粉末加工工艺对银钯合金靶材制备的影响

浩1. 谭志龙2. 闻 明2. 宁哲达2. 王爱华1. 李晨辉1* 罗 (1. 华中科技大学 材料学院, 武汉 430074; 2. 昆明贵金属研究所, 昆明 650106)

摘 要: 粉末冶金法制备的银钯合金靶材存在孔隙率较高和相对密度较低的缺点。采用不同的粉末 工艺制备了银钯合金粉末样品,使用氢氧含量分析、表面形貌分析、XRD 线形分析等方法,探究使 用各组样品经真空热压烧结制备的靶材的差异及其机理。结果表明, 球磨后的合金粉末在烧结前有 必要真空煅烧除氧;随着球磨时间和球磨转速的增加,粉末先细化后形成薄片,烧结体的相对密度 先上升后下降: 100 r/min 球磨 2 h 所得粉末制备的烧结体具有最高的相对密度,为 99.264%。 关键词: 粉末冶金; 银钯靶材; 真空煅烧; 球磨; 密度 中图分类号: TG146.3 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2022)04-0024-07

Influence of powder processing technology on the preparation of silver-palladium alloy target

LUO Hao¹, TAN Zhi-long², WEN Ming², NING Zhe-da², WANG Ai-hua¹, LI Chen-hui^{1*} (1. School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Silver-palladium alloy target prepared by powder metallurgy has disadvantages of high porosity and low relative density. Different powder processes were used to prepare silver-palladium alloy powder samples from which the targets were produced with the vacuum hot pressing technique. The differences in hydrogen and oxygen contents, surface morphology and X-ray diffraction line profile of the targets were investigated and involved mechanism was also explored. The results demonstrate that the alloy powder after ball milling needs to be calcined in vacuum to remove oxygen before sintering. With an increase of ball milling time and speed, the powder was first refined and then transformed into a thin slice, and the relative density of the sintered body first increased and then declined. The powder, obtained by ball milling for 2 h at 100 r/min, can endow the resulting target with a highest relative density of 99.264%.

Key words: powder metallurgy; silver-palladium targets; vacuum calcination; ball milling; density

银具有导电性极佳、反射率高和无毒等优势[1]。 目前,银和银合金薄膜的应用范围[1-4]包含光盘记录 层或反射层、分立器件背部金属化、集成电路先进 封装、液晶显示元件反射电极、Low-E 玻璃用镀膜 等领域。现有研究[5-10]表明在银中掺杂少量的钯元 素,是改善银薄膜耐用性普遍不佳的缺陷并维持其 良好的光学性能、导电性能和导热性能的重要思路。 银钯合金靶材性能是薄膜性能的决定性因素。

银钯合金靶材可以使用熔炼铸造配合热处理或 粉末冶金法制备[3]。粉末冶金法使用高纯度且颗粒 细小的原料粉末,用机械球磨等物理方法混合均匀, 烧结温度远低于熔点,能够得到晶粒细小、元素偏 析较不明显、没有铸造缺陷的靶材,但需要严格控 制工艺提升靶材的致密度[3]。目前从粉末工艺角度 改进靶材致密度的研究较少,粉末冶金制备高致密 度靶材的研究具有重要的应用价值。

收稿日期: 2022-04-15

基金项目:云南省科技厅科研院所技术开发研究专项(2019DC003)

第一作者:罗浩,男,硕士研究生。研究方向:光电功能材料。E-mail: lv3luohao@hust.edu.cn *通信作者:李晨辉,男,博士,教授。研究方向:光电功能材料。E-mail: lch@hust.edu.cn

本文采用粉末工艺制备银钯合金靶材中加入粉 末真空煅烧步骤以及改变球磨时间和球磨转速,使 用氢氧含量分析、表面形貌分析、XRD线形分析等 方法,探究粉末加工工艺对靶材致密度的影响及其 机理。

1 实验

1.1 实验材料

高纯度银粉(纯度>99.99%,质量分数,下同); 高纯度钯粉(纯度>99.99%);高纯度氧化铟粉(纯 度>99.99%);二氧化锆磨球,*Φ*5 mm。

1.2 实验设备

球磨实验采用南京大学仪器厂 QM-3SP4 行星 式球磨机,搭配聚四氟乙烯球磨罐。烧结实验采用 上海辰华科技公司 HG-3T-H-G-18-MIN 真空热压烧 结炉,额定温度 2000℃,最大压力 30 kN。

Panalytical 公司 X'pert Pro MPD X 射线衍射仪 (XRD), Cu Kα 放射源 (λ= 0.15418 nm), 扫描速度 2.5°/min, 2*θ*: 35°~105°。

Bruker 公司 G8 GALILEO 氮氢氧联合测定仪, 分析时间 50 s, 测量范围:氢 0.01%~3.0%;氧 0.05×10⁻⁶~5.0%;氮 0.05×10⁻⁶~3.0%。

SHIMADZU 公司 EPMA-8050G 电子探针显微 分析仪,二次电子模式,15 kV。

1.3 实验过程

1.3.1 球磨

样品组 1:使用分析天平称量高纯银粉和钯粉,得到含 Pd 2.0%的银钯混合粉末。将上述原料粉末装入 PTFE 球磨罐行星球磨,用 Φ5 mm 氧化锆磨球,球料比 5:1,转速 200 r/min,球磨时间分别为 0 (纯银粉)、0.25、0.5、1、2、3、4 和 6 h。

样品组 2:使用分析天平称量高纯银粉和钯粉, 得到含 Pd 2.0%的银钯混合粉末,将上述原料粉末 装入 PTFE 球磨罐行星球磨,用 Φ5 mm 氧化锆磨 球,球料比 5:1,球磨时间 2 h,球磨转速分别为 0 (纯银粉)、50、75、100、125、150 和 200 r/min。 1.3.2 真空煅烧和热压烧结

上述各组球磨后的粉末样品每次取出约 3.0 g, 放入真空热压烧结炉中煅烧,真空度小于 1 Pa,温 度 430℃,升温速率 10℃/min,保温时间 10 min, 随炉冷却。

上述各组煅烧后的粉末样品,装入内径 Φ10 mm 的圆柱型石墨模具中,放入真空热压烧结炉中 进行热压烧结,真空度小于1Pa,轴向压力20MPa, 温度 530℃,升温速率 5℃/min,不保温,随炉冷却。 1.3.3 测试和表征

使用氮氢氧联合测定仪,测量球磨前后粉末的 氢含量和氧含量变化。

使用充分煅烧(1500℃,保温4h,真空度小于 1Pa)的高纯度氧化铟校准 XRD 的仪器宽化;使用 校准后的 XRD 仪表征粉末的物相;使用 BREADTH 软件计算其亚晶尺寸和晶格畸变程度。

使用电子探针显微分析仪(EMPA),选择二次电子成像,表征球磨后粉末的表面形貌。

使用分析天平,根据阿基米德法测量真空热压 烧结后靶材的密度,并计算其相对密度。

1.4 XRD 线形分析

为了分析球磨对粉末晶格畸变能和晶粒尺寸的 影响,需要使用 XRD 线形分析。在实际的 XRD 测 试中,衍射峰的宽度总是不等于 0。研究者从衍射 物理的角度推导出,实际衍射宽化 *h*(*x*)与仪器宽化 *g*(*x*)、镶嵌尺寸 *D*(*x*)、晶格畸变 ε(*x*)和背景之间存在 以下关系^[11]:

 $h(x)=g(x) \star [D(x) \star \varepsilon(x)] + 背景$ (1) 式中★是卷积符号。

为了得到微观结构参数,必须设法从实际线形 h(x)中分离出晶格畸变 ε(x)和镶嵌尺寸 D(x)。因此必 须使用一个没有晶粒尺寸效应和晶格畸变效应的多 晶试样进行仪器宽化校正。得到 D(x)★ε(x)后,可以 使用双 Voigt 函数法分析^[12-13]。上述计算过程可使 用 Balzar 等人^[14]开发的 BREADTH 软件完成。

由于高纯度(99.99%)氧化铟粉末在1500℃下真 空煅烧4h后,可以认为其几乎没有晶粒尺寸效应 和晶格畸变效应,因此本文使用其作为标准样品进 行仪器宽化校正。图1是使用该样品 XRD 数据计 算的仪器宽化。



Fig.1 Instrument widening curve of XRD diffractometer

2 结果与讨论

2.1 真空煅烧的作用

图 2 为纯银粉末球磨后(空气气氛,球磨时间 2 h,球磨转速 100 r/min),直接进行真空热压烧结(升 温速率 5°C/min)时,在不同温度下靶材的相对密度 变化。可见,球磨后直接进行真空热压烧结制备的 靶材的相对密度较低(<97%),并且当烧结温度超过 450°C时出现相对密度下降的反常现象。





球磨前后的纯银粉末使用氮氢氧联合测定仪分析,氧含量分别为1146.33×10⁻⁶和2998.33×10⁻⁶,氢 含量分别为128.73×10⁻⁶和874.53×10⁻⁶,可见球磨后 氧含量和氢含量明显上升,这说明球磨过程中粉末 吸附了氧气或水蒸气。

图 3 为未球磨纯银粉末和上述球磨后纯银粉末 的热重分析曲线。由图 3 可见球磨后的纯银粉末在 温度为 425℃~450℃时,重量损失明显高于未球磨 纯银粉。这说明球磨后的纯银粉末在 425℃~450℃ 时,银粉末中的氧气、氢气等快速脱出,导致银粉 重量明显下降。这一结果表明,球磨后的纯银粉末 在烧结温度达到 450℃前,烧结致密化正常进行, 相对密度不断上升; 而烧结温度达到 450℃后,粉 末中的气体脱出,导致烧结体形成气孔,造成烧结 体相对密度异常下降。

因此, 球磨后的粉末有必要真空煅烧除去球磨 过程的气体, 否则热压烧结后靶材的相对密度较低。 经验证, 在 430℃下真空煅烧 10 min 后, 同样工艺 烧结的纯银靶材相对密度大幅提升, 达到 99.636%。



图 3 纯银粉球磨前后的热重曲线



2.2 不同球磨时间的影响

样品组1(200 r/min 不同球磨时间)所得银钯合 金粉末的 XRD 分析结果表明,不同球磨时间的银 钯合金粉末保持了纯银原料粉末的物相,没有检测 出新的物相。考虑到钯和银的原子半径比为 0.951 且均为面心立方结构,结合 Ag-Pd 相图,不同时间 球磨后粉末均为置换固溶体。

图4为使用 BREADTH 软件计算得到的样品组 1 经不同时间球磨得到的银钯合金粉末的平均均方 根应变,图5为使用 BREADTH 软件计算得到的体 积加权平均镶嵌尺寸。结果表明,随着球磨时间的 提高,平均均方根应变呈逐渐变大趋势,体积加权 平均镶嵌尺寸呈逐渐变小趋势并趋于稳定。这说明: 延长球磨时间使银钯合金粉末产生更多的晶格畸 变,合金粉末将累积更多的晶格畸变能;球磨时间 不超过2h的情况下,延长球磨时间有利于银钯合 金粉末的细化,超过2h后细化效果不明显。

图 6 为不同球磨时间的银钯合金粉末使用 EPMA 得到的表面微观形貌图,表1为相应的外观 描述。结果表明,随着球磨时间的延长,先是原料 粉末中的团聚体被分散开,构成团聚体的颗粒的尺 寸也逐渐变小而且更为均匀;球磨时间达到2h以 后,颗粒重新开始团聚并形成尺寸较大的薄片,构 成团聚体的颗粒的尺寸不再发生明显变化。这说明 2h是球磨时间的临界点,其两侧的粉末性能变化规 律有明显差异。

图 7 为不同球磨时间的银钯合金粉末(经真空 煅烧除氧)真空热压烧结制备的靶材在不同温度下 的相对密度对比,表2为根据图7分析得到的350℃ 相对密度、快速致密化阶段(350℃~475℃)致密化速 率和最终相对密度。



图 4 不同球磨时间的银钯合金粉末的平均均方根应变





图 5 银钯合金粉末的体积加权平均镶嵌尺寸

Fig.5 Volume average mosaic size of Ag-Pd alloy powder



图 6 200 r/min 不同球磨时间的银钯合金粉末的微观形貌

Fig.6 Micro morphology of Ag-Pd alloy powder for different ball milling time at 200 r/min

表1 不同球磨时间的银钯合金粉末的外观

Tab.1 Appearance of Ag-Pd alloy powder for different ball

mill			
时间/h	粉末外观		平均颗粒或 薄片尺寸/μm
RAW	无光泽	大量团聚大颗粒	83
0.25	无光泽	极少团聚大颗粒	16
0.5	无光泽	极少团聚大颗粒	15
1	稍显光泽	粉末比较均匀	10
2	稍显光泽	粉末比较均匀	12
3	稍显光泽	细小薄片	39
4	明显光泽	细小薄片	44
6	明显光泽	细小薄片	51



图 7 银钯合金粉末热压烧结的温度-相对密度关系

Fig.7 Temperature relative density relationship of hot pressing sintering of Ag-Pd alloy powder

表 2 银钯合金粉末热压烧结的相对密度和致密化速率

Tab.2 Relative density and densification rate of hot pressing sintering of Ag-Pd alloy powde

武廠时间ル	350°C相对	350°C~475°C致密	最终相对
球磨的间/n	密度/%	化速率/(%/min)	密度/%
0.25	80.523	0.6350	98.608
0.5	81.524	0.6403	98.934
1	81.758	0.6446	99.156
2	82.534	0.5902	99.264
3	83.133	0.5756	99.189
4	83.551	0.5734	99.124
6	83.581	0.5727	98.705

图 7 和表 2 结果表明,当球磨时间从 0.25 h 增加到 6 h, 350℃相对密度从 80.523%依次增加到 83.581%;当球磨时间不超过 1 h,粉末中未出现薄片时,350℃~475℃ 致密化速率较高,达到 0.6350~0.6446%/min,而当球磨时间 2 h 及以上,粉末中薄片比例增多和尺寸增大时,350℃~475℃ 致密化速率从 0.5902%/min 依次下降到 0.5727%/min;球磨时间 2 h 时最终相对密度达到最大值 99.264%。这说明,350℃以下出现晶格畸变能的释放,球磨时间长更有利于致密化;350℃以上,薄片比例增多和尺寸增大导致空隙增多的影响凸显,球磨时间长(2 h 及以上)反而更不利于致密化;上述两种效应共同作用,在球磨时间 2 h 时取得平衡,具有最大的最终相对密度 99.264%。

2.3 不同球磨转速的影响

图 8 为样品组 2 (不同转速球磨 2 h)的银钯合金 粉末的 XRD 分析结果。结果表明,不同球磨转速的 银钯合金粉末保持了纯银原料粉末的物相,没有检 测出新的物相,结合 Ag-Pd 相图可知,不同转速球 磨后粉末均为置换固溶体。图 9 为不同球磨转速的 银钯合金粉末和原料银合金粉末的 XRD 衍射峰位 置差异汇总。结果表明,球磨后的银钯合金粉末衍 射峰位置 2θ 增大,增大幅度和球磨转速正相关,这 说明球磨后的合金粉末的晶格常数变小,且转速越 高晶格常数变小越明显,钯的固溶越充分。

图 10 为使用 BREADTH 软件计算得到的不同 球磨转速的银钯合金粉末的平均均方根应变,图 11 为体积加权平均镶嵌尺寸。结果表明,随着球磨转 速的提高,平均均方根应变呈逐渐变大趋势并趋于 稳定,体积加权平均镶嵌尺寸呈逐渐变小趋势并趋 于稳定。这说明提高球磨转速使银钯合金粉末产生 更多的晶格畸变,合金粉末将累积更多的晶格畸变



图 8 不同球磨转速的银钯合金粉末的 XRD 图谱

Fig.8 XRD patterns of Ag-Pd alloy powder at different milling speeds



图 9 不同球磨转速银钯合金粉末的 XRD 衍射峰位置差异 Fig.9 Differences of XRD diffraction peak positions of Ag-Pd alloy powders at different ball milling speeds

能,但超过100 r/min 以后效果有限;提高球磨转速 有利于银钯合金粉末的细化,但超过100 r/min 以后 效果有限。

图 12 为不同球磨转速银钯合金粉末的表面微 观形貌图,表3为外观描述。结果表明,随着球磨 转速的提升,先是原料粉末中的团聚体被分散开, 构成团聚体的颗粒的尺寸也逐渐变小而且更为均 匀;球磨转速达到100r/min以后,颗粒重新开始团 聚并形成尺寸较大的薄片,构成团聚体的颗粒的尺 寸不再发生明显变化。这说明100r/min是球磨时间 的临界点,其两侧的粉末性能变化规律有明显差异。



图 10 不同球磨转速的银钯合金粉末的平均均方根应变

Fig.10 Mean root mean square strain of Ag-Pd alloy

powder at different milling speeds



图 11 不同球磨转速银钯合金粉末体积加权平均镶嵌尺寸

Fig.11 Volume weighted average mosaic size of Ag-Pd alloy powder at different ball milling speeds



图 12 不同转速球磨 2 h 的银钯合金粉末的微观形貌

Fig.12 Micro morphology of Ag-Pd alloy powder at different ball milling speeds for 2 h

表3 不同转速球磨2h的银钯合金粉末的外观

Tab.3 Appearance of Ag-Pd alloy powder at different ball milling

speeds for 2 h					
转速/ (r/min)		粉末外观	平均颗粒或 薄片尺寸/(μm)		
RAW	无光泽	大量团聚大颗粒	83		
50	无光泽	少量团聚大颗粒	22		
75	无光泽	粉末比较均匀	9		
100	稍显光泽	粉末比较均匀	12		
125	稍显光泽	粉末中混杂薄片	40		
150	明显光泽	细小薄片	45		
200	明显光泽	细小薄片	48		

图 13 为不同球磨转速的银钯合金粉末经真空 煅烧除氧真空热压烧结制备的靶材在不同温度下的 相对密度对比,表 4 为根据图 13 拟合分析得到的 350℃相对密度、快速致密化阶段(350℃~475℃)致





表 4 不同球磨转速的银钯合金粉末热压烧结的相对密度和 致密化速率

Tab.4 Relative density and densification rate of hot pressing sintering of Ag-Pd alloy powder at different milling speeds

•	•••••	•	• •
球磨转速	350°C相	350~475℃致密	最终相
/(r/min)	对密度/%	化速率/(%/min)	对密度/%
50	79.727	0.7581	98.678
75	79.988	0.7666	99.152
100	82.534	0.5902	99.264
125	83.012	0.5879	98.994
150	83.144	0.5880	98.953
200	84.712	0.5261	98.805

密化速率和最终相对密度。结果表明,当球磨转速 从 50 r/min 增加到 200 r/min,350℃相对密度从 79.727%依次增加到 84.712%;当球磨转速不超过 75 r/min,粉末中未出现薄片时,350℃~475℃致密化速 率较高,达到 0.7581~0.7666%/min,而当球磨转速 100 r/min 及以上,粉末中薄片比例增多和尺寸增大 时,350℃~475℃致密化速率从 0.5902%/min 依次下 降到 0.5261%/min;球磨转速 100 r/min 时最终相对 密度达到最大值 99.264%。这说明:350℃以下出现 晶格畸变能的释放,球磨转速高更有利于致密化; 350℃以上,薄片比例增多和尺寸增大导致空隙增 多的影响凸显,球磨转速高(100 r/min 及以上)反而 更不利于致密化;上述两种效应共同作用,在球磨 转速 100 r/min 时取得平衡,具有最大的最终相对密 度 99.264%。

3 结论

 高纯度银粉和钯粉经过行星球磨混合后形成的银钯合金粉末为置换固溶体。球磨后的合金粉 末氧含量显著提高,导致用其制备的靶材相对密度 较低,需要在烧结前真空煅烧(430℃,10 min,1 Pa) 除氧。

2) 球磨时间延长或转速提高,使银钯合金粉末 累积更多的晶格畸变能,提高了烧结温度较低 (350°C)时的相对密度;另一方面,球磨时间延长或 转速提高,使粉末发生团聚体减少和颗粒细化,但 达到2h或100 r/min后开始形成尺寸较大的薄片, 不利于致密化。最佳球磨时间和转速分别为2h和 100 r/min,此时最终相对密度最高,为99.264%。

参考文献:

- [1] 江丹平, 雷继锋, 吕景波, 等. 贵金属靶材相关中国专利分析[J/OL]. 贵金属: 1-4 [2022-04-18]. http://kns.cnk i.net/kcms/detail/53.1063.TG.20211117.1348.024.html.
 JIANG D P, LEI J F, LV J B, et al. Analysis of Chi nese patents related to precious metal targets[J/OL]. Pr ecious Metals: 1-4 [2022-04-18]. http://kns.cnki.net/kc ms/detail/53.1063.TG.20211117.1348.024.html.
- [2] 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.
 HE J J, CHEN M, ZHU X G, et al. Application and frbrication method of high purity precious metal sputtering targets used in semiconductor[J]. Precious Metals, 2013, 34(S1): 79.
- [3] 许彦亭,郭俊梅,王传军,等.贵金属溅射靶材的研究 进展[J]. 机械工程材料, 2021, 45(8): 8-14.
 XUYT, GUOJM, WANGCJ, et al. Research progress on precious metal sputtering target[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2021, 45(8): 8-14.
- [4] 张德胜,张勤,杨洪英.Au、Ge对银基合金靶材坯料耐
 硫化性能的协同作用[J].稀有金属材料与工程,2019,
 48(3):987-993.

ZHANG D S, ZHANG Q, YANG H Y. Synergistic effect of Au and Ge on sulfidation resistance of silver-based alloy targets[J], Rare Metal Materials and Engineering, 2019, 48(3): 987-993.

- [5] JUNICHIRO N, JUNICHIROU N, TAKEHIRO T, et al. Forming method for Ag alloy thin film, and information display element: JP2002277855A[P]. 2002-09-25.
- [6] ATSUSHI W. Silver alloy, sputtering target, reflector for reflection LCD, reflection wiring electrode, thin film, manufacturing method therefor, optical recording medium, electro magnetic wave shield, metal material for electronic part, wiring material, electronic part, electronic appliance, processing method of metal film, electron optical part, laminate, and glass of building material: JP2004002929A [P]. 2004-01-08.
- [7] ATSUSHI W. Silver alloy for ornamentation and ornament: JP2005307328A[P]. 2005-11-04.

ATSUSHI W. Silver alloy, sputtering target thereof and thin film thereby: JP2006037169A[P]. 2006-02-09.

【下转第 36 页】