

纯铂在塑性加工过程的微观结构演变及力学性能研究

许彦亭, 王一晴, 陈家林, 郭俊梅, 闻明*, 王传军, 谭志龙, 管伟明

(昆明贵金属研究所, 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用国家重点实验室, 昆明 650106)

摘要: 靶材微观组织均匀性直接影响半导体集成电路溅射薄膜质量。采用金相显微镜、X射线衍射(XRD)和显微硬度计, 研究了纯铂单向冷轧及热处理过程中的微观结构演变及力学性能。结果表明, 纯铂单向冷轧时随变形量的增加晶粒沿轧向拉长, 显微硬度逐渐上升; 单向冷轧变形量为80%的纯铂在450°C退火发生再结晶, 产生的细小等轴晶平均晶粒尺寸约为41 μm; 随着退火温度升高, 晶粒尺寸增大, 显微硬度降低, 纯铂由冷轧态(111)、(220)晶面择优取向过渡为(200)、(311)、(220)晶面择优取向。

关键词: 纯铂; 溅射靶材; 冷轧; 退火; 择优取向; 晶粒尺寸

中图分类号: TG146.3⁺³ **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)03-0011-06

Study on Microstructure Evolution and Mechanical Properties of Pure Platinum during Plastic Processing

XU Yanting, WANG Yiqing, CHEN Jialin, GUO Junmei,

WEN Ming*, WANG Chuanjun, TAN Zhilong, GUAN Weiming

(Kunming Institute of Precious Metals, State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: The microstructure uniformity of target directly affects the quality of the sputter films of semiconductor integrated circuits. The evolution of microstructure and mechanical properties of pure Pt during unidirectional cold rolling and heat treatment were studied by optical microscope, X-ray diffraction (XRD) and microhardness tester. The results showed that the microhardness of pure Pt gradually increased with deformation, and that the grains were also elongated along the rolling direction. Pure Pt with a unidirectional cold rolling deformation of 80% was recrystallized after annealed at 450°C, resulting in a fine equiaxed crystal with an average grain size of about 41 μm. As the annealing temperature increasing, the grain size increased and the microhardness decreased. The preferred orientation of the lattice planes transformed from (111) and (220) in cold-rolling state to (200), (311) and (220).

Key words: pure platinum; sputtering target; cold-rolling; annealing; preferred orientation; grain size

纯铂靶材作为溅射镀膜的原材料广泛应用于电子信息产业如半导体分立器件、大规模集成电路及传感器的制造过程中^[1]。电子信息产业通常是采用磁控溅射技术获得高品质的薄膜, 通过铂靶材微观组织的调控从而得到高质量的溅射薄膜是溅射镀膜

技术的一个研究热点。薄膜质量和镀膜装置性能由薄膜膜厚均匀性来衡量^[2-6], 绝大多数情况下, 要求有尽可能好的膜厚均匀性。靶材晶粒越细小均匀, 薄膜沉积速率越快, 沉积薄膜的厚度分布也更加均匀。通常电子信息产业对靶材微观结构要求是: 晶

收稿日期: 2019-02-15

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0305503)、云南省国际合作计划项目(2014IA037)、云南省科技厅青年基金(2018FD143)

第一作者: 许彦亭, 女, 硕士, 助理工程师, 研究方向: 贵金属新材料。E-mail: xyt@ipm.com.cn

*通讯作者: 闻明, 男, 博士, 研究员, 研究方向: 稀贵金属溅射靶材及表面科学。E-mail: wen@ipm.com.cn

粒细小均匀等轴, 平均晶粒尺寸 $<200\ \mu\text{m}$ 。

优化铂靶材的塑性加工工艺以获得细小均匀的微观结构, 对保证镀膜质量具有重要意义。塑性加工是细化金属铸锭微观组织必不可少的加工工艺, 通常施加 $\geq 80\%$ 大变形加工以及后续热处理, 以细化铸锭的微观组织^[1, 6]。目前关于纯铂塑性加工过程中研究主要是关于强化机制及热处理过程中再结晶温度和晶粒尺寸关联规律等方面: 铂在冷加工时一般都会产生形变强化效应, 而在退火或高温服役下该效应会消失; 再结晶温度随预变形量增加而降低, 退火态晶粒尺寸在相同退火温度时随变形量增大而减小, 在相同变形量时随温度的升高而增大^[7-8]。对纯铂微观组织演变的深入研究较少, 因此本文对纯铂单向冷轧及热处理过程中微观组织及力学性能进行研究, 为纯铂靶材的制备工艺优化提供参考。

1 实验

1.1 实验材料及样品加工

以 5N 铂($\omega(\text{Pt})\geq 99.999\%$)作为原料, 通过真空感应熔炼制备尺寸为 $200.0\times 100.0\times 13.1\ \text{mm}$ 的高纯铂铸锭。将纯铂铸锭进行单向冷轧, 道次变形量为 10%, 最终变形量为 80%, 最终厚度 2.6 mm。

在变形量为 10%、20%、40%、60%和 80%时取样; 对变形量为 80%的样品分别在 350、450、550

和 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 1 h, 随后空冷。

1.2 测试表征

在轧面上对试样进行结构表征和力学性能测试。采用金相显微镜(莱卡 DM4000M)观察材料的微观形貌, X 射线衍射(XRD, 理学 X-ray Diffractometer SmartLab TM 9 kW)分析材料的取向, 显微硬度仪(岛津 HVM-FA2)测试材料显微硬度。

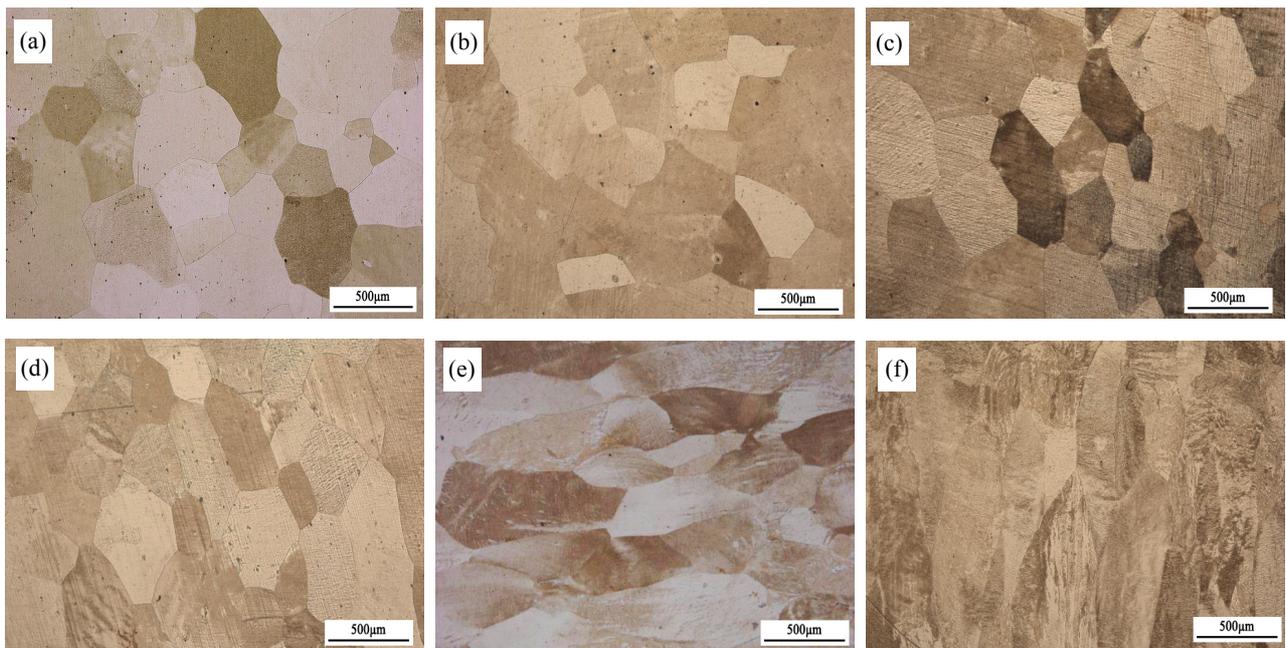
2 结果讨论

2.1 轧制

2.1.1 微观形貌

图 1 为纯铂铸态及单向冷轧不同变形量下轧面的金相照片。

由图 1 可见, 铸态及轧制变形量为 10%、20%时, 晶粒为平均尺寸约 $450\ \mu\text{m}$ 的等轴晶(图 1(a)~(c))。当变形量增加到 40%, 部分晶粒沿轧制方向拉长, 晶粒为近似等轴晶, 晶粒尺寸无明显变化(图 1(d)); 变形量较小时主要是位错亚结构的形成和发展过程, 晶粒形状基本无变化。当变形量增加到 60%时, 几乎所有晶粒沿轧制方向变形拉长(图 1(e))。当变形量达到 80%时, 所有晶粒沿轧制方向变形拉长, 拉长方向与轧制方向平行, 晶粒宽度约为 $250\ \mu\text{m}$, 能观察到晶粒的破碎和纤维化, 这是冷加工变形后位错等缺陷运动的结果(图 1(f))。



(a). 铸态(Cast state); (b). 冷轧 10% (Cold-rolling 10%); (c). 冷轧 20% (Cold-rolling 20%);

(d). 冷轧 40% (Cold-rolling 40%); (e). 冷轧 60% (Cold-rolling 60%); (f). 冷轧 80% (Cold-rolling 80%)

图 1 纯铂铸态及单向冷轧态金相照片 Fig.1 The metallograph of pure Pt in cast and unidirectional cold-rolling states

2.1.2 微观取向

图 2 为纯铂铸态及不同冷轧变形量下的 X 射线衍射图谱，各晶面衍射峰的峰强随轧制变形量的增加而变化。

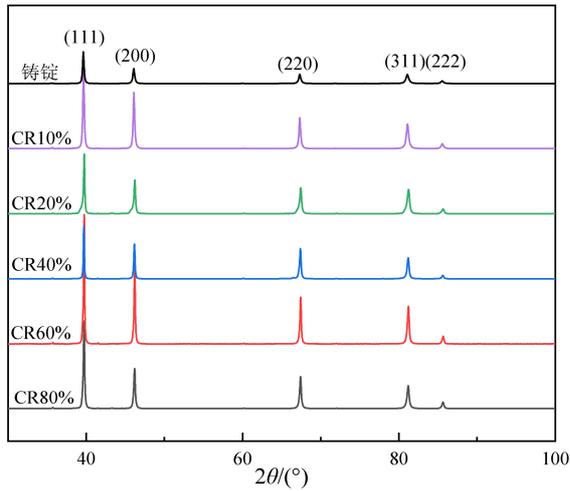


图 2 纯铂铸态及不同冷轧态的 X 射线衍射图谱

Fig.2 XRD patterns of pure Pt in cast and various cold-rolling states

为了更清楚地反应纯铂择优取向随冷轧变形量的变化，通过择优取向度来量化 XRD 图谱所反映的数据。择优取向度由 Lotgering 因子^[9-10] $L(hkl)$ 来表示：

$$L(hkl) = \frac{p(hkl) - p^0(hkl)}{1 - p^0(hkl)} \quad (1)$$

$$p(hkl) = I(hkl) / \sum_j I_j \quad (2)$$

$$p^0(hkl) = I^0(hkl) / \sum_j I_j^0 \quad (3)$$

$I(hkl)$ 和 $I^0(hkl)$ 分别是轧制态衍射强度与标准卡任意衍射峰强度(相对强度)；若 $L(hkl)=0$ ，则(hkl)晶面无择优取向；若 $L(hkl)>0$ ，则(hkl)晶面有择优取向，并且 L 值越大取向度越高；若 $L(hkl)<0$ ，则(hkl)晶面出现的概率减小。

表 1 为铂标准 PDF 卡以及实验得到的纯铂铸态及不同冷轧态各晶面的 XRD 衍射峰相对强度数据。

由表 1 数据，根据公式(1)~(3)计算各晶面不同变形量下的择优取向度因子 $L(hkl)$ ，最终得到纯铂轧面各晶面择优取向度因子 $L(hkl)$ 随变形量增加的变化趋势图，如图 3 所示。

表 1 纯铂铸态及不同冷轧态 X 射线衍射峰相对强度

Tab.1 Relative peak strength of XRD diffraction peaks of pure Pt in cast and various cold-rolling states

晶面	PDF#04 -0802	衍射峰相对强度/%					
		铸态	CR 10%	CR 20%	CR 40%	CR 60%	CR 80%
(111)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(200)	53.0	46.0	64.9	56.3	66.0	62.7	46.1
(220)	31.0	29.0	35.4	42.9	57.2	35.9	26.2
(311)	33.0	27.6	27.9	40.1	39.2	28.8	7.3
(222)	12.0	8.1	5.5	7.9	6.2	5.9	11.6

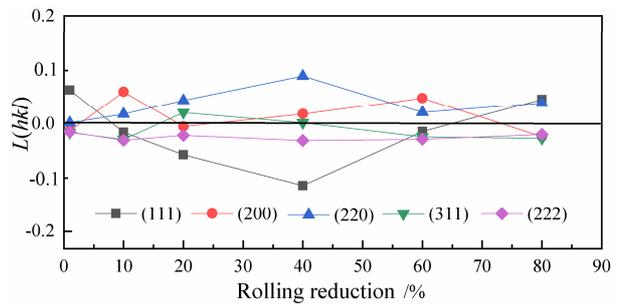


图 3 铸态与不同冷轧态纯铂各晶面取向度因子 $L(hkl)$

Fig.3 The orientation factor $L(hkl)$ of the lattice planes in cast and various cold rolling states of pure Pt

由图 3 可见，随轧制变形量增加，(220)晶面取向度因子一直大于 0，始终存在择优取向；(111)晶面取向度因子随轧制变形量增加先减小后增大，在铸态和轧制变形量为 80%时大于 0，呈择优取向，(222)晶面取向度因子一直小于 0，晶面出现概率小；(311)晶面在轧制变形量为 20%时取向度因子大于 0，呈现择优取向，轧制变形量大于 20%时，随变形量的增加取向度因子逐渐减小，由开始的存在择优取向变为无择优取向再到出现概率小；(200)晶面在轧制变形量大于 20%时随变形量增加取向度因子增大，出现择优取向，在变形量为 80%时取向度因子又减至小于 0，出现概率变小。(111)和(222)为平行晶面，低指数的晶面面间距大，晶面上的原子密度大，衍射作用强。相反，高指数的晶面面间距小，晶面上的原子密度小，衍射作用弱。从而造成(111)和(222)的衍射强度差异。

2.1.3 显微硬度

图 4 为纯铂不同轧制态轧面试样的显微硬度。图 4 中显微硬度随着轧制变形量增加而增加，与文献[11]中给出的铂的加工硬化曲线趋势一致。轧制变形后纯铂显微硬度的升高是晶粒发生滑移、破碎和纤维化导致位错密度增大和晶粒细化造成的。

2.2 退火热处理

2.2.1 微观形貌

虽然铂在冷轧过程中逐渐获得了加工强化，存储了一定的应变能。但是从其显微结构来看，呈现拉长的晶粒结构，需要通过后续退火处理获得均匀细小的等轴晶。图 5 为变形量为 80% 的纯铂在不同温度下退火获得的显微结构。

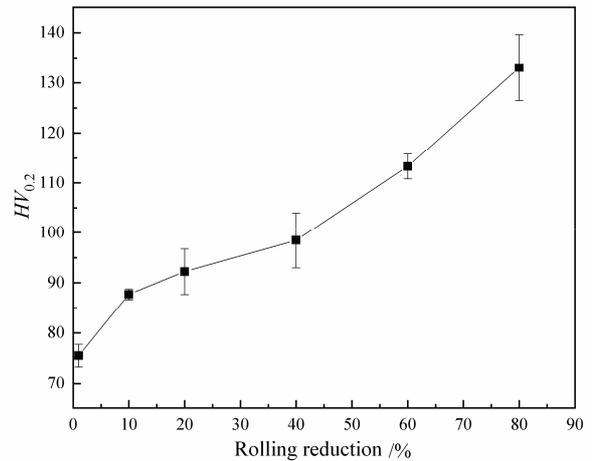
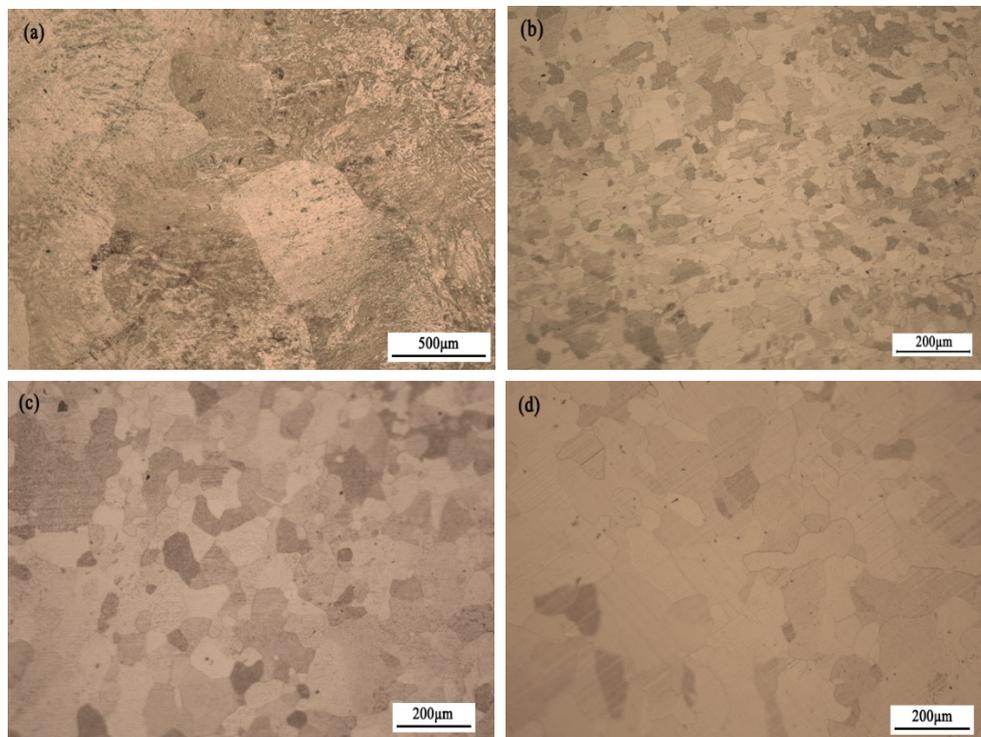


图 4 纯铂铸态与不同冷轧态显微硬度

Fig.4 Microhardness of pure Pt in cast and various cold-rolling states



(a). 350°C; (b). 450°C; (c). 550°C; (d). 650°C

图 5 80%冷轧纯铂在不同温度退火 1 h 的金相照片

Fig.5 The metallograph of pure Pt with 80% cold-rolling after annealed at various temperatures for 1 hour

由图 5(a)可见，350°C退火后，冷轧形变结构及原始大尺寸晶粒仍存在，未涉及大角度晶界迁移，未发生再结晶，处于回复状态；此时主要是点缺陷的消除、位错的对消和重新排列过程。450°C退火后发生了再结晶，再结晶晶粒细小均匀，平均晶粒尺寸约为 41 μm (图 5(b))。550°C退火后，再结晶晶粒进一步长大，以减少总的界面能，晶粒平均尺寸增大至约 87 μm (图 5(c))。650°C退火后，新晶粒平均

尺寸增大至约 107 μm ，观察到有极少的孪晶产生(图 5(d))。综合图 5 可知，随退火温度的升高，纯铂发生了晶粒回复、再结晶和再结晶晶粒长大 3 个过程。

2.2.2 微观取向

根据 80%冷轧纯铂不同退火态的 XRD 图谱(图 6)，根据不同晶面的衍射峰相对峰强度数据(表 2)，得到了各晶面取向度因子，如图 7 所示。

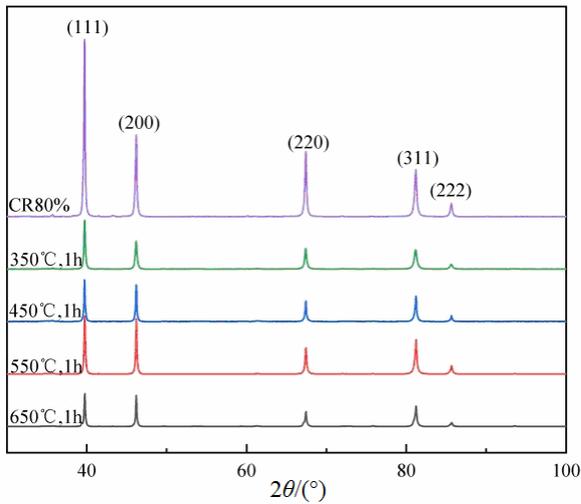


图 6 80%冷轧纯铂不同退火态 X 射线衍射图谱

Fig.6 XRD patterns of 80% cold-rolling pure Pt in various annealing states

表 2 80%冷轧纯铂不同退火态 XRD 衍射峰相对峰强度

Tab.2 Relative peak strength of XRD diffraction peaks of 80% cold-rolling pure Pt in various annealing states

晶面	PDF#	衍射峰相对强度/%				
		CR80% 加工态	350°C 退火	450°C 退火	550°C 退火	650°C 退火
(111)	100	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(200)	53.0	46.1	57.4	88.1	95.2	94.6
(220)	31.0	26.2	41.8	48.8	44.9	45.0
(311)	33.0	7.3	38.6	60.0	58.6	61.6
(222)	12.0	11.6	9.5	14.1	14.2	11.7

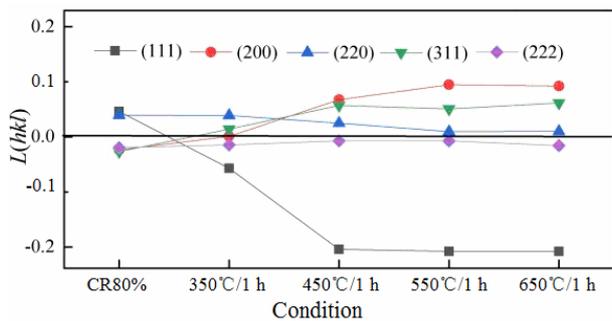


图 7 不同退火态纯铂各晶面取向度因子 $L(hkl)$

Fig.7 The orientation factor $L(hkl)$ of the lattice planes in various annealing states of pure Pt

由图 7 可见，轧面(200)、(311)晶面随退火温度升高，呈择优取向，并且随温度升高取向度因子先升高后趋于稳定；(220)晶面随退火温度的升高，取向度因子逐渐降低，但总是大于 0，一直存在择优取向；(111)晶面取向度因子随退火温度的升高而降低，出现概率较小；(222)晶面取向度因子总是小于 0，出现概率小。

总体来说，纯铂退火发生再结晶后各晶面择优取向度因子随退火温度的升高逐渐趋于稳定。随退火再结晶进行，退火温度的升高，纯铂由 80%冷轧态(111)、(220)晶面择优取向过渡为退火态(200)、(311)、(220)晶面择优取向。常规面心立方系金属冷轧板材的再结晶组织通常为{100}系组织。本研究中亦发现纯铂冷轧及退火后获得的组织中(200)面取向度因子值最大，符合常规面心立方系金属冷轧及退火后的组织变形规律。

2.2.3 显微硬度

图 8 为变形量为 80%冷轧纯铂不同退火态的显微硬度。由图 8 可见，随退火温度升高，显微硬度降低。350°C 退火时，冷轧态纯铂处于回复阶段，由于铂具有高的层错能^[12]，此过程有一定程度的位错对消和重新排列，显微硬度略有下降。退火温度为 450°C，冷轧态纯铂发生再结晶，显微硬度降低至 50%左右。随退火温度升高，显微硬度持续降低。显微硬度的降低与再结晶后晶体内位错等缺陷减少，残余应力的释放相关。本文的结果与文献[13]中给出的退火态纯铂的显微硬度为 40 左右相吻合。

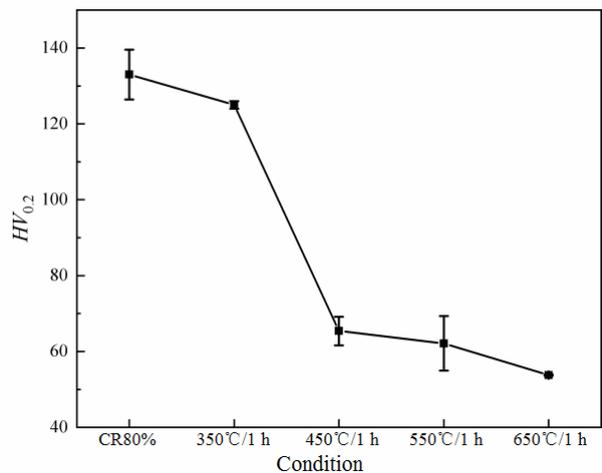


图 8 纯铂不同退火态显微硬度

Fig.8 Microhardness of pure Pt in various annealing states

3 结论

1) 纯铂单向冷轧变形时随变形量的增加晶粒沿轧制方向拉长, 冷轧变形量大于 60%时, 沿轧制方向的拉长较显著; 随着轧制变形量增加, 显微硬度逐渐升高。

2) 80%单向冷轧态的纯铂在 450℃退火 1 h 后发生再结晶, 且晶粒较为细小均匀; 随退火温度升高, 再结晶晶粒尺寸逐渐增大, 显微硬度逐渐降低。

3) 80%单向冷轧态纯铂退火发生再结晶时, 随退火温度的升高, 纯铂各晶面择优取向逐渐趋于稳定, 由冷轧态(111)、(220)晶面择优取向过渡为(200)、(311)、(220)晶面择优取向。

参考文献:

- [1] 何金江, 陈明, 朱晓光, 等. 高纯贵金属靶材在半导体制造中的应用与制备技术[J]. 贵金属, 2013, 34(S1): 79-83.
HE J J, CHEN M, ZHU X G, et al. Application and fabrication method of high purity precious metal sputtering targets used in semiconductor[J]. Precious metals, 2013, 34(S1): 79-83.
- [2] 张赛, 易文杰, 袁卫华, 等. 不同磁控溅射模式的膜厚均匀性仿真计算研究[J]. 半导体制造工艺与设备, 2017(6): 10-16.
ZHANG S, YI W J, YUAN W H, et al. The simulation study of thickness uniformity of films deposited by different magnetron sputtering methods[J]. Equipment for electronic products manufacturing, 2017(6): 10-16.
- [3] 尚再艳, 江轩, 李勇军, 等. 集成电路制造用溅射靶材[J]. 稀有金属, 2005, 29(4): 475-477.
SHANG Z Y, JIANG X, LI Y J, et al. Sputtering targets used in integrated circuit[J]. Rare metal, 2005, 29(4): 475-477.
- [4] 韩强, 李慧琴, 麻永林, 等. 高纯铝靶材再结晶退火织构分析[J]. 轻合金加工技术, 2012(2): 59-62.
HAN Q, LI H Q, MA Y L, et al. Recrystallization texture analysis of annealed high purity aluminum target material[J]. Light alloy fabrication technology, 2012(2): 59-62.
- [5] 温培刚, 颜悦, 张官理, 等. 磁控溅射沉积工艺条件对薄膜厚度均匀性的影响[J]. 航空材料学报, 2007, 27(3): 66-68.
WEN P G, YAN Y, ZHANG G L, et al. Influences of the process on thickness uniformity of films deposited by magnetron sputtering[J]. Journal of aeronautical materials, 2007, 27(3): 66-68.
- [6] 杨涛, 王一晴, 阐明. Ni-5Pt 合金在冷轧过程中的结构演变及力学性能[J]. 贵金属, 2018, 39(2): 39-42.
YANG T, WANG Y Q, WEN M. Microstructure evolution and mechanical properties of Ni-5Pt alloy during cold rolling[J]. Precious metals, 2018, 39(2): 39-42.
- [7] 扬兴无, 李小甫. 国外铂材料强化技术[J]. 世界有色金属, 2003(4): 71-73.
YANG X W, LI X F. Strengthening technology of platinum materials abroad[J]. World nonferrous metals, 2003(4): 71-73.
- [8] 宁远涛, 杨正芬, 文飞. 铂[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.
NING Y T, YANG Z F, WEN F. Platinum[M]. Beijing, Metallurgical Industry Press, 2010.
- [9] BOLTAX A. Precipitation processes in copper-rich copper-iron alloys[J]. Trans Met Soc AIME, 1960, 218: 812-821.
- [10] 陈翼. 冷变形及热处理对 Cu-12%Fe 合金组织与性能的影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
CHEN Y. Effect of cold drawing and heat treatments on microstructure and properties of Cu-12% Fe alloy[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010.
- [11] DARLING A S. The elastic and plastic properties of the platinum metals[J]. Platinum metals review, 1966, 10(1): 14-19.
- [12] 张建民, 吴喜军, 黄育红, 等. Fcc 金属层错能的 EAM 法计算[J]. 物理学报, 2006, 55(1): 393-397.
ZHANG J M, WU X J, HUANG Y H, et al. Energy calculation of the stacking fault in fcc metals by embedded-atom method [J]. Acta physica sinica, 2006, 55(1): 393-397.
- [13] SAVITSKII E M, PRINCE A. Handbook of precious metals[M]. New York: Hemisphere Publishing Corp, 1989.