



(51) МПК
B22F 3/12 (2006.01)
C22B 4/06 (2006.01)
C22C 19/07 (2006.01)
C22C 1/04 (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B22F 3/12 (2006.01); *C22B 4/06* (2006.01); *C22C 1/04* (2006.01); *H01L 21/02* (2006.01); *C22C 19/07* (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2017138711, 07.11.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.12.2016

Дата регистрации:
28.01.2019

Приоритет(ы):

(62) Номер и дата подачи первоначальной заявки,
из которой данная заявка выделена:
2016150966 26.12.2016

(45) Опубликовано: 28.01.2019 Бюл. № 4

Адрес для переписки:
603950, Нижний Новгород, ГСП-20, пр.
Гагарина, 23, Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского, патентно-
лицензионный отдел

(72) Автор(ы):

Демидов Евгений Сергеевич (RU),
Сдобняков Виктор Владимирович (RU),
Чувильдеев Владимир Николаевич (RU),
Чигиринский Юрий Исаакович (RU),
Лесников Валерий Павлович (RU),
Трушин Владимир Николаевич (RU),
Болдин Максим Сергеевич (RU),
Белкин Олег Анатольевич (RU),
Бобров Александр Андреевич (RU),
Сахаров Никита Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Национальный
исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н.И.
Лобачевского" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 8070919 B2, 06.12.2011. US
7973351 B2, 05.07.2011. UA 92108 U, 25.07.2014.

(54) Способ изготовления распыляемой композитной мишени из сплава Гейслера Co_2MnSi

(57) Реферат:

Изобретение относится к изготовлению распыляемых композитных мишеней сплава Гейслера Co_2MnSi , которые могут найти применение при производстве микроэлектроники. Способ включает механическое смешивание порошков компонентов сплава с получением однородной порошковой смеси и ее спекание. Спекание порошковой смеси ведут методом электроимпульсного плазменного спекания в графитовой пресс-форме при температуре 600°C

и минимальном давлении 2,5 кН путем пропускания последовательностей импульсов постоянного тока 5000 А с длительностью импульса 3,3 мс через засыпку порошковой смеси с получением композитной мишени. Осуществляют контроль пористости мишени на основе данных дилатометрической кривой усадки. Обеспечивается получение механически прочных, не окисленных, композитных мишеней сплава с пористостью в диапазоне 10-30%. 1 з.п. ф-лы, 3 ил, 1 пр.

RU 2 678 354 C1

RU 2 678 354 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B22F 3/12 (2006.01)
C22B 4/06 (2006.01)
C22C 19/07 (2006.01)
C22C 1/04 (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

B22F 3/12 (2006.01); *C22B 4/06* (2006.01); *C22C 1/04* (2006.01); *H01L 21/02* (2006.01); *C22C 19/07* (2006.01)

(21)(22) Application: **2017138711, 07.11.2017**(24) Effective date for property rights:
26.12.2016Registration date:
28.01.2019

Priority:

(62) Number and date of filing of the initial application,
from which the given application is allocated:
2016150966 26.12.2016(45) Date of publication: **28.01.2019** Bull. № 4

Mail address:

**603950, Nizhnij Novgorod, GSP-20, pr. Gagarina,
23, Nizhegorodskij gosudarstvennyj universitet
im. N.I. Lobachevskogo, patentno-litsenzionnyj
otdel**

(72) Inventor(s):

**Demidov Evgenij Sergeevich (RU),
Sdobnyakov Viktor Vladimirovich (RU),
Chuvildeev Vladimir Nikolaevich (RU),
Chigirinskij Yuriy Isaakovich (RU),
Lesnikov Valerij Pavlovich (RU),
Trushin Vladimir Nikolaevich (RU),
Boldin Maksim Sergeevich (RU),
Belkin Oleg Anatolevich (RU),
Bobrov Aleksandr Andreevich (RU),
Sakharov Nikita Vladimirovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Natsionalnyj issledovatel'skij
Nizhegorodskij gosudarstvennyj universitet im.
N.I. Lobachevskogo" (RU)**

(54) METHOD FOR PRODUCING SPRAYABLE COMPOSITE TARGET FROM Co₂ MnSi HEUSLER ALLOY

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to the manufacture of sprayable composite targets of Co₂MnSi Heusler alloy, which can be used in the production of microelectronics. Method involves mechanical mixing of the powders of the alloy components to obtain a homogeneous powder mixture and sintering it. Sintering the powder mixture is carried out by the method of electropulse plasma sintering in a graphite mold at a

temperature of 600 °C and a minimum pressure of 2.5 kN by passing sequences of DC pulses of 5,000 A with a pulse duration of 3.3 ms through the filling of the powder mixture to obtain a composite target. Target porosity is monitored based on the data of the dilatometric shrinkage curve.

EFFECT: mechanically strong, not oxidized, composite targets of an alloy with a porosity in the range of 10–30 % are obtained.

1 cl, 3 dwg, 1 ex

C 1
4
5
3
8
7
2
6
R UR U
2
6
7
8
3
5
4
C 1

Предлагаемое изобретение относится к металлургии, а именно к производству изделий из смеси металлических порошков электроимпульсным спеканием, касается способа изготовления распыляемых композитных мишеней сплава Гейслера Co_2MnSi , которые могут найти применение при производстве микроэлектроники.

5 Пористость мишени оказывает значительное влияние на скорость распыления мишени и, как следствие, на скорость напыления пленки. Чем больше пористость мишени, тем сильнее распыляется мишень, т.е. за меньшее время получится напылить слой большей толщины, и наоборот. Скорость распыления мишени с низкой пористостью меньше, использование таких мишеней позволяет лучше контролировать толщину слоев, что
10 важно для тонких слоев. Другой важной проблемой для мишеней сплава Гейслера является необходимость обеспечить получение не окисленной мишени. В противном случае мишени с заложенным составом Co_2MnSi оказываются немагнитными и высокоомными, что не позволяет применять их для получения приборов спиновой электроники.

15 На решение указанных выше проблем и направлена разработка указанного изобретения.

Одним из способов создания распыляемых мишеней является метод холодного прессования с последующим отжигом в атмосфере инертных газов (азот, аргон). Апробация этой технологии на наших компонентах показала необходимость удаления
20 недопустимо большого количества кислорода. Мишени с заложенным составом Co_2MnSi и Co_2FeSi оказались немагнитными и высокоомными.

Из патента US 7973351 B2, кл. H01L 21/02, опубл. 05.07.2011 г. известна распыляемая мишень Co_2MnSi , используемая для формирования кристаллического
25 стехиометрического слоя Гейслера Co_2MnSi с целью создания элемента магниторезистивной оперативной памяти (MRAM) и спинового транзистора (spin MOSFET). Однако, в указанном источнике информации отсутствуют сведения о способе изготовления этой мишени.

Из патента US 8070919 B2, кл. B32 B17/06, C23C 14/35, опубл. 06.12.11 г. известна
30 распыляемая мишень, изготовленная из слитка Co_2MnSi , полученного методом электродугового спекания стехиометрической смеси порошков Co, Mn и Si. Распыляемая мишень имела состав Co (99,5%, Sigma-Aldrich): Mn (99,98% Sigma-Aldrich): Si (99,95%, Sigma-Aldrich) в соотношении 2:1:1, скорость повышения температуры составляла 50°C/мин. После приготовления слитка Co_2MnSi его измельчают в порошок с помощью
35 мокрого размолла в шаровой мельнице и затем прессуют с получением распыляемой мишени с размером 2 дюйма.

К недостаткам указанного способа получения распыляемой мишени состава Co_2MnSi является пористость последней, приводящая к большой эффективной поверхности, ее
40 окислению и адсорбции влаги и летучих загрязнений из воздуха, что затруднит получение чистых стехиометрических слоев сплава, потребует длительного отжига мишени в вакууме (реакция раскисления), кроме того, изготовление мишеней по данной технологии является более трудо- и времязатратной, по сравнению с описываемым изобретением.

Известен способ получения заготовки катодной мишени с заданным химическим
45 составом и требуемыми геометрическими размерами (RU 2405062, C23C 14/34, B22F 3/15, B22F 9/10, B22D 7/00, опубл. 27.11.2010 г.). При этом для получения заготовки мишени расплавленный металл заливают в керамическую форму с получением слитка-электрода цилиндрической формы. Затем слиток расплавляют плазмой при вращении с получением

сферических гранул диаметром 50-400 мкм. Расчетное количество сферических гранул засыпают в вакууме в капсулу кольцевой формы для образования мишени с полостью. Капсулу заваривают и подвергают горячему изостатическому прессованию, после чего производят разгерметизацию капсулы и осуществляют механическую очистку заготовки путем снятия с нее составных частей капсулы. Катодную мишень выполняют из сплава на основе никеля или на основе кобальта. В результате получают заготовки мишени стабильных геометрических размеров.

Недостатком указанного способа является загрязнение мишени материалом керамической формы, капсулы. Кроме этого, изостатическое прессование также приводит к получению пористой мишени с недостатками, указанными выше. Данная технология также является много более сложной и дорогой.

Известен способ получения высокоплотных изделий спеканием заготовок из уплотненных нанодисперсных порошков карбида вольфрама методом электроимпульсного плазменного спекания (SPS), который может быть использован, в том числе, для изготовления мишеней для напыления износостойких покрытий экстремально нагружаемых ответственных деталей машин, например коленчатых валов тяжелых бронированных транспортных средств, а также материалов специального назначения с эффектом динамической сверхпрочности (RU 2548252 C2, кл. C04B 35/56, B82Y 40/00, опубл. 20.04.15 г.). Исходный порошок карбида вольфрама с размером частиц не более 110 нм с объемной долей WC не менее 99% подвергают электроимпульсному плазменному спеканию на установке Dr.Sinter Model-625 производства SPS SYNTEX INC. Ltd., (Япония) в условиях его прессования в графитовых пресс-формах при давлении прессования 60-70 МПа в вакууме 4 Па с оптимальной скоростью, выбранной из интервала 25-2400°С/мин при температуре, которую выбирают в зависимости от размера частиц исходного порошка WC. При увеличении скорости нагрева в указанном интервале повышается твердость спекаемой заготовки, при уменьшении ее величины повышается трещиностойкость этой заготовки. Температура спекания может составлять 1550-1800°С.

Указанный способ не предусматривает изготовление распыляемых мишеней, содержащих фазу сплава Гейслера Co₂MnSi состава.

Электроимпульсное спекание (Spark Plasma Sintering, сокращенно SPS) - сложный физико-механический процесс, проходящий при высоких температурах в порошковых материалах (фиг. 1). При спекании происходит уплотнение порошкового материала, внешне проявляющееся в изменении объема, увеличении плотности и уменьшении пористости. Спекание порошковых материалов происходит путем диффузионного массопереноса вещества под действием внешнего давления и внутренних сил, связанных, в первую очередь, с силами поверхностного натяжения. Диффузия осуществляется по определенным путям, которые определяют механизмы спекания. Существует, по крайней мере шесть различных механизмов спекания в порошковых материалах: поверхностная диффузия, объемная диффузия с поверхности частиц к перемычке, перенос через газовую фазу, зернограничная диффузия, объемная диффузия от границы зерна к поре и пластическая деформация (Roberto Orru, Roberta Licheri, Antonio Mario Locci, Alberto Cincotti, Giacomo Cao. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. Materials Science and Engineering R 63, pp. 127-287, 2009 г.).

Все указанные механизмы приводят к образованию и росту перемычки между частицами, однако только часть из них приводит к усадке и уплотнению порошкового материала. Поверхностная диффузия, объемная диффузия с поверхности частицы к перемычке, перенос через газовую фазу (механизмы 1, 2 и 3, см. фиг. 2) приводят к росту

перемычки без уплотнения и называются безуплотнительными механизмами. Зернограничная диффузия и объемная диффузия от границы зерна к поре (механизмы 4 и 5, см. фиг. 2) являются наиболее важными механизмами уплотнения поликристаллических керамик.

5 Пластическая деформация, вызванная движением дислокаций (механизм 6, см. фиг. 2) также приводит к уплотнению (Хрустов В.Р. Разработка и исследование керамик на основе нанопорошков оксидов алюминия, циркония и церия. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Екатеринбург, 2010 г.). На начальном этапе спекания уплотнение вызвано макроскопическими процессами
10 перераспределения частиц порошка в более «плотную упаковку», затем начинается рост перемычек. После появления перемычек между частицами и достижения некоторой плотности, включается диффузия по границам зерен и по объему. Если диффузия по границам зерен идет достаточно интенсивно, то может наблюдаться быстрое уплотнение, однако при интенсивной зернограничной диффузии может включиться процесс,
15 оказывающий отрицательное влияние на спекание - рост зерен и аномальный рост. Основные методы изменения свободного объема границ зерен связаны с микролегированием границ атомами примеси и организацией потоков дислокаций на границы (S.W. Wang, L.D. Chen, T. Hirai, Jingkun Guo. Formation of Al_2O_3 grains with different sizes and morphologies during the pulse electric current sintering process. J. Mater. Res., Vol. 16, No. 12, Dec 2001 г.). При традиционных способах спекания порошковых материалов (свободное спекание, горячее прессование) скорости нагрева не превышают десятков
20 градусов и не способны обеспечить образования высоких градиентов температур внутри порошка. Следовательно, для управления диффузионной проницаемостью границ зерен необходимо использование новых, высокоскоростных технологий спекания порошковых
25 материалов. Наиболее перспективной технологией высокоскоростного спекания является технология электроимпульсного спекания.

Метод электроимпульсного спекания относится к ряду высокоэффективных способов спекания порошков, интенсивно развиваемых в настоящее время во многих научных
30 центрах. Широкий диапазон возможностей при электрофизическом воздействии на порошковый материал обуславливает многообразие этих способов. К ним относятся: электроразрядное спекание (ЭРС) (I.P. Shapiro, R.I. Todd, J.M. Titchmarsh, S.G. Roberts. Effects of Y_2O_3 additives and powder purity on the densification and grain boundary composition of Al_2O_3/SiC nanocomposites. Journal of the European Ceramic Society, 29, pp. 1613-1624, 2009 г.), электроимпульсное спекание под давлением (ЭИСД) (А.В. Номоев.
35 Сверхмикротвердость керамики на основе нанодисперсных порошков оксида алюминия с добавками нанопорошков оксида магния и кремния. Письма в ЖТФ, том 36, вып. 21, с. 46-53. 2010 г.), электроимпульсное спекание (J. Wang, S.Y. Lim, S.C. Ng, C.H. Chew, L.M. Gan. Dramatic effect of small amount of MgO addition on the sintering of $Al_2O_3 - 5 \text{ vol } \% SiC$ nanocomposite. Materials Letters, 33, pp. 273-277, 1998 г.), электроимпульсное
40 прессование (Sheng Guo, Apichart Limpichaipanit, R.I. Todd. High resolution optical microprobe investigation of surface grinding stress in Al_2O_3 and Al_2O_3/SiC nanocomposites. Journal of the European Ceramic Society, 31, pp. 97-109, 2011 г.), развиваемые в странах СНГ. В дальнейшем зарубежье к подобным методам относятся: Field assisted sintering technique (FAST), Plasma Assisted Sintering (PAS), Spark Plasma Sintering (SPS), and Electroconsolidation, High Energy High Rate Processing (HEHR), Electric Dis-charge Compaction (EDC) [C.C. Anya, S.G. Roberts. Pressureless sintering and elastic constants of $Al_2O_3 - SiC$ nanocomposites. Journal of the European Ceramic Society 17, pp. 565-573, 1997 г.) и ряд других.

В задачу изобретения положено создание нового способа получения механически прочной композитной мишени из сплава Гейслера Co_2MnSi .

Техническим результатом от использования предлагаемого изобретения является получение механически прочной не окисленной композитной мишени сплава Гейслера Co_2MnSi требуемой геометрии (диск толщиной 0,7-1 мм, диаметром 40 мм) и пористости (в диапазоне 10-30%).

Это достигается тем, что в способе изготовления распыляемой композитной мишени из сплава Гейслера Co_2MnSi , включающем механическое смешивание порошков компонентов сплава Гейслера Co_2MnSi с получением однородной порошковой смеси и ее спекание, порошковую смесь готовят из высокочистых порошков кобальта, марганца и кремния, причем спекание порошковой смеси ведут методом электроимпульсного плазменного спекания в графитовой пресс-форме при температуре 600°C и минимальном давлении 2,5 кН путем пропускания последовательностей импульсов постоянного тока 5000 А с длительностью импульса 3,3 мс через засыпку порошковой смеси с получением композитной мишени из сплава Гейслера Co_2MnSi , при этом осуществляют контроль пористости мишени на основе данных дилатометрической кривой усадки; спекание порошковой смеси осуществляют в установке электроимпульсного плазменного спекания DR. Sinter Model SPS-625.

На фиг. 1 схематично изображена установка для электроимпульсного спекания.

На фиг. 2 представлены механизмы спекания порошковой смеси, где: 1 - поверхностная диффузия, 2 - объемная диффузия с поверхности частиц к перемычке, 3 - перенос через газовую фазу, 4 - зернограничная диффузия, 5 - объемная диффузия от границы зерна к поре, 6 - пластическая деформация, 7 - пора, 8 - граница зерна.

На фиг. 3 представлена типичная рентгенограмма мишени, на примере Co_2MnSi .

Предлагаемый способ осуществляют следующим образом.

Сначала осуществляют механическое смешивания высокочистых порошков кобальта (Co), марганца (Mn) и кремния (Si) для получения соединения Co_2MnSi . Пропорции компонент в смеси рассчитывают с учетом массовых долей компонентов. Смешивание производят механическим способом до получения однородной порошковой смеси.

Затем осуществляют спекание-прессование полученной смеси в установке электроимпульсного плазменного спекания DR. Sinter Model SPS-625 при температуре около 600°C , минимальном давлении около 2,5 кН, путем пропускания последовательностей импульсов постоянного тока до 5000 А, длительностью импульса 3,3 мс через порошковую засыпку в графитовой пресс-форме. При протекании тока через засыпку порошка оксидные пленки на поверхности частиц порошка разрушаются, и порошок спрессовывается в пористую заготовку с достаточной прочностью. Уплотнение порошка осуществляется только силами магнитного поля, а соединение частиц осуществляется в основном из-за оплавления контактов между частицами с образованием межчастичных перешейков. Степень уплотнения порошка зависит от параметров электрической цепи и свойств частиц порошка. Контролируют дилатометрическую кривую усадки для того, чтобы можно было прервать процесс спекания в нужной точке, избежав загрязнения камеры в результате расплавления компонента, обладающего минимальной температурой плавления, и получить материал с требуемой пористостью. В результате порошок спрессовывается с достаточной прочностью и с пористостью в диапазоне 10-30%.

Требуемый диаметр мишени обеспечивают подбором пресс-формы соответствующего диаметра, а толщину - количеством порошка и пористостью.

В случае, если требуется утонить мишень, то производят ее механическую шлифовку. В ходе серии экспериментов были получены мишени из сплава Гейслера Co_2MnSi стехиометрического состава, что подтверждено рентгенографическими данными для сплава Гейслера (фиг. 3). На фоне шума не видно присутствие каких либо других фаз.

Таким образом, предлагаемый способ позволяет исключить окисления мишени, а также предусматривает возможность управления ее пористостью. За счет этого обеспечивается получение механически прочной композитной мишени сплава Гейслера Co_2MnSi пористости в диапазоне 10-30%. Кроме этого, предлагаемый способ позволяет получить мишень требуемой геометрии (диаметром 40 мм, толщиной 0,7-1 мм).

Ниже приведен пример конкретного осуществления предлагаемого способа.

Пример 1.

1. Механически смешивают порошок кобальта (Co) (99,95%), размер частиц - 40 мкм, 11.64 гр.), марганец (Mn) (99,999%), размер частиц - 40 мкм, 4.86 гр.) и кремния (Si) (99,999%), размер частиц - 40 мкм, 1.53 гр.) из расчета получения 18,3 гр. смеси порошков Co_2MnSi на 1 мишень диаметром 40 мм и толщиной около 0,7 мм. Пропорции компонентов в смеси рассчитывают с учетом массовых долей компонентов. Смешивание производят до получения однородной порошковой смеси.

2. Спекуют полученную смесь порошков в установке электроимпульсного плазменного спекания DR. Sinter Model SPS-625 при температуре около 600°C, минимальном давлении (около 2,5кН), путем пропускания последовательностей импульсов постоянного тока (до 5000А, длительность импульса 3,3 мс) через порошковую засыпку и графитовую пресс-форму. В процессе спекания-прессования на основе данных дилатометрической кривой усадки прерывают процесс спекания-прессования при достижении пористости 10%). Важно «не передержать», т.к. вследствие расплавления компонента с минимальной температурой плавления может произойти загрязнение камеры.

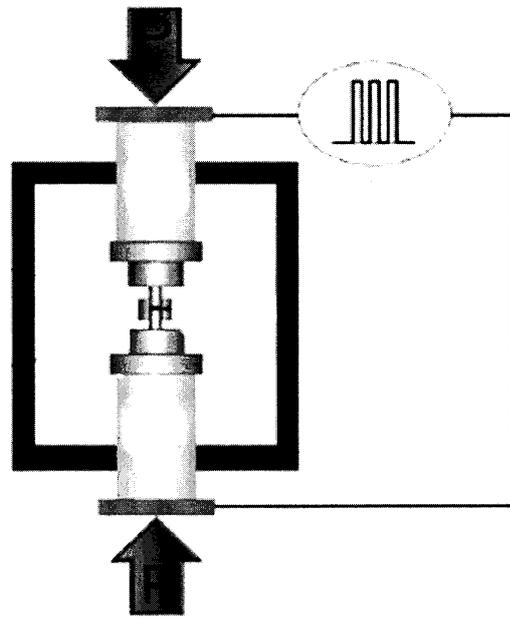
В результате получают мишень механической прочности, достаточной чтобы не повредить мишень в процессе напыления, геометрии (диаметр - 40 мм, толщина - 0,7 мм), пористости около 10%) и фазового состава Co_2MnSi .

(57) Формула изобретения

1. Способ изготовления распыляемой композитной мишени из сплава Гейслера Co_2MnSi , включающий механическое смешивание порошков компонентов сплава Гейслера Co_2MnSi с получением однородной порошковой смеси и ее спекание, отличающийся тем, что порошковую смесь готовят из высокочистых порошков кобальта, марганца и кремния, причем спекание порошковой смеси ведут методом электроимпульсного плазменного спекания в графитовой пресс-форме при температуре 600°C и минимальном давлении 2,5 кН путем пропускания последовательностей импульсов постоянного тока 5000 А с длительностью импульса 3,3 мс через засыпку порошковой смеси с получением композитной мишени из сплава Гейслера Co_2MnSi , при этом осуществляют контроль пористости мишени на основе данных дилатометрической кривой усадки.

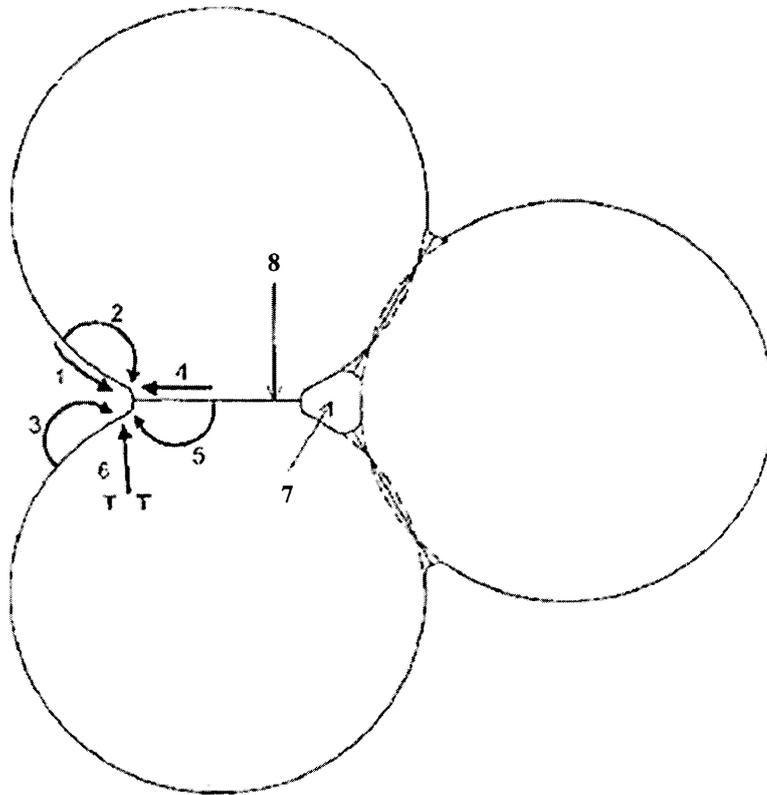
2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что спекание порошковой смеси осуществляют в установке электроимпульсного плазменного спекания DR Sinter Model SPS-625.

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ РАСПЫЛЯЕМОЙ КОМПОЗИТНОЙ
МИШЕНИ ИЗ СПЛАВА ГЕЙСЛЕРА Co_2MnSi



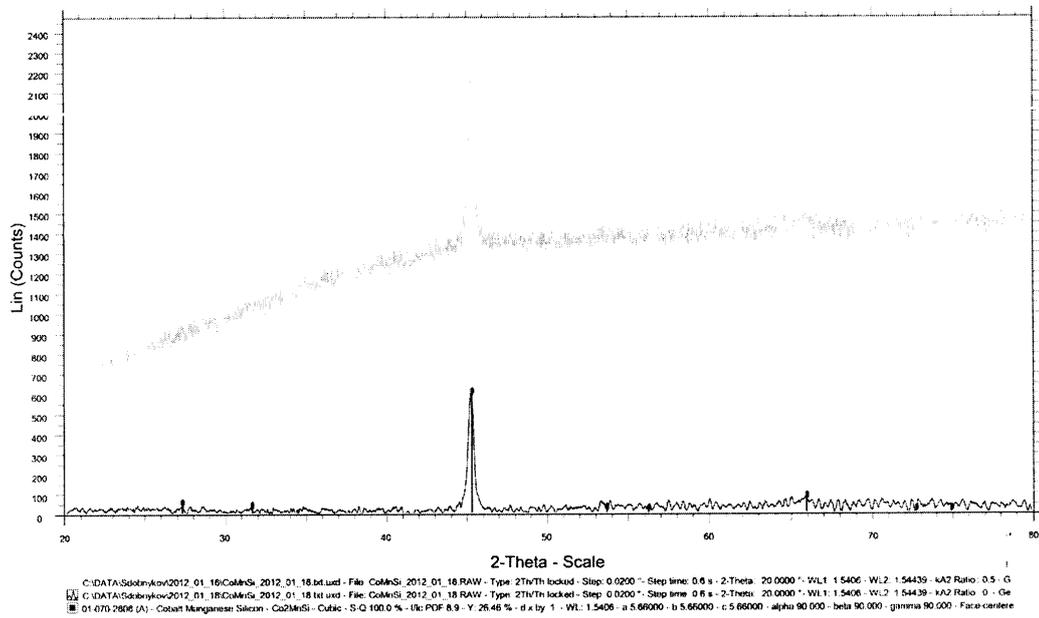
ФИГ. 1

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ РАСПЫЛЯЕМОЙ КОМПОЗИТНОЙ
МИШЕНИ ИЗ СПЛАВА ГЕЙСЛЕРА Co_2MnSi



ФИГ. 2

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ РАСПЫЛЯЕМОЙ КОМПОЗИТНОЙ
МИШЕНИ ИЗ СПЛАВА ГЕЙСЛЕРА Co_2MnSi



ФИГ. 3