

# 氢化钛高温分解制高纯 WTi 合金

杨益航<sup>1</sup>, 李剑波<sup>2</sup>, 刘文迪<sup>2</sup>, 张厚安<sup>1</sup>

(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:** 本研究分析了 TiH<sub>2</sub> 高温分解氢的特性, 将其应用于高纯 WTi 合金靶材的热压成型制备中。讨论了热压过程工艺对烧结样品纯度及原料配比对烧结坯微观组织的影响, 采用金相显微镜、扫描电子显微镜 (SEM)、碳硫分析、氧氮氢分析仪、辉光放电质谱法 (GDMS) 等观察 WTi10 样品的微观形貌及检测杂质含量。结果表明, 随着 TiH<sub>2</sub> 在 Ti 成分中占比的提高, 烧结出的 WTi 合金的气体杂质含量减少, 烧结 WTi10 合金的微观组织更趋均匀, W 元素无扩散至 Ti 基体内形成纤维状富钨相倾向逐渐减弱。研制出纯度 99.9993% 的超高纯 WTi10 靶材制品。

**关键词:** 氢化钛; 高温分解; 高纯; WTi 合金

中图分类号: TF841.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)06-2258-05

WTi 合金因具有低电阻系数、良好的热稳定性和抗氧化性能, 已被广泛应用于半导体器件的扩散阻挡层, 主要用于 Al、Cu 和 Ag 的布线技术<sup>[1]</sup>。由于 Al、Cu、Ag 会向介质层 Si 或 SiO<sub>2</sub> 中扩散形成高阻的金属硅化物, 使连线中的电流密度大幅下降, 导致整个布线系统的电学性能完全失效。因此, 在布线与 Si 或 SiO<sub>2</sub> 之间需要增加一层扩散阻挡层, 研究表明 Ti 占 10%~30% (质量分数) 的 WTi 合金阻挡层已被成功应用于 Al、Cu 和 Ag 布线技术中<sup>[2-4]</sup>。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), 而 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结力<sup>[5]</sup>。

WTi 合金作为一种溅射靶材, 高纯度是其一重要需求指标<sup>[6,7]</sup>: 当其中碱金属、重金属以及气体元素等含量较高时, 易引起电迁移、电泄漏等缺陷, 造成器件失效。当前中国半导体行业用靶材仍大量从国外进口, 研究靶材制备工艺及性能关系, 制备出高密度、高纯度、组织均匀的 WTi 合金靶材, 仍然具有十分重要的意义。本研究组已开展相关高温高压制备研究, 真空热压工艺下温度 1400 °C、保压保温时间 1 h、加压压力 25 MPa 可制备出理论致密度且微观组织比较均匀的 WTi10 合金<sup>[8]</sup>。

美国 1955 年发明了一种钛粉的经典制取方法<sup>[9,10]</sup>, 其利用海绵钛在一定的温度及氢气压力下进行吸氢的

原理, 海绵钛吸氢后会发氢脆现象, 容易被球磨机机械力粉碎, 得到含有吸氢后的氢化钛粉。将氢化钛粉在一定的温度条件下装入真空炉内, 伴随温度升至 650~750 °C 时氢化钛粉开始大量放氢气, 从而得到不含氢的纯钛粉。由此选取氢化钛粉末或氢化钛与纯钛的混合粉末为 WTi 合金中的 Ti 原料, WTi 合金在 700 °C 热压烧结过程中保温一段时间, 氢化钛受热分解出的 H 正好可作为钨合金制备中脱氧除杂的媒介, 制备高纯度的钨钛合金靶材。本研究基于氢化钛的高温分解来研制超高纯度的 WTi 合金, 研究其对烧结 WTi 合金纯度及微观组织的影响, 从而制取超高纯度的钨钛合金靶材。

## 1 实验

为制取超高纯度 (≥99.999%) 的钨钛合金靶材, 高纯原材料的选取是关键。W 原料选择厦门钨业钨钼制品事业部提供的纯度 ≥99.9999% 的高纯钨粉<sup>[11]</sup>, 此超高纯钨粉由提纯 APT 煅烧获得 WO<sub>3</sub>, 再通过氢气还原而制得。对于纯度 99.999% WTi10 合金的制备, 依据 W 纯度理论计算另一组元 Ti 的最低纯度要求为 99.9909%, 而目前主流电解法生产的高纯海绵钛粉纯度为 99.95%<sup>[12]</sup>, 最优的 0<sub>A</sub> 级海绵钛纯度也仅 99.98%, 如直接使用已有纯钛粉来制备钨钛合金靶材还无法满足成品的高纯需求。选取 3 种原材料及配比如表 1 所示。

收稿日期: 2020-06-15

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0305603); 福建省中青年教育科研项目(JAT200405)

作者简介: 杨益航, 男, 1982 年生, 博士后, 讲师, 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

取称量后的粉末，放入混合了一定比例钨球的 V 型混料机进行均匀混料；物料以钛箔包裹后置于石墨模具，在真空热压炉内开展高温高压烧结试验，烧结工艺选取 1400 °C/1 h+25 MPa，其中在 700 °C 时开展保温 1.5~3.5 h 试验。图 1 为原始粉末混合后的 SEM 照片。在背散射模式下可见其中亮色为 W 颗粒，暗色为 Ti 及 TiH<sub>2</sub> 粉，图中 2 种颗粒尺寸较均匀，与表 1 所示粒度指标匹配。

采用碳硫分析仪 (LECO CS-200, USA)、氧氮氢分析仪 (ELTRAONH-2000, Germany) 检测样品中 C、S、O、N、H 含量；辉光放电质谱法 (EAG analyst technique, GDMS) 分析不同烧结后钨合金中的各类杂质含量；采用扫描电子显微镜 (FE-SEM, Zeiss, ULTRA 55, Germany) 观察钨合金的显微形貌特征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 成型工艺对纯度的影响

在 WTi<sub>10</sub> 的热压烧结成型过程中，分析烧结升温阶段在 700 °C 时保温 1.5~3.5 h 对烧结材料纯度的影响，其中 TiH<sub>2</sub> 在 Ti 成分中占比包含 39% 及 100% 2 种。使用碳硫、氧氮氢分析仪检测结果如表 2 所示，可见钨合金中气体杂质元素的含量随着保温时间的延长而

表 1 热压烧结用原始粉末参数

Table 1 Parameters of raw materials for hot pressing sintering

Material	Mass ratio/%	Purity/%	Size/μm
W	90.09	>99.9999	2~3
Ti	6.05	>99.95	45
TiH <sub>2</sub>	3.86	>99.95	45

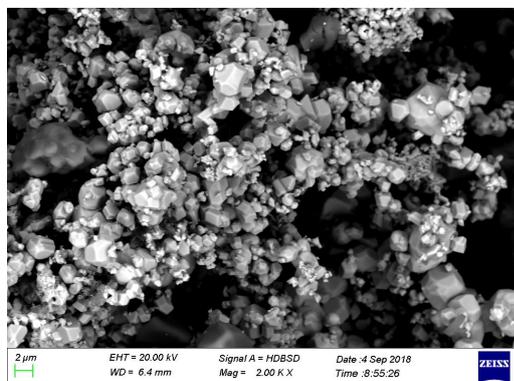


图 1 W-Ti 混合粉末形貌

Fig.1 SEM morphology of W-Ti mixed powder

表 2 700 °C 热压烧结保温不同时间的坯料杂质的含量

Table 2 Concentration of the impurity sintered by the hot pressing at 700 °C for different holding time (μg g<sup>-1</sup>)

Holding time/h	TiH <sub>2</sub> -Ti%	C	S	O	N	H
1.5	39	42	2	690	90	7
	100	42	2	555	75	7
2.5	39	41	2	637	88	6
	100	42	2	510	68	5
3.5	39	45	-	600	29	5
	100	25	-	498	28	5

逐渐减少，TiH<sub>2</sub> 在 Ti 成分中占比 100% 相比 39% 拥有更佳的除杂效果。当 Ti 原料来源均为 TiH<sub>2</sub> 时，在 700 °C 时保温时间 3.5 h 后，其中 O 含量减小至 500 μg/g 以下，此值达到美国 Honeywell 等国际标杆企业钨合金靶材纯度的控制目标。

### 2.2 原料配比对微观组织影响

在高纯 WTi<sub>10</sub> 靶材的制备中，其除了高纯度还有良好微观组织 (相分布) 的需求<sup>[13,14]</sup>。在 WTi 合金原材料的混粉阶段，选取 4 种 TiH<sub>2</sub> 在 Ti 原料中配比，如表 3 所示，分析不同成分配比烧结合金微观组织的影响。

图 2 为配制不同 TiH<sub>2</sub> 占比的预混粉未经热压烧结坯料的微观组织。可见，随着 TiH<sub>2</sub> 占比的增大，坯料中 Ti 颗粒的分布更均匀且尺寸更小。

图 3 为配制不同 TiH<sub>2</sub> 占比的预混粉未经热压烧结后的 SEM 背散射电子照片。可见，此 4 种配比烧结后样品主要为 3 种相组成<sup>[8]</sup>：颗粒状的亮色区域为原始钨颗粒，钨颗粒间的灰色区域为固溶而得的新相富钨 β (W, Ti) 相，而暗色区域为原始 Ti 颗粒中溶入了 W 原子而得到的新相富钛 β<sub>1</sub> (W, Ti) 相。当 TiH<sub>2</sub> 占比为 39% 时，暗相的富钛 β<sub>1</sub> (W, Ti) 相中存在明显的纤维状富钨相，如图 3a 所示，此为由 W 扩散至 Ti 基体而形成；但随着 TiH<sub>2</sub> 在 Ti 中占比的提高，纤维状高钨相

表 3 热压用钨合金粉末的配比

Table 3 Raw material ratios of mixed powders by hot pressing (ω/%)

Material	TiH <sub>2</sub> -39%	TiH <sub>2</sub> -58%	TiH <sub>2</sub> -78%	TiH <sub>2</sub> -90%
W	90.09	90.09	90.09	90.09
Ti	6.05	4.16	2.18	0.99
TiH <sub>2</sub>	3.86	5.75	7.73	8.92

逐渐减弱,当  $TiH_2$  占比为 90% 时,几乎看不到纤维状富钨相,如图 3d 所示。可见,随着  $TiH_2$  在 Ti 中占比的提高,合金的主体相组成基本不受影响。

### 2.3 靶材坯料的制备

取纯度 99.9999%、粒度 2~3  $\mu m$ 、质量占比 90.09% 超高纯 W 粉及纯度 99.98%、粒度 43  $\mu m$ 、质量占比

9.91% 的  $TiH_2$  粉为原料,以 1400  $^{\circ}C/1 h+25 MPa$  真空热压工艺制备高纯 WTi10 合金靶材,其中于 700  $^{\circ}C$  保温 3.5 h,此成品的最大直径为 450 mm。由辉光放电质谱法 (GDMS) 检测其中的杂质含量,结果如表 4 所示,合金纯度达 99.9993%,达到了材料的总体超高纯目标。

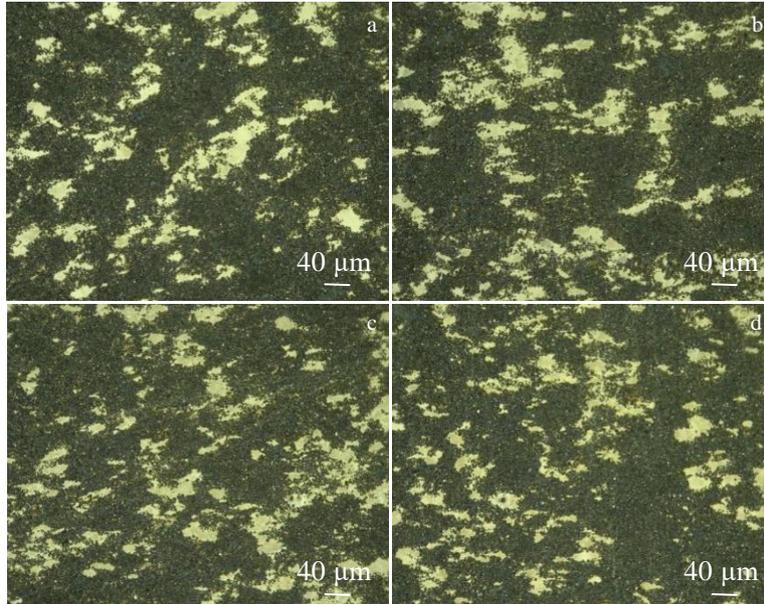


图 2 不同  $TiH_2$  配比的预混粉末经热压烧结的微观组织

Fig.2 OM images of the specimens by hot pressing with different proportions of  $TiH_2$ : (a) 39%, (b) 58%, (c) 78%, and (d) 90%

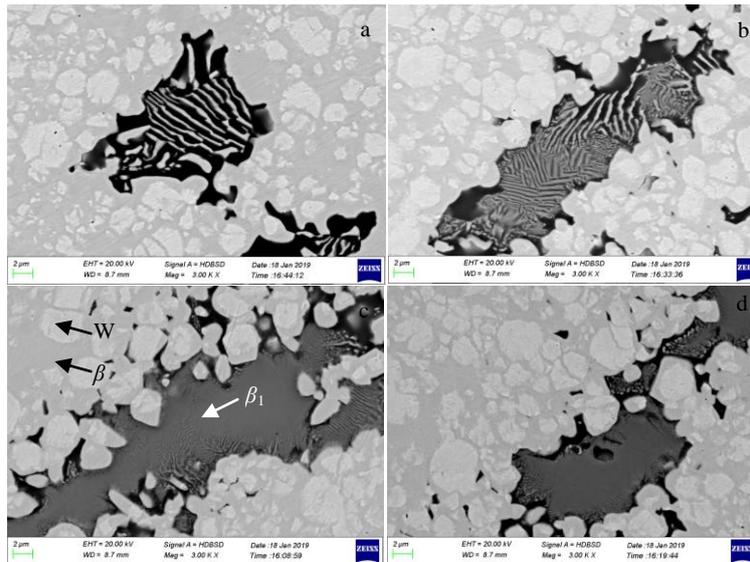


图 3 不同  $TiH_2$  配比的预混粉末经热压烧结后的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of the specimens sintered by hot pressing with different proportions of  $TiH_2$ : (a) 39%, (b) 58%, (c) 78%, and (d) 90%

表4 GDMS 检测 WTi10 杂质含量结果

Table 4 Purity element concentration of WTi10 alloy by GDMS analysis

Element	Concentration/ $\mu\text{g g}^{-1}$						
Li	<0.01	Co	0.008	Cd	< 0.05	Tm	< 0.001
Be	<0.001	Ni	0.22	In	< 0.05	Yb	< 0.005
B	<0.005	Cu	0.14	Sn	0.02	Lu	< 0.001
F	<0.05	Zn	0.05	Sb	< 0.01	Hf	< 0.005
Na	0.02	Ga	<0.01	Te	< 0.005	Ta	< 1
Mg	0.39	Ge	<0.01	I	< 0.001	W	Matrix
Al	0.09	As	0.02	Cs	< 0.005	Re	< 0.05
Si	1.1	Se	<0.01	Ba	0.07	Os	< 0.005
P	0.17	Br	<0.005	La	< 0.001	Ir	< 0.001
S	0.12	Rb	<0.1	Ce	< 0.001	Pt	< 0.01
Cl	1.3	Sr	$\leq 9.2$	Pr	< 0.001	Au	< 0.05
K	0.66	Y	<5	Nd	< 0.001	Hg	< 0.1
Ca	0.03	Zr	<0.1	Sm	< 0.001	Tl	< 0.01
Sc	<0.01	Nb	<0.01	Eu	< 0.001	Pb	0.03
Ti	Matrix	Mo	0.22	Gd	< 0.001	Bi	< 0.001
V	0.002	Ru	<0.005	Tb	< 0.001	Th	< 0.0001
Cr	0.28	Rh	<0.01	Dy	< 0.001	U	< 0.0001
Mn	0.06	Pd	<0.01	Ho	< 0.001		
Fe	1.9	Ag	< 0.01	Er	< 0.001		

### 3 结 论

1) WTi10 合金在热压烧结过程中, 当  $\text{TiH}_2$  在 Ti 中占比达 100%, 于 700 °C 保温 3.5 h 后获取的坯料中气体杂质元素含量最低, 其中 O 含量小于 500  $\mu\text{g/g}$ , 制出 WTi10 合金的纯度达 99.9993%。

2) 随着  $\text{TiH}_2$  在 Ti 中占比的增大, 热压烧结 WTi10 合金的微观组织更趋均匀, Ti 颗粒的分布更均匀且尺寸更小。

3) 热压烧结 WTi 合金的主体相组成不受  $\text{TiH}_2$  占比影响, 但当  $\text{TiH}_2$  占比降低时, W 元素更倾向扩散至 Ti 基体内形成纤维状的富钨相, 但随  $\text{TiH}_2$  占比的提高, 富钨  $\beta_1$  相内的纤维状富钨相逐渐减弱。

#### 参考文献 References

- [1] Berger S. *Materials Science and Engineering A*[J], 2000, 288(2): 164

- [2] Dirks A G, Wolters R A M, Nellissen A J M. *Thin Solid Films*[J], 1990, 194(1): 201
- [3] Ziani A, Kunkel B. *EP Patent*, 20080101540[P]. 2008
- [4] Zhao Qingshen. *Rare Metals and Cemented Carbides*[J], 2003, 31(4): 56
- [5] Zhang Junmin(张俊敏), Wen Ming(闻明), Tan Zhilong(谭志龙) et al. *Journal of Functional Materials(功能材料)*[J], 2016, 47: 125
- [6] 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
- [7] 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
- [8] Yang Yihang(杨益航), Wang Qidong(王启东), Li Baoqiang(李

- 保强) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(2): 664
- [9] Hou Dexiang(侯德祥). *Non-Ferrous Mining and Metallurgy*(有色矿冶)[J], 1997(2): 31
- [10] Wu Yinjiang(吴引江), Liang Yongren(梁永仁). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2011, 30(6): 44
- [11] Zheng Ailong(郑艾龙), Wu Chuanlu(吴传露), Yang Yihang(杨益航) *et al. China Tungsten Industry*(中国钨业)[J], 2019, 34(6): 61
- [12] Weng Qigang(翁启钢), Zhou Zhihui(周志辉), Lin Hongbo(林洪波) *et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2010(1): 74
- [13] Wickersham C E. *PCT/US*, wo/1992/002678[P]. 1992
- [14] Wickersham C E, Poole J E, Mueller J J. *Journal of Vacuum Science and Technology A*[J], 1992, 10(4): 1713

## Preparation of High Purity WTi Alloy by Decomposition of TiH<sub>2</sub> at High Temperature

Yang Yihang<sup>1</sup>, Li Jianbo<sup>2</sup>, Liu Wendi<sup>2</sup>, Zhang Houan<sup>1</sup>

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

Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China)

(2. Department of R & D, Xiamen Honglu Tungsten Molybdenum Industry Co., Ltd, Xiamen 361021, China)

**Abstract:** The decomposition of TiH<sub>2</sub> at high temperature was studied, and it was applied in the manufacture of high purity WTi alloy. The effect of hot pressing sintering process on the purity of WTi10 specimen was investigated. The effects of the different raw material ratios on the microstructure of WTi10 were also investigated. The microstructure and impurities of the WTi10 specimens were analyzed by OM, SEM, CS analyzer, ONH analyzer and glow discharge mass spectrometry (GDMS). The results indicate that with the increase of the ratio of TiH<sub>2</sub> to Ti, the gas elements impurity content of the WTi alloy is reduced, the microstructure of WTi alloy tends to be more uniform, and the tendency of the diffusion of W to Ti matrix is weakened. The purity of WTi10 products is up to 99.9993%.

**Key words:** TiH<sub>2</sub>; decomposition at high temperature; high purity; WTi alloy

---

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