

钇对银基合金靶材坯料微观组织及性能的影响

张德胜, 张 勤, 于云鹤, 杨洪英
(东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 采用光学显微镜、SEM、EDS、硬度测试、电阻率测试和耐硫化测试等方法,研究了Y的不同添加量对银基合金靶材坯料显微组织和性能的影响. 结果表明:Y添加量较少时,Y主要以固溶体的形式存在,可以起到细化晶粒的作用,而Y添加量过多时,会有第二相析出. 当Y添加量为0.1%时材料综合性能最好,此时银基合金靶材坯料的硬度值较高,电阻率较低,耐硫化性能最佳.
关 键 词: 银基合金; 钇; 微观组织; 显微硬度; 电阻率; 耐硫化性
中图分类号: TF 125.23 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2018)06-0813-05

Effects of Y on Microstructure and Properties of Ag-based Alloy Targets

ZHANG De-sheng, ZHANG Qin, YU Yun-he, YANG Hong-ying
(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: YANG Hong-ying, yanghy@smm.neu.edu.cn)

Abstract: The influence of different addition amounts of element Y on the microstructure and properties of Ag-based alloy targets was studied by using optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM), energy diffraction spectrum (EDS), hardness tests, electrical conductivity tests and sulfidation resistance tests. The results indicated that when Y content added to the Ag-based alloy target is small, Y mainly exists in form of solid solution and plays an important role in grain refinement. However, adding excess Y leads to the precipitation of the second phase. The Ag-based alloy targets with 0.1wt% Y addition demonstrates the superior properties: higher hardness, lower electrical conductivity and the most optimal sulfidation resistance.
Key words: Ag-based alloy target; yttrium; microstructure; microhardness; electrical conductivity; sulfidation resistance

利用磁控溅射技术,将纯银或银合金镀覆到基体上制得的银基薄膜具有优异的性能,例如反射率和透射比高、导热性能好、消光系数低、电阻率小,以及具有优异的表面平滑作用等. 因此,被广泛应用于光学记录介质的反射膜^[1]、半透射反射膜、热扩散薄膜,平板显示器的反射电极薄膜^[2],电磁波屏蔽薄膜^[3]等.

银基薄膜在高温、高湿环境下或在空气中长时间暴露时,表面容易被氧化. 此外,薄膜容易出现银晶粒生长或银原子凝聚等现象,引起导电性和反射率下降,与底板的密合性劣化等^[4-5]. 因此,研究人员都力求在维持银本身高反射率、低电阻率同时,通过添加一些合金化元素来改善其耐候性^[6]. 银基薄膜质量直接取决于真空磁控溅射靶材的微观组织和性能. 目前,银基合金靶材普遍存在晶粒大小不均匀、纯度不高、利用率过低等问题^[7-9]. 稀土元素Y对有色金属材料是有益的合金元素,Y可改善银合金抗硫化、抗变色性能、提高热稳定性,同时能够细化晶粒^[10],因而Y常被作为合金化元素广泛应用于有色金属材料中. 本

文以高品质银基合金溅射靶材为研究对象,通过研究在银铜合金基础上添加不同量的元素 Y 对银基合金靶材显微组织和性能影响,从而达到维持银基合金薄膜原有优良性能的同时提高薄膜的抗硫化 and 抗变色性能的目的. 这对改善我国靶材产业研发相对滞后,提高银基合金靶材附加值,带动上下游企业发展,降低我国微电子行业的生产成本具有重要意义.

1 试验材料与方法

在银铜(铜质量分数 1.5%)合金的基础上制备了 $\text{Ag}-1.5\text{Cu}-x\text{Y}(x=0,0.1,0.5,1)$ 合金,考察不同添加量元素 Y 对银基合金靶材微观组织和性能的影响. 配制合金的原料选用纯度为 99.999% 的银片、铜片、钎粉. 按配比用 10^{-5} 精准天平准确称取各合金所需金属元素的质量,使用高频感应炉进行合金熔炼. 熔炼前通入足够长时间的高纯氩气,确保排尽感应熔炼炉内空气. 先将银、铜放入石墨坩埚中,使用课题组自主设计的带氩气保护装置的高频感应炉升温至熔化,根据需要,在合适的温度加入钎元素进行合金化熔炼,熔

炼一定时间后利用光谱仪进行成分快速检测并调整成分,成分合格后将石墨坩埚降到冷却平台上,在热顶保护、永磁搅拌和定向强制冷却的条件下铸造成型,制得银基合金靶材坯料,通高纯氩气至锭坯冷却到室温. 待锭坯降至室温后,取出银基合金靶材坯料,将冒口部位切除,根据需要切割成一定尺寸和形状的银基合金靶材坯料待用.

经过打磨、抛光、腐蚀后,利用徕卡 DMRX 金相显微镜对金相组织进行观察;并采用 JXA-8530F 场发射电子探针合金样品进行 SEM 形貌观察和 EDS 能谱分析;使用 HXS-1000AK 型显微硬度计在室温条件下,加载载荷 25 g,加载时间 10 s,测试合金样品的硬度;使用 ZY9858 数字微欧计测试合金样品的电阻率;在室温条件下,将样品置于含 H_2S 气氛的密闭容器测试样品的耐硫化性.

2 结果与讨论

2.1 金相显微分析

添加不同量元素 Y 的银基合金显微组织如图 1 所示.

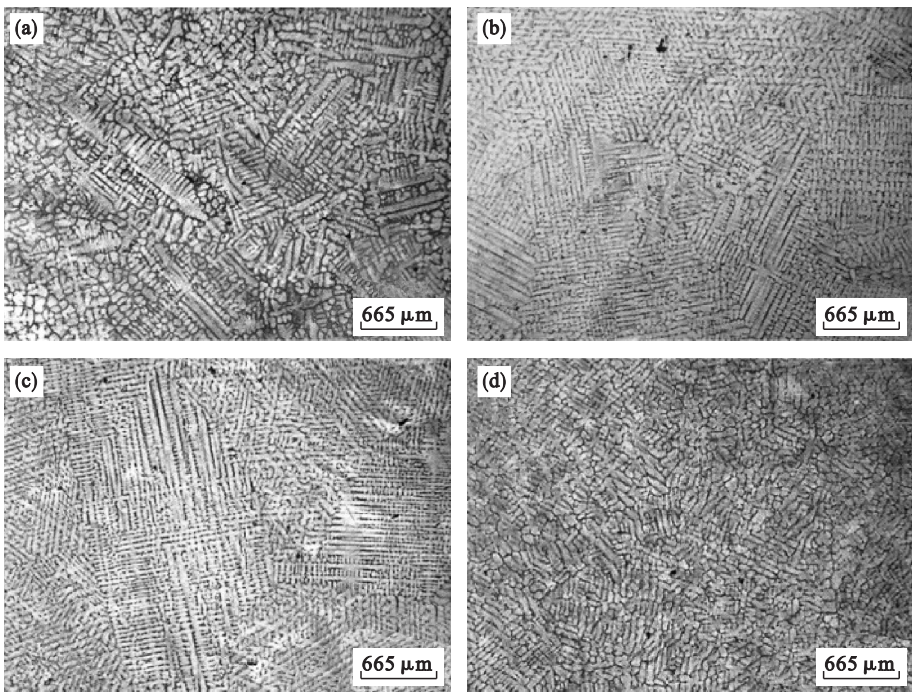


图 1 添加不同量元素 Y 的银基合金显微组织
Fig. 1 Microstructure of Ag-based alloys with different addition amounts of element Y
(a)— $w(\text{Y})=0$; (b)— $w(\text{Y})=0.1\%$; (c)— $w(\text{Y})=0.5\%$; (d)— $w(\text{Y})=1.0\%$.

可以看出,元素 Y 的添加对凝固组织产生了一定的影响. 随着元素 Y 含量的增加,银合金的晶粒细化更明显;但元素 Y 添加量超过 0.5% 时,

银基合金显微组织中出现较多黑色团聚物,黑色团聚物随着元素 Y 含量的增加而增多. 这是由于少量的元素 Y 会以固溶或化合物的形式分布于

合金中,形成新的形核质点,可以起到晶粒细化的效果. 根据银 – 钇二元合金相图知,钇在银中的溶解度在共晶温度下为 1% 左右,所以添加较多的元素 Y,随着温度降低会在晶界处析出第二相,且随着元素 Y 添加量的增加第二相数量也随之

增多.

2.2 扫描电镜分析

对合金样品晶内和晶界处作 SEM 形貌扫描及 EDS 能谱分析,结果如图 2 所示.

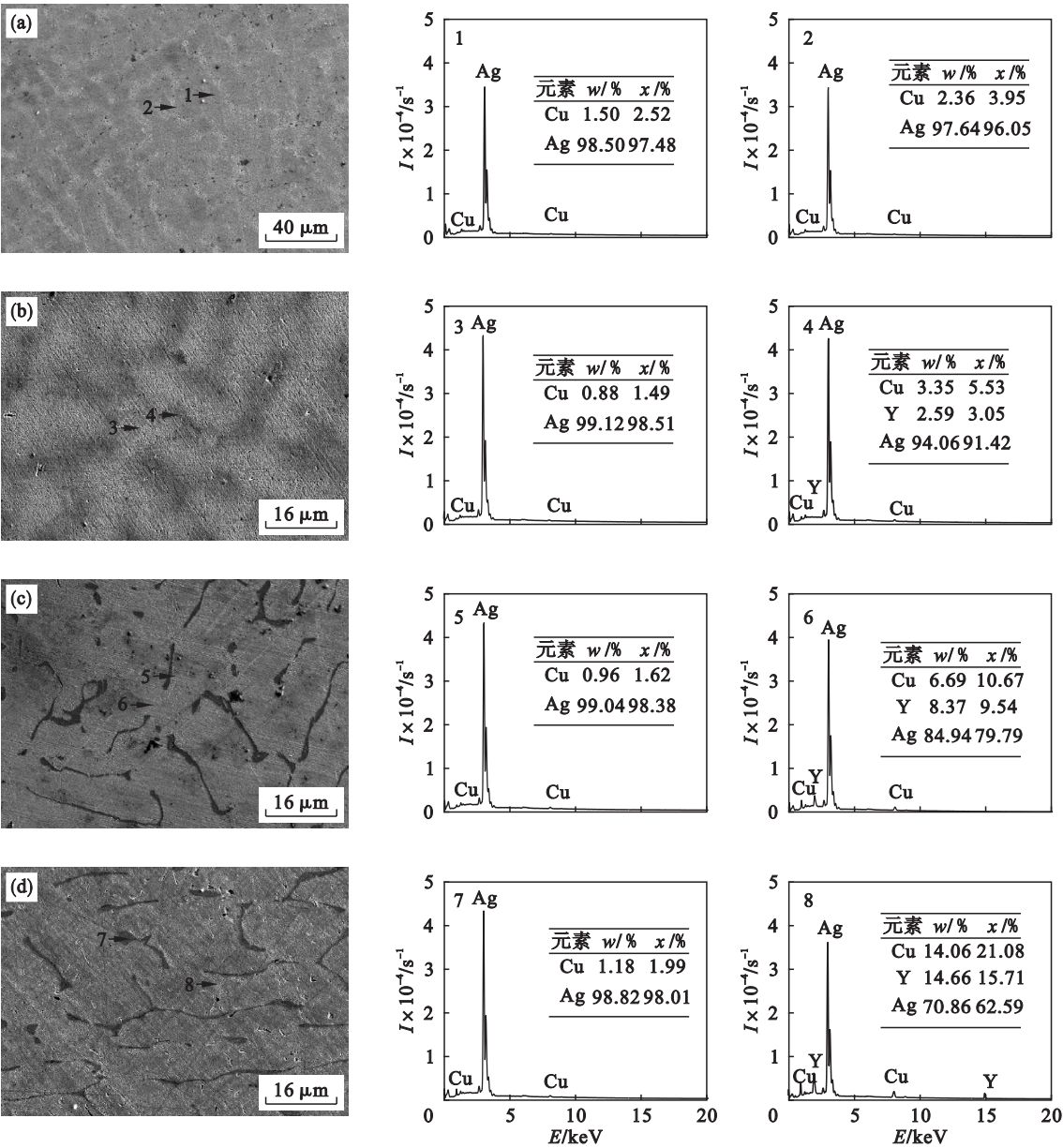


图2 添加不同量元素 Y 的银铜合金扫描电镜图及 EDS 能谱图
Fig. 2 SEM and EDS spectrum of Ag – 1.5Cu alloys with different addition amounts of element Y
(a)—w(Y) = 0; (b)—w(Y) = 0.1% ; (c)—w(Y) = 0.5% ; (d)—w(Y) = 1.0% .

从 SEM 图和 EDS 能谱分析图可以看出,随着元素 Y 添加量的增加,晶内的铜含量有所减少,晶内未检测到元素 Y. 这是由于在较低的添加量时,Y 均匀分布于凝固组织中,含量较低不易被检测出;而晶界处的 Cu 和 Y 逐渐增加. 铸态样品的 Y 集中分布在晶界上,且与 Cu 变化趋势相似,

可能是由于 Cu,Y 形成金属间化合物或析出相富集在晶界处,导致晶内 Cu 含量下降.

对一含有黑色团聚物的晶界进一步放大,可发现如图 3 所示的析出相. 该析出相由两相构成,深、浅两种颜色的相呈网状相互交错,对其进行 EDS 能谱分析如图 3 所示.

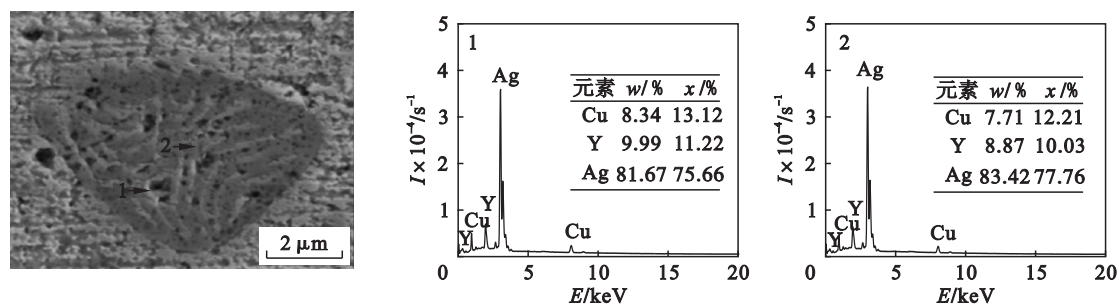


图3 析出相扫描电镜图及EDS能谱图
Fig. 3 SEM and EDS spectrum of the precipitated phase

由EDS能谱分析可知,析出相中的深浅两相均由Ag,Cu,Y三种元素组成,且深色相的Cu,Y含量都比浅色相的高.结合Cu-Y和Ag-Y的二元相图可知,Cu和Y可形成Cu₆Y,Cu₄Y,Cu₇Y₂,Cu₂Y,CuY等金属间化合物,Ag和Y可形成Ag₅₁Y₁₄,Ag₂Y,AgY等金属间化合物,因此析出相可能为Ag,Cu,Y的二元或三元化合物.

2.3 显微硬度测试

测得Ag-1.5Cu-xY(x=0,0.1,0.5,1)合金样品显微硬度值分别为48.16,55.68,70.16,69.76HV.可以看出,元素Y的添加对银基合金有较好的强化效果,当元素Y添加量高于0.5%时,硬度值有所降低.表明元素Y的添加量需控制在一定范围,才能对银基合金起到固溶强化效果.硬度值将不再继续增大.添加的少量元素Y会固溶在Ag中,细化晶粒,增大晶界面积,形成固溶强化,进而提高合金硬度,随着元素Y添加量的增加,会出现析出相,形成第二相强化;当元

素Y添加量超过一定值后,晶内的Cu大多与元素Y化合,分布于晶界处,晶内Cu固溶强化效果变弱,导致了晶界强化效果增加而晶内强化效果下降,使整体合金硬度不再增加.

2.4 电阻率测试

测得Ag-1.5Cu-xY(x=0,0.1,0.5,1)合金样品的电阻率分别为1.69×10⁻⁸,2.01×10⁻⁸,2.93×10⁻⁸,3.39×10⁻⁸Ω·m,可见随着元素Y添加量的增加,银基合金电阻率不断升高.这与Y的电阻率较高有关,还与添加较多的元素Y导致第二相析出物增多有关.合金导电性不仅取决于组成相的导电性及相对量,而且还取决于组成相的形状、大小和分布.

2.5 耐硫化性能检测

试验过程中,分别记录各银基合金样品不同时间段的耐硫化效果.样品编号、成分及不同时间段样品颜色的变化分别如表1所示.

表1 添加不同量元素Y的银基合金铸锭耐硫化试验观察结果
Table 1 Results of sulfide corrosion of Ag-1.5Cu alloys with different addition amounts of Y

样品	成分	0 h	0.5 h	1 h	2 h	4 h	6 h	8 h
1#	Ag-1.5Cu	不变色	不变色	不变色	微黄色	黄色	褐色	黑褐色
2#	Ag-1.5Cu-0.1Y	不变色	不变色	不变色	不变色	微黄色	微黄色	黄色
3#	Ag-1.5Cu-0.5Y	不变色	不变色	微黄色	浅黄色	黄色	紫褐色	紫褐色
4#	Ag-1.5Cu-1Y	不变色	不变色	微黄色	黄色	褐色	紫褐色	黑褐色

观察到3#,4#在抗硫化试验进行到1h时,表面开始变为微黄色,不添加元素Y和元素Y添加量0.1%的银铜合金无明显变化;不添加元素Y的1#在进行到2h时开始变为微黄色,Y添加量为0.1%的银铜合金在抗硫化试验进行到4h时开始变为微黄色.继续进行抗硫化试验,1#,3#,4#颜色变化较显著,2#直到8h时才较前一阶段有较显著变化.由此可以看出,Y添加量较多时,耐

硫化效果反而下降,在Y添加量为0.1%,耐硫化效果较显著.银合金的硫化腐蚀实质是电化学腐蚀过程,晶界、杂质、偏析及变形不均匀等因素都可以引起金属中产生电化学差别.少量的Y能够均匀固溶于合金内,使晶内和晶界的电极电位趋于减小,硫化反应减缓,抗硫化、抗变色能力相对增强;Y添加量较多时,银基合金晶界中会析出第二相,第二相颗粒与合金基体电极电位存在差异,

形成原电池效应,加速了银基合金的硫化腐蚀速率,从而降低了合金的抗硫化效果,添加少量的 Y 可以提高银基合金的抗硫化效果.

3 结 论

1) 添加少量元素 Y 可以对银基合金起到细化晶粒作用,但添加过多有第二相析出,元素 Y 添加量在 0.1% 左右效果较好.

2) 元素 Y 的添加可以提高银基合金硬度,添加量超过 0.5% 银基合金硬度不再提高.

3) 随着元素 Y 添加量的增加,银基合金的电阻率也随之升高,因此不宜添加过多.

4) 随着元素 Y 添加量的增加,银基合金的抗硫化性能呈先升高后降低的效果,元素 Y 添加量为 0.1% 时银基合金的耐硫化性最佳.

考虑到银基合金靶材坯料需具备电阻率低、耐硫化性能强、加工性能好等特点,元素 Y 添加量在 0.1% 左右较为适宜.

参考文献:

[1] Tauchi Y,Takagi K,Nakai J,et al. Ag base alloy thin film and sputtering target for forming Ag base alloy thin film;US 8178174 B2 [P]. 2012 - 05 - 15.

[2] Tauchi Y. Ag alloy film for reflective electrodes, and reflective electrode; US20140342104 A1 [P]. 2014 - 11 - 20.

[3] Takagi K, Nakai J, Tauchi Y, et al. Ag-Bi-base alloy sputtering target, and method for producing the same; US 7767041 B2 [P]. 2010 - 08 - 03.

[4] Nonaka S, Komiyama S. Silver-alloy sputtering target for conductive-film formation, and method for producing same; JPN, WO2014142028 A1 [P]. 2014 - 09 - 18.

[5] Suzuki J, Sato T, Tsubota T, et al. Reflective film, reflective film laminate, led, organic el display, and organic el illuminating device; JPN, WO2009041529 A1 [P]. 2009 - 04 - 02.

[6] 王佳夫,林清华,石路,等. 银 - 微量稀土银饰品材料的研究[J]. 矿冶工程,2004,24(1):89 - 91.
(Wang Jia-fu, Lin Qing-hua, Shi Lu, et al. A study on silver-rare earths ornamental materials [J]. *Mining and Metallurgical Engineer*, 2004, 24(1):89 - 91.)

[7] 储志强. 国内外磁控溅射靶材的现状与发展趋势[J]. 金属材料与冶金工程,2011,39(4):44 - 49.
(Chu Zhi-qiang. The present status and development trend of magnetron sputtering target at home and abroad [J]. *Metal Materials and Metallurgy Engineering*, 2011, 39 (4): 44 - 49.)

[8] Bräuer G, Szyszka B, Vergöhl M, et al. Magnetron sputtering—Milestones of 30 years [J]. *Vacuum*, 2010, 84 (12):1354 - 1359.

[9] Park L S. Cathode unit of magnetron sputter for high target utilization[J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2009, 514(1):201 - 531.

[10] 王继周,石路,王力军,等. 稀土在银饰品材料中作用的研究[J]. 稀土,2001,22(5):26 - 30.
(Wang Ji-zhou, Shi Lu, Wang Li-jun, et al. Effect of RE elements on silver ornamental materials [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2001, 22(5):26 - 30.)