DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2020.12.023

磁控溅射用高纯铬靶材的研究现状及发展趋势

徐　飞,布国亮,杨万朋,成佳佳,肖夫兰
(西安嘉业航空科技有限公司,陕西 西安 710089)

摘　要:介绍了纯铬靶材的主要制备工艺流程及研究现状,介绍了采用热等静压方法制备的纯铬靶材圆柱体致密度高达 99.86%,晶粒细小、溅射性能优异;阐述了高纯溅射铬靶材的特性,分析了高纯铬靶材存在的问题;探讨和展望了高纯铬溅射靶材的发展趋势。

关键词:磁控溅射;高纯铬靶材;研究现状;发展趋势

中图分类号:TG144　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2020)12-1197-04

Research Status and Development Trend of High Purity Chromium Target Material for Magnetron Sputtering

XU Fei, BU Guoliang, YANG Wanpeng, CHENG Jiajia, XIAO Fulan
(Xi'an Jiaye Aviation Technology Co., Ltd., Xi'an 710089, China)

Abstract: The main preparation process and research status of pure chromium target materials were introduced. AISO, introdced the density of pure chromium target cylinder prepared by hot isostatic pressure is up to 99.86%, with fine grain and excellent sputtering performance. The characteristics of high purity sputtered chromium target were described and the problems existing in high purity chromium target were analyzed. The development trend of high purity chromium sputtering target was discussed and prospected.

Key words: magnetron sputtering; high purity chromium target; research status; development trend

磁控溅射镀膜以其高速、低温、低损伤等特点,可被用于溅射半导体、金属、绝缘体等几乎任何材料。因其具有制备简单、附着力强、镀膜面积大及易于控制等优点,广泛应用于电子行业、信息存储产业及其他领域,如激光存储器、集成电路、信息存储、薄膜电阻、电子控制器件、磁记录、玻璃镀膜、表面工程及高档装饰等[1,2]。磁控溅射高纯铬靶材是近年来新研制和开发的一种靶材,保守估计年需求量40~50 t,市场规模仍在不断扩大。因而针对市场大量需求,选择合理的制备方法,有效控制批产成本,制备高品质的铬靶材就显得尤为重要。

1　高纯铬溅射靶材的制备方法

目前制备铬靶材方法主要有熔炼铸锭法和粉末冶金法,二者各有优缺点。

1.1　熔炼铸锭法

熔炼铸锭法是制备铬溅射靶材的主要方法之一,通过该方法可获得较高纯度、高度致密性的靶材。图 1 所示为熔炼铸锭法制备铬溅射靶材的工艺流程示意图。首先将铬棒通过单联或双联(电弧熔炼、真空感应熔炼、电渣重熔)工艺进行熔炼,然后将得到的纯度较高的铸锭或坯料进行热锻、退火、轧制、成品退火等二次加工,最后精加工成所需靶材。熔炼锭或坯料晶粒粗大,热锻可改善铸造组织,使气孔或偏析扩散、消失,再通过再结晶退火,可以得到 100 μm 以下的晶粒。

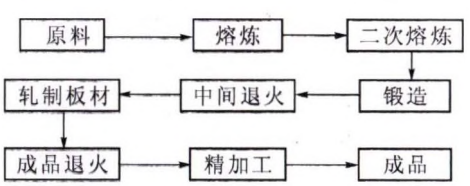


图 1 熔炼铸锭法制备铬溅射靶材的工艺流程示意图
Fig.1 Schematic process of Cr sputtering target ingot made by melting and casting

贾国斌[3]等人通过多年的技术积累和不断的科研创新,自主研制出第一台大型高效电子束冷床熔炼炉,并成功生产出高质量的铬棒和钛棒,尺寸为 ϕ300 mm×1 500 mm,该技术解决了难熔金属熔炼铸锭行业的难题。

熔炼铸锭法是制备铬靶材的基本方法之一,制备的靶材组织致密、性能优异,但受制于成型方法,

收稿日期:2020-06-28

作者简介:徐　飞(1987-),陕西西安人,硕士研究生,工程师.主要从事粉末冶金热等静压技术方面的工作.
电话:18133913995,E-mail:xufei1108@126.com

不可避免会出现成分偏析、晶粒尺寸和织构均匀性较难控制、工序繁杂等缺点。

1.2 粉末冶金法

粉末冶金法制备铬溅射靶材的具体工艺主要有无压烧结、热压(HP)、热等静压(HIP)等。无压烧结方法的优势在于工序简单、可以制备致密度要求不高的大尺寸靶材;但受限于方法本身,产品致密度不高。如果产品致密度要求较高,可将无压烧结与轧制结合起来。热压法是制备纯铬靶材常用的方法,由于粉末或压坯只是单向加压,靶材不能完全致密且存在密度梯度;该方法的优点在于工艺简单、成本较低,但只能制备较小尺寸靶材,生产效率较低。

张新房[4]研究了不同加工方法下溅射铬靶材的密度,结果表明采用模压+烧结或冷等静压+烧结的方法均可制备 Cr 管靶材,两种方法制备的管靶尺寸相当,其外径×内径×高为ϕ56.0 mm ×ϕ45.9 mm×38.0 mm,冷等静压+烧结的方法在密度和纯度性能方面略优于模压+烧结,其最大密度为 5.928×10^3 kg/m^3,最大纯度为 82.3%;采用热压方法制备的 Cr 合金靶材,其尺寸为 ϕ60 mm×30 mm,密度为 8.363×10^3 kg/m^3,纯度为 98.4%。张青来[5]等人采用氩气气体保护热压法成功生产了纯铬及铬合金靶材,主要工艺参数为加热温度:1 100～1 300 ℃,保温时间 30～60 min,随炉冷却至 600 ℃以下出炉;靶坯有明显收缩,但无裂纹、无胀形现象,致密度大于 98%。通过系列试验表明:在确保靶环产品烧结密度前提下,通过不断优化烧结工艺参数,靶环烧结成本可大大降低,降幅约达 30%以上。

热等静压法是制备铬靶材的有效方法。由于该方法将粉末成形和烧结两步作业合并成一步,可以对粉体均匀施压,产品密度接近材料理论密度,克服了温度高的缺点,制品晶粒细小,还可依据炉腔尺寸制备大尺寸靶材,具有生产效率高、成本低的优点。

图 2 为西安嘉业航空科技有限公司采用热等静压法制备铬溅射靶材的工艺流程示意图。热等静压通常的制备流程为:①首先设计包套,安排合理加工方法制备包套。在无尘车间内将粉末填入包套,可采用边震动边装粉或粉末先经冷等静压后再装入包套等方法提高粉末的装填密度;②在热处理炉中高温下抽空包套,直至所需真空度,热态夹死抽气管并封焊;③将上述包套置于热等静压炉中进行热等静压处理;④热等静压处理后采用机加方法或电化学腐蚀去除包套;⑤用线切割或水切方法切割靶材,获得所需尺寸的产品。

图 3 所示为西安嘉业航空科技有限公司按上述流程制备的 HIP 处理后纯铬靶材装配体,装配体总长约 650 mm。图 4 为去除包套后纯铬靶材圆柱体,经检测该圆柱体致密度高达 99.86%、晶粒细小、溅射性能优异。

2 高纯铬溅射靶材的特性

2.1 纯度

高纯度是溅射铬靶材的首要条件,纯度的高低直接影响着溅射薄膜的性能,纯度越高,性能越好。不同用途的靶材产品对纯度要求也不一样,半导体、显示器等领域用的靶材对纯度要求十分严格,纯度要达到 99.95%(3N5)以上[6,7]。一般工业用靶材对纯

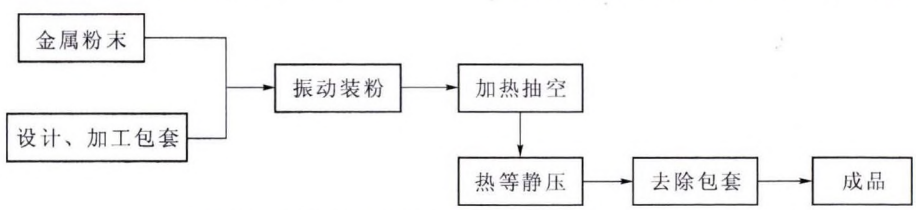


图 2 热等静压法制备铬溅射靶材的工艺流程示意图

Fig.2 Technological process diagram of Cr sputtering target by HIP method

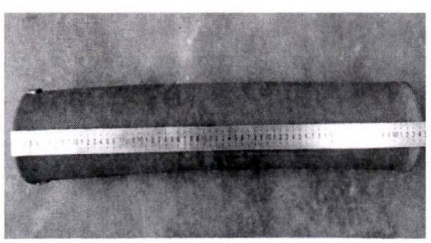


图 3 HIP 处理后纯铬靶材装配体

Fig.3 Assembly of purity Cr target through HIP disposed

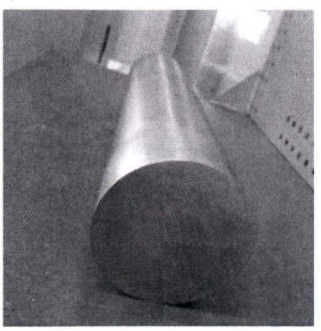


图 4 纯铬靶材圆柱体

Fig.4 Cylinder of purity Cr target

度要求并不高，达到99%以上即可使用。

制备高纯的铬溅射靶材，首先是原材料采用高纯的铬粉，其次是在制备过程中防止杂质或异物的进入，可在无尘车间进行装粉作业。目前，国外制备高纯的铬溅射靶材，所用的铬原材料粉末纯度已达到6N以上[8]。然而由于国内制粉技术起步较晚，所制备的铬粉纯度还停留在4N水平，其中西北地区制粉技术较领先的公司有：陕西斯瑞新材料股份有限公司和西安欧中材料科技有限公司，生产的铬粉纯度为99.995%。

2.2　致密度

为提高溅射薄膜性能，首当其冲需制备致密度较高的溅射铬靶材。高纯铬靶材的致密度主要由制备工艺决定。受限于制备条件，无压烧结法制备的铬靶材中极有可能含有一定数量的气孔，气孔的存在会导致溅射时产生不正常放电而产生杂质粒子，直接影响薄膜性能[9]。热压烧结制备的铬靶材虽然致密度有一定提升，但在靶材的横向和纵向存在密度不均匀现象，薄膜性能不均一。热等静压法制备的铬靶材组织均匀、晶粒细小，密度接近于理论密度。不同用途的靶材产品对致密度要求也不一样，一般工业用靶材致密度达到99.0%以上即可，其中西安嘉业航空科技有限公司采用热等静压方法制备了纯铬靶材圆柱体，致密度高达99.86%。

2.3　晶粒尺寸

通常铬靶材为多晶结构，晶粒尺寸的大小直接影响着溅射速度。研究表明晶粒细小的靶材溅射速率要比晶粒粗大的快，并且晶粒尺寸整体差异较小的铬靶材通过溅射后沉积的薄膜厚度分布比较均匀[10]。目前国内生产的铬靶材平均晶粒度为100 μm左右。西安嘉业航空科技有限公司生产的铬靶材致密度高达99.86%，组织均匀细小，平均晶粒度为80 μm，产品质量处于国内领先水平。

2.4　结晶取向

金属铬晶体结构是体心立方。在靶材磁控溅射过程中，晶粒取向越趋于一致，溅射时薄膜沉积速率越快，并且薄膜厚度均匀性越好。原子容易沿六方最紧密排列方向择优溅射出来，因此可采用不同的成型方法及热处理工艺控制靶材结晶结构，获得一定结晶取向的靶材来提高溅射速率[11,12]。

2.5　几何形状

铬靶材后期机械加工精度和加工表面质量亦影响薄膜性能。如果靶材表面存在尖端或凸起，在溅射过程中存在尖端效应，这些尖端或凸起的电势大幅提高，从而击穿介质放电。在磁控溅射前，需将靶材与导电性好的无氧铜或铝等其他材料做成的底座连接在一起，保证溅射过程时靶材与底盘具有良好的导电导热性能[13]。结合的溅射靶材经过超声波检测，需保证两者的不结合区域小于2%，才能满足大功率溅射要求。

3　高纯铬溅射靶材存在问题及发展趋势

目前制备高纯铬靶材存在的问题主要有：国内制备超高纯粉末原材料技术落后、产品纯度不高、大尺寸靶材难以制备、靶材生产效率低及成本高、使用过程中靶材利用率低等问题，这些问题限制了靶材的进一步应用。

3.1　制备大尺寸溅射铬靶材

随着电子行业突飞猛进发展，平面显示器的尺寸逐渐增大，溅射靶材所需的基板尺寸也越来越大型化，因此相应溅射靶材的尺寸规格也相应增大[14]。这时，确保大尺寸溅射靶材的尺寸规格、晶粒细小均一、高度致密，就成为铬靶材制造厂商所需要解决的最大问题。选择合适的制造大尺寸、高品质的靶材技术迫在眉睫。热等静压技术可有效解决以上难题[15]。热等静压技术可依据客户要求和炉腔尺寸，灵活设计生产圆靶、管靶、方靶。西安嘉业航空科技有限公司在制备圆柱体铬靶材时，每炉最大生产产品重量约1 T，提高生产效率的同时降低了成本。

3.2　超高纯溅射铬靶材开发

根据目前市场上高纯铬溅射靶材的研究现状，由于国内制备粉末原材料技术略晚于国外，因而生产的高纯金属原材料粉末与国外发达国家还有一定差距。目前，国内生产的多数高纯金属粉末仅达到4N水平，个别企业可达到5N水平，还不能够满足高端或超高端薄膜溅射靶材的质量要求。因此，对于国内而言，发展超高纯的铬溅射薄膜靶材任重而道远。

3.3　提高铬溅射靶材利用率

传统的平面磁控溅射靶材的利用率较低，只有50%左右。近年来，随着技术的升级，磁控溅射设备逐步改善，相应管状旋转靶材结构设计应运而生，溅射靶材的利用率已达到80%以上[16]。因此，提高靶材利用率的关键在于实现溅射设备的更新换代和新型结构靶材的开发，如何提高溅射靶材利用率仍然是今后研究设计靶材和溅射设备的主要发展方向之一[17]。

4　展望

随着电子行业、信息存储产业、太阳能电池等高

技术产业的快速发展，预计LCD溅射靶材的消费量年增长率约为20%，中国靶材市场已逐渐成为世界薄膜靶材的最大需求地区之一，这为高纯铬溅射靶材制造业提供了机遇和挑战。

如何解决目前高纯铬靶材制备过程中存在的纯度不高、大尺寸靶材难以制备、靶材生产效率低及成本高、使用过程中靶材利用率低、先进磁控溅射设备开发等问题，为国内外客户提供高性价比的溅射靶材，是国内材料工作者迫在眉睫的现实问题。因此，为提高我国高纯、超高纯铬靶材所属的新材料领域竞争力，需要得到国家的高度重视，从原材料生产到产业中游设备制造再到靶材制备最后到下游镀膜应用，整个产业链必将带动行业的发展，创造可观的经济效益和社会价值。

参考文献：

[1] 贾国斌，冯寅楠，贾英. 磁控溅射用难熔金属靶材制作、应用于发展[J]. 金属功能材料，2016 23(6)：49-51.

[2] 董亭义，万小勇，章程，等. 磁控溅射钛靶材的发展概述[J]. 金属功能材料，2017，24(5)：57-61.

[3] 贾国斌，尹中荣. 电子束技术在难熔金属行业的应用[J]. 稀有金属材料与工程，2012 ，41(2)：113.

[4] 张新房. 粉末冶金法制高纯溅射铬靶材的方法 [J]. 山西冶金，2014，37 (4)：13-14.

[5] 张青来，贺继弘. 粉末冶金高纯铬和铬合金溅射靶材烧结工艺研究[J]. 金属成形工艺，2003，21(6)：83-85.

[6] Kun-Ming Chen, Deng-An Tsai, Hao-Chia Liao etc. Investigation of Al-Cr alloy targets sintered by various powder metallurgy methods and their particle generation behaviors in sputtering process[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 663(5)：52-59.

[7] 张世贤，谭中熊，李世钦，等. 热等静压 Cr-Si 靶材的特性及微结构研究[J]. 粉末冶金材料科学与工程，2007，12 (5)：276-283.

[8] Makhtari A, La Via F, Rainneri, et al. Structural characterization of titanium silicon carbide reaction [J]. Microelectronic Engineering, 2001, 55(1)：375.

[9] 安耿，李晶，刘仁智，等. 钼溅射靶材的应用、制备及发展[J]. 中国钼业，2011，35(2)：45-46.

[10] 郝小雷. 组织均匀钽溅射靶材的制备现状 [J]. 山东工业技术，2017，63(2)：158-159.

[11] 杨帆，王快社，胡平，等. 高纯钼溅射靶材的研究现状及发展趋势[J]. 热加工工艺，2013，42(24)：10.

[12] 陈建军，杨庆山，贺丰收. 溅射靶材的种类、应用、制备及发展趋势[J]. 湖南有色金属，2016，16(4)：38-40.

[13] 郑金凤，扈百直，杨国启，等. 高纯钽溅射靶材制备工艺进展[J]. 湖南有色金属，2016，32(4)：54-58.

[14] 迟伟光，张凤戈，王铁军，等. 溅射靶材的应用及发展前景[J]. 新材料产业，2010，11(2)：6-8.

[15] 王国栋，王艳，李高林，等. 溅射用优质铌靶材的制备[J]. 稀有金属材料科学与工程，2008，37 (4)：532-533.

[16] 赵宝华，范海波，孙院军，等. TFT-LCD 制造用钼薄膜溅射及其靶材[J]. 中国钼业，2011，35 (1)：7-10.

[17] 张冷，张维佳，宋登元，等. 铜铟镓硒薄膜的真空制备及靶材研究现状[J]. 功能材料，2013，44 (14)：1990-1994.

2021年《铸造技术》杂志征订启事

《铸造技术》杂志，月刊，1979年创刊，中国铸造协会会刊，被20余家数据库收录。中国标准刊号：ISSN1000-8365/CN61-1134/TG，国内外公开发行，国内邮发代号：52-64，国外发行号：M855。

报道范围：报道国内外铸造领域的先进科技成果、实用工艺技术、生产管理经验以及铸造行业发展动态。内容涵盖铸造成型工艺和铸造材料研究，并兼顾其他金属材料成型方法。

主要栏目：试验研究、工艺技术、生产技术、装备技术、特种铸造、实用成型技术、材料改性、应力控制与理化测试技术、今日铸造、企业精英人物专访等。

发行对象：国内外铸造企业，科研院所，高等学校，铸造原辅材料厂商，设备、仪器厂商，铸件采购商等。

广告范围：刊登铸造设备、熔炼设备、环保设备、铸造原辅材料、检测仪器以及铸件生产、热处理设备、科研成果转让等相关信息。

订阅方式及价格：

请从当地邮局订阅，也可以直接从铸造技术杂志社订阅。全年12期，每期定价25元，平寄全年300元（含邮费），挂号全年336元，快递全年420元。

海外：每期定价25美元，全年300美元。

银行汇款：

户　名：陕西铸造技术杂志社有限责任公司

账　号：3700 0235 0920 0091 309

开户行：中国工商银行西安市互助路支行

邮购地址：陕西省西安市碑林区友谊西路127号西北工业大学凝固楼301室

联系人：李巧凤　　电话/传真：13991824906

网址：www.zhuzaojishu.net　　E-mail：zzjs@263.net.cn

微信扫一扫 信息快知道