text{W,Ti})$ 相;当烧结温度进一步升至 $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, W 颗粒几乎消失,主要为灰色富钨 $\beta(\text{W,Ti})$ 相,富钛 $\beta_1(\text{W,Ti})$ 相占比变少。说明在 $1200\sim 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的工艺区间,随着温度升高,WTi10 合金中 Ti 和 W 扩散互溶越来越剧烈,且 W 颗粒逐渐减少,富钨 $\beta(\text{W,Ti})$ 逐渐增多,富钛 $\beta_1(\text{W,Ti})$ 逐渐减少。此与随温度升高密度增大结果相一致。

Wickersham 等^[11,12]研究表明,WTi 合金靶材中富钛相 β_1 为脆性相,在溅射过程中容易碎裂而以小颗粒的形式沉积在薄膜上,造成污染并严重影响扩散阻挡层薄膜的性能;此相含量越少,其镀膜后产生的粒子数也越少。因此,在 WTi 合金研制中,除高密度、高纯度,还希望其微观组织中富钛相 β_1 少,故其热压成型温度不宜过低,温度应该 $\geq 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。Lo 等^[13,14]研究又指出,钨钛合金靶材中,含有富钨 $\beta(\text{W,Ti})$ 相的多相靶材在溅射镀膜时,会出现溅射颗粒性较差的现象;当组织接近为富钨 $\beta(\text{W,Ti})$ 相的单一相结构时,溅射过程中更难形成颗粒,故其热压成型温度不宜过高,温度应该 $\leq 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。加压压力 $\geq 15\text{ MPa}$,保压保温时间则与加工温度成反比关系。

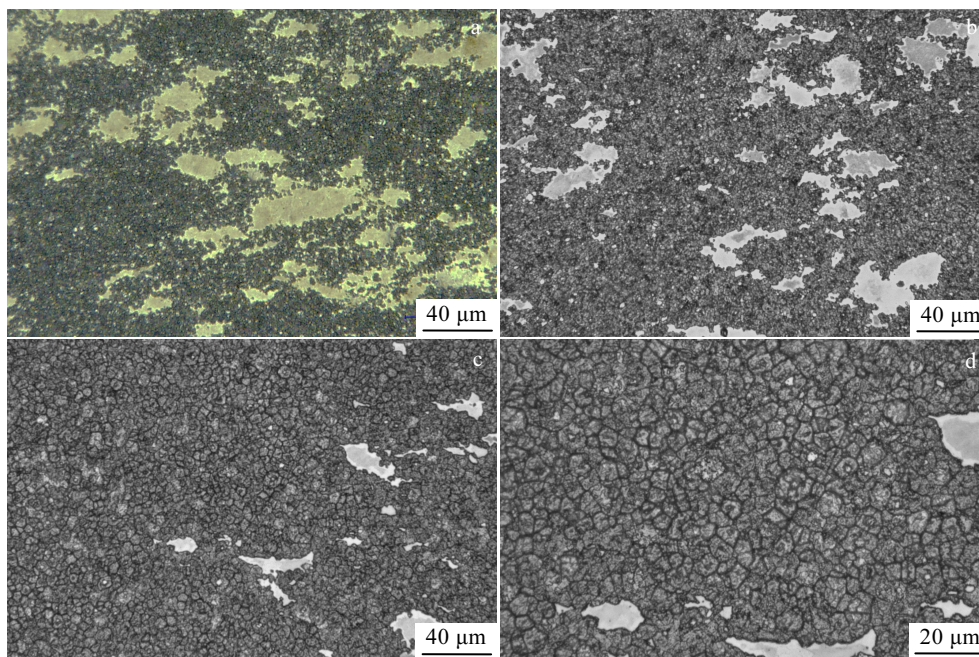


图7 不同温度下 WTi10 合金的金相组织

Fig.7 OM microstructures of WTi10 samples at different temperatures: (a) $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, (c, d) $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$

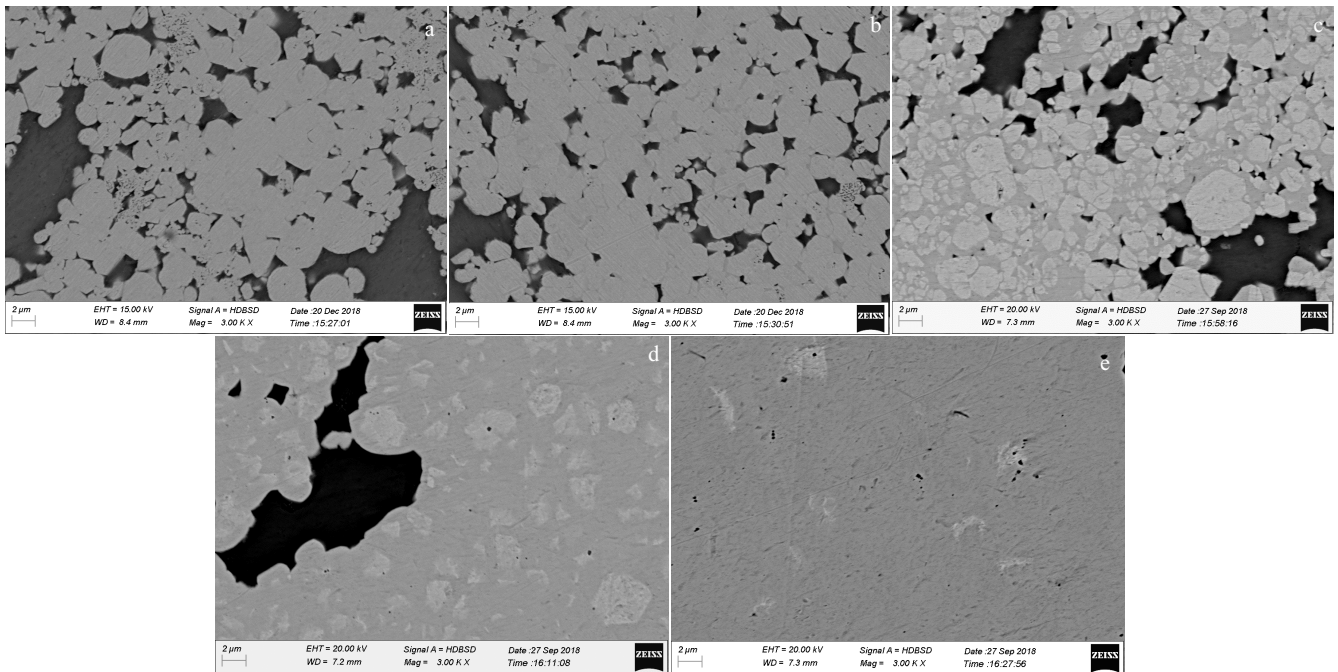


图 8 不同热压温度下 WTi10 合金的 SEM 组织

Fig.8 SEM images of WTi10 samples at different hot pressing temperatures: (a) 1200 °C, (b) 1300 °C, (c) 1400 °C, (d) 1500 °C, and (e) 1600 °C

3 结 论

1) 在 WTi10 合金的高温高压制备中, 温度是合金密度的主要影响因素。在 1200 °C 以上, 合金的密度随温度升高而增大。

2) 在 WTi10 合金的高温高压制备中, 温度高于 1250 °C 的合金中完全固溶生成体心立方的 β 相, 其中主要包含 W 颗粒、富钨 $\beta(W, Ti)$ 及富钛 $\beta_1(W, Ti)$ 3 种成分。

3) 钨钛合金靶材要求其中富钛相 β_1 越少越好, 富钨 $\beta(W, Ti)$ 相占比也不宜过高, 故其加工温度应该在 1400 和 1500 °C 之间, 保压保温时间则与加工温度成反比关系, 加压压力 ≥ 15 MPa。

参考文献 References

- [1] Hecker M, Hübner R. *Advanced Interconnects for ULSI Technology*[M]. New Jersey: Wiley Publishing, 2012
- [2] Bhagat S K, Alford T L. *Journal of Applied Physics*[J], 2008, 104(10): 103 534
- [3] Wang Qingxiang(王庆相), Liang Shuhua(梁淑华), Yang Yi(杨怡) *et al. Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2010, 28(1): 26
- [4] Ma Yutian(马玉田), Liu Junbiao(刘俊标), Huo Rongling(霍荣岭) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2015, 51(11): 1416
- [5] Yang Yihang(杨益航), Zheng Ailong(郑艾龙), Zhang Houan(张厚安) *et al. Chinese Patent*(中国专利), ZL201810244991.6 [P], 2018
- [6] Zhang Junmin(张俊敏), Wen Ming(闻明), Tan Zhilong(谭志龙) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料学报)[J], 2016, 47(S2): 125
- [7] Wang Qingxiang(王庆相), Yang Yi(杨怡), Fan Zhikang(范志康). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(7): 1193
- [8] Dai Weili(代卫丽), Liang Shuhua(梁淑华), Wang Yupei(王玉佩). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(9): 2290
- [9] Changqi Chengsan(长崎诚三), Pinglin Zhen(平林真), Liu Ansheng(刘安生). *Equilibrium Diagrams of Duality Alloy*(二元合金相图)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004: 288
- [10] Kecskes L J, Hall I W. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 1999, 94(2-3): 247
- [11] Wickersham C E. *US Patent*, US5234487 A[P], 1993

- [12] Wickersham C E, Poole J E, Mueller J J. *Journal of Vacuum Science & Technology A*[J], 1992, 10(4): 1713
- [13] Lo C F, McDonald P, Draper D *et al.* *Journal of Electronic Materials*[J], 2005, 34(12): 1468
- [14] Sarkar J. *Sputtering Materials for VLSI and Thin Film Devices* [M]. New York: William Andrew Publishing, 2013: 197

High Temperature & High Pressure Preparation and Phase Characterization of WTi10 Alloy

Yang Yihang¹, Wang Qidong¹, Li Baoqiang², Li Jianbo², Zhang Houan¹

(1. Fujian Key Laboratory of Functional Materials and Applications, School of Materials Science and Engineering,

Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China)

(2. W & Mo Component Business, Xiamen Honglu Tungsten Molybdenum Industry Co., Ltd, Xiamen 361021, China)

Abstract: High temperature & high pressure forming technique was used for the preparation of WTi10 alloy. The density and microstructure of alloys were analyzed by electron probe microanalysis, scanning electron microscope and X-ray diffraction, especially the evolution of phase. In addition, the effect of phase differences on sputter target and the optimal processing parameters were researched. The results indicate that temperature is the most important factor affecting the density of prepared WTi10 alloy. The density of alloy increases with increasing temperature. When the temperature is above 1250 °C, the microstructure mainly consists of β phase with body-centered cubic which includes mainly the W particle, W-rich β (W, Ti) and Ti-rich β 1(W, Ti). Sputter target demands that the less the β 1 phase and β phase, the better the quality of alloy. As a result, the optimum processing temperature is between 1400 and 1500 °C. The time of high temperature & high pressure forming process is inversely proportional to the temperature. And the pressure ≥ 15 MPa.

Key words: WTi10 alloy; high temperature & high pressure; sputter target; phase composition

Corresponding author: Zhang Houan, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, P. R. China, Tel: 0086-592-6291045, E-mail: ha_zhang@163.com