

粉末冶金 W/Re 合金靶材的显微结构及磁控溅射沉积性能

王跃明^{1,2}, 唐求豪², 熊翔³

(1. 湖南科技大学 难加工材料高效精密加工湖南省重点实验室, 湖南 湘潭 411201)

(2. 湖南科技大学 高温耐磨材料及制备技术湖南省国防科技重点实验室, 湖南 湘潭 411201)

(3. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘要: 为了研制高品质 W/Re 合金靶材, 采用机械混料、压制成形和真空烧结致密化工艺路线制备了纯钨及钨含量分别为 1%、5%、10%(质量分数)的钨/铼(W/Re)合金, 测试了 W/Re 合金的致密度、晶粒度及晶粒取向、磁控溅射沉积性能。研究表明, W/Re 合金致密度及纯度均随 Re 含量增加而逐渐提高, 而晶粒逐渐细化。W/10%Re 合金靶材晶粒尺寸主要介于 10~40 μm 之间, W/Re 合金晶粒随机分布, 并未出现明显的择优取向, 且其中小角度晶界 ($<10^\circ$) 达 85% 以上, 非常适用于磁控溅射镀膜。随着磁控溅射沉积压力的提高, W/Re 合金薄膜的晶粒尺寸逐渐细化, 镀膜表面平整程度逐渐提高, 薄膜的厚度呈逐渐增加的趋势。镀膜在 40.5°、58.6°、73.5°附近出现分别属(110)、(200)和(211)晶面的衍射峰, 且随着沉积压力的升高, (110)晶面衍射峰逐渐减弱, 而(200)晶面衍射峰则稍有增强。纯 W 靶材由于致密度及纯度偏低, 而且晶粒较粗大, 无法磁控溅射出完整理想的薄膜。

关键词: 粉末冶金; W/Re 合金靶材; 磁控溅射沉积性能; 薄膜

中图分类号: TG146.4⁺11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)03-1044-11

难熔金属钨具有高熔点、高导电性、高电子迁移抗力、高电子发射系数以及优良的高温稳定性等优点, 高纯钨及钨合金作为溅射镀膜材料可用于制作大规模集成电路的门电路材料、布线材料及屏蔽金属材料等领域^[1]。近年来, 国内外材料工作者在高纯钨靶材及钨合金(W-Ti 和 W-Si 等)靶材的研制及应用领域开展了大量工作, 相关研究成果已广泛应用于半导体大规模集成电路制造业^[2-11]。

相关研究表明^[12,13], 靶材致密度、纯度、晶粒尺寸及尺寸分布范围、晶粒取向、织构均为影响其溅射沉积性能的关键因素。以晶粒尺寸及尺寸分布为例, 细小尺寸晶粒靶的溅射速率要比粗晶粒快; 而晶粒尺寸相差较小的靶材, 沉积薄膜的厚度分布也较均匀。Re、Mo、Ta、Ti 等添加元素^[14]可对钨基体晶粒度及晶粒尺寸分布造成较大影响, 其中 Re 与 W 的原子序数相邻, 原子半径相近, 密度相仿, 熔点接近, 且 Re 的再结晶温度比 W 高出 500 $^\circ\text{C}$, Re 元素可提高 W/Re 合金的再结晶温度, 并可显著细化钨晶粒。因此, Re

元素是钨合金靶材的优选添加元素之一, W/Re 合金的成形制备技术也是目前国内外研究热点^[15-19]。

W/Re 合金的制备方法主要包括熔融铸造法、气相沉积法、等离子喷涂成形法及粉末冶金等。Luo 等人^[20]使用电弧熔炼法制备了 W-5.0%Re(质量分数)合金和 W-3.6%Re-0.33%ZrC(质量分数)合金, 测试并发现合金在 1.3×10^{-6} Pa 的真空环境中具备优异的蠕变性能。王芦燕等^[21]使用气相沉积法研究发现, 添加 3%~5%Re (质量分数)能够使 W 的再结晶起始温度提高 300~500 $^\circ\text{C}$ 。王跃明等^[22,23]用包覆法制备了 W/5%Re(质量分数)复合喷涂粉末, 再采用气氛保护等离子喷涂成形技术结合真空烧结技术制备 W/Re 合金构件。Pramanik 等^[24]采用放电等离子烧结技术制备了纯 W 和 W/xRe(x=3, 5, 质量分数, %)合金, 研究了 Re 对 W/Re 合金的微观结构以及致密度的影响, 发现了相同烧结温度下 W/5%Re 致密度更高。然而, 国内外 W/Re 合金研究主要围绕辐照析出机理和热电势展开, 对其显微结构及磁控溅射沉积性能的研究报道较

收稿日期: 2020-03-10

基金项目: 湖南省自然科学基金 (2016JJ5029); 湖南省军民融合产业发展专项资金 (2016B116J1); 高端轴承摩擦学技术与应用国家地方联合工程实验室 (河南科技大学)开放基金 (201913); 材料表界面科学与技术湖南省重点实验室 (中南林业科技大学)开放基金 (KFBJM2019002)

作者简介: 王跃明, 男, 1979 年生, 博士, 讲师, 湖南科技大学材料科学与工程学院, 湖南 湘潭 411201, 电话: 0731-58290782, E-mail: wym_@163.com

少。为此,本研究采用粉末冶金法制备了 W/Re 合金靶材,对原材料的成分配比及真空烧结 W/Re 合金制品的致密度、微区成份、晶粒尺寸及分布、晶粒取向分布等开展了系统研究,并对比分析了纯 W 及 W/10%Re 合金靶材的磁控溅射镀膜性能。

1 实验

实验用钨粉纯度为 99.95%,其形貌呈现较规则的多边形颗粒,小颗粒附着在大颗粒上,团聚较为严重,见图 1a。由激光粒度分析曲线图 1b 可见,钨粉的平均粒径为 8.5 μm 。实验用铼粉纯度为 99.90%,铼粉的形貌呈现不规则的片状,相互交叠在一起,见图 1c。经测定,铼粉的平均粒径为 31.0 μm ,见图 1d。

采用卧式混料机分别制备了 W/1%Re、W/5%Re 及 W/10%Re(质量分数,下同)复合粉末,混料时间均为 6 h。采用 Y41-20T 型四柱液压成型机将复合粉末压制成型,压力为 10 MPa,保压时间为 15 s。然后将压制粗坯置于 GJJ-23-250-2.5 型真空中频感应烧结炉中,烧结炉首先抽真空至 300 Pa;随后以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 850 $^{\circ}\text{C}$,并于 850 $^{\circ}\text{C}$ 预烧 150 min;接着以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 2250 $^{\circ}\text{C}$,并于 2250 $^{\circ}\text{C}$ 保温 420 min;以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速度随炉冷却至 23 $^{\circ}\text{C}$ 后,充入保护性 N_2 ,最后取出样品。

采用 JGP450 磁控溅射沉积系统开展纯 W 及 W/10%Re 合金靶材的磁控溅射镀膜实验,选用单晶硅片作为衬底,放入真空室前需对单晶硅基片表面进

行彻底清洗,以确保薄膜的整体性、均匀性及薄膜与衬底之间结合力。磁控溅射实验具体按照下列步骤进行:(1)实验前对基片进行清洗,首先用石油醚超声波清洗 20 min,而后再置入去离子水中清洗 10 min,最后经无水乙醇清洗后用电吹风吹干;(2)将样品放置在设备的加热台上,然后开启循环水;(3)用该设备泵抽系统抽真空,达到真空室最低要求 5.0×10^{-4} Pa;(4)将样片加热到指定温度 200 $^{\circ}\text{C}$;(5)通过流量计,将定量 Ar 20 mL/min 通入腔体中;(6)调节腔体内压力值,保持稳定;(7)开机直流电源,生长膜层;(8)膜层生长完毕后,真空条件下冷却到 100 $^{\circ}\text{C}$ 以内,取样片。

W/Re 合金靶材磁控溅射镀膜参数如表 1 所示。

使用阿基米德排水法测定 W/Re 合金样品的密度;使用 Rigaku 2550 型 X 射线衍射仪分析 W/Re 复合粉末、真空烧结 W/Re 合金及磁控溅射薄膜的物相组成;镶嵌后的金相试样经水磨砂纸打磨与金刚石研磨膏抛光后,采用氨水与双氧水按 1:2 比例配制的腐蚀剂进行腐蚀,腐蚀时间为 30 s;使用 Quanta 250 FEG 型及 Nova NanoSEM 230 型扫描电子显微镜观察 W/Re 复合粉末、真空烧结 W/Re 合金及其磁控溅射镀膜的表面形貌和断口形貌;使用 JXA-8230F 型场发射电子探针分析 W/Re 合金元素面分布;对 W/Re 合金样品进行振动抛光处理,采用美国 FEI 公司产 Helios Nanolab G3 UC 型双束电子显微镜测定 W/Re 合金的晶粒形貌、晶粒尺寸及晶粒取向分布。

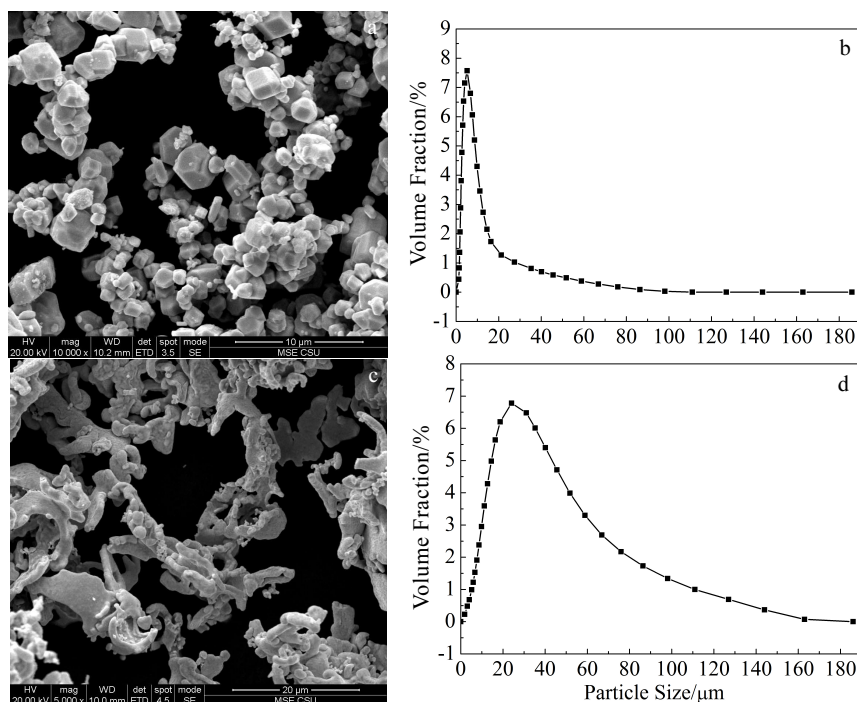


图1 实验用钨粉和铼粉形貌与粒度

Fig.1 SEM morphologies (a, c) and laser particle size distributions (b, d) of tungsten (a, b) and rhenium (c, d) powder

表 1 纯 W 及 W/Re 合金靶材磁控溅射镀膜工艺参数

Table 1 Magnetron sputtering parameters of pure W and W/Re alloy target (work pressure)								
No.	Ar flow rate/ mL·min ⁻¹	Working pressure/Pa	Base pressure /×10 ⁻⁴ Pa	DC powder/ W	Sample rotating speed/r·min ⁻¹	Heating temperature/℃	Sputter time/ min	Target material
1	50	0.20	6.0	30	10	300	60	W/10Re
2	50	0.30	6.0	30	10	300	60	W/10Re
3	50	0.40	6.0	30	10	300	60	W/10Re
4	50	0.50	6.0	30	10	300	60	W/10Re
5	50	0.20	6.0	30	10	300	60	Pure W

2 结果与讨论

2.1 W/Re 复合粉末形貌及物相分析

由 W/Re 复合粉末 SEM 显微形貌 2a~2c 可见，W/Re 复合粉末团聚严重。随着 Re 含量增加，图中片状粉末颗粒增多，且从图 2d 中还可观察到细颗粒 W 粉黏附在片状 Re 颗粒表面的现象。由 W/Re 复合粉末激光粒度分析曲线图 2d 可见，Re 含量分别设定为 1%、5%、10% 时，W/Re 复合粉末平均粒度分别为 14.6、15.1、16.2 μm。由图 1b 和图 1d 可知，Re 粉粒度明显大于 W 粉粒度，导致随着 Re 粉添加量增加，W/Re 复合粉末平均粒度逐渐增大。

图 3 为纯 W 及 W/Re 复合粉末 XRD 图谱。从图 3 中可观察到以 W 相为主、Re 相为辅的衍射峰，这是因为 Re 粉通过机械振动均匀分布在 W 颗粒之中，两

者之间并未发生合金化，且随着 Re 含量的增加，Re 峰逐渐增多，其衍射峰值也逐渐增强。

2.2 真空烧结 W/Re 合金形貌及物相分析

图 4 为真空烧结纯 W 及 W/Re 合金 SEM 照片。由图 4 可见，纯 W 及 W/Re 合金中均可观察到微细孔隙。随着 Re 含量的增加，微细孔隙存在逐渐减少的趋势。经测定，纯 W、W/1%Re、W/5%Re、W/10%Re 样品的密度分别为 17.5、17.9、18.4 及 18.9 g/cm³。分析表明，经真空烧结后的纯 W 和 W/Re 合金成分均匀。随着 Re 含量的增加，W/Re 合金的致密度逐渐提高，说明 Re 起到了提升合金致密度的作用，这与 Pramanik 等^[24]的研究结论是一致的。据报道^[25]，靶材致密度提高，磁控溅射过程中靶材的侵蚀率和薄膜的沉积率也会随之提高，同时溅射膜的电阻减小，薄膜的性能提高。

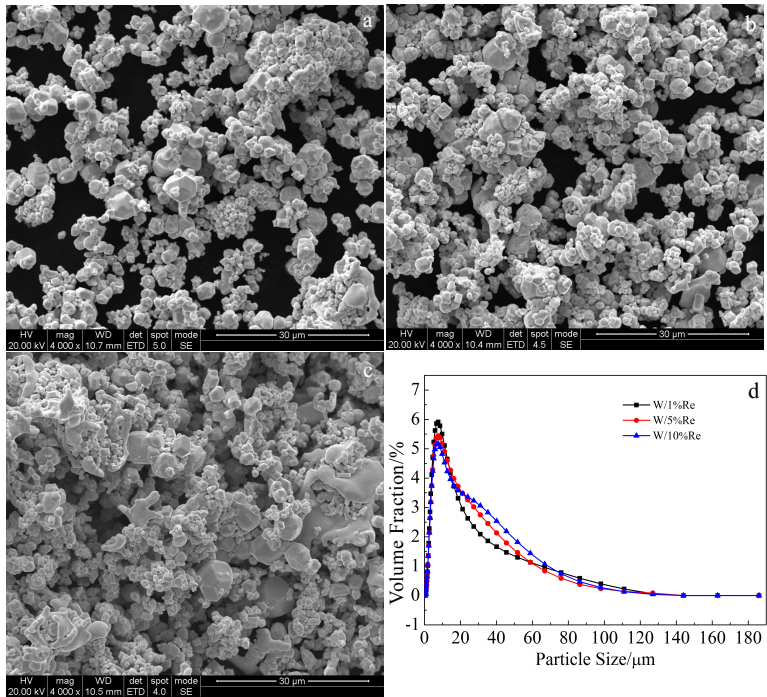


图 2 W/Re 粉末 SEM 形貌照片和激光粒度分析曲线

Fig.2 SEM morphologies (a~c) and laser particle size distributions (d) of W/Re powder: (a) W/1%Re, (b) W/5%Re, and (c) W/10%Re

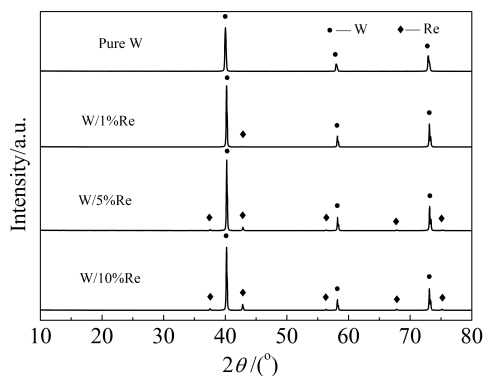


图3 纯W及W/Re混合粉末XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of pure W and W/Re mixed powder

由腐蚀后的金相图5可见, 纯W和W/Re合金的晶粒均呈现多边形, 且晶粒尺寸较为均匀。当Re含量为1%时, 其晶粒尺寸较纯W无明显差异; 当Re含量增加至5%、10%时, 晶粒明显细化。分析表明, Re在高温真空烧结过程中起到了抑制晶粒长大的作用。相关研究表明^[26], 同种靶材, 晶粒尺寸较小的靶材比晶粒尺寸大的沉积速率快, 且成膜质量高。因此Re有助于提高W靶材的溅射沉积速率和成膜质量。

与纯钨衍射峰一致, 从真空烧结W/Re合金的XRD图谱(图6)中仅可观察到W衍射峰, 而无Re衍射峰。分析表明, W粉和Re粉在高温真空烧结过程中发生元素扩散, Re元素完全固溶入W基体中, 因而Re衍射峰消失。

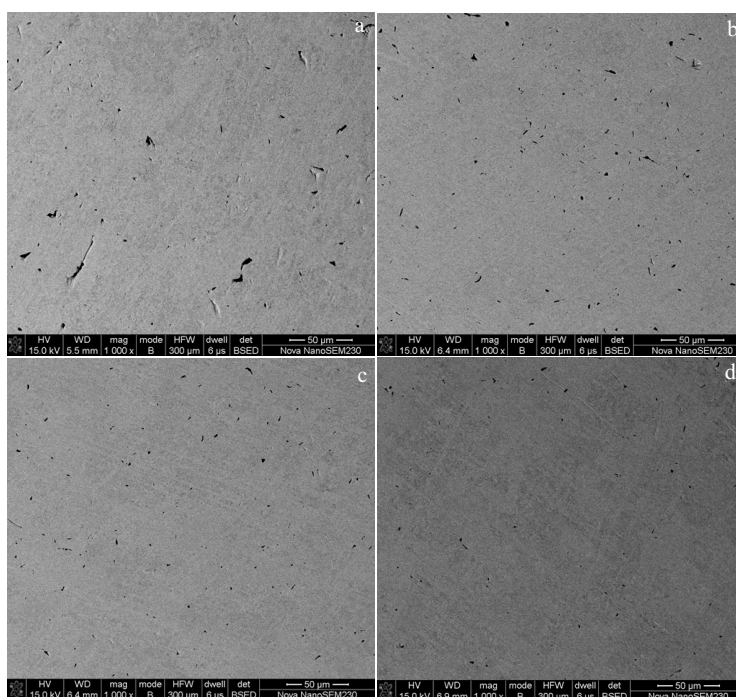


图4 真空烧结纯W及W/Re合金SEM照片

Fig.4 SEM images of pure W (a) and W/Re alloys fabricated by vacuum sintering: (b) W/1%Re, (c) W/5%Re, and (d) W/10%Re

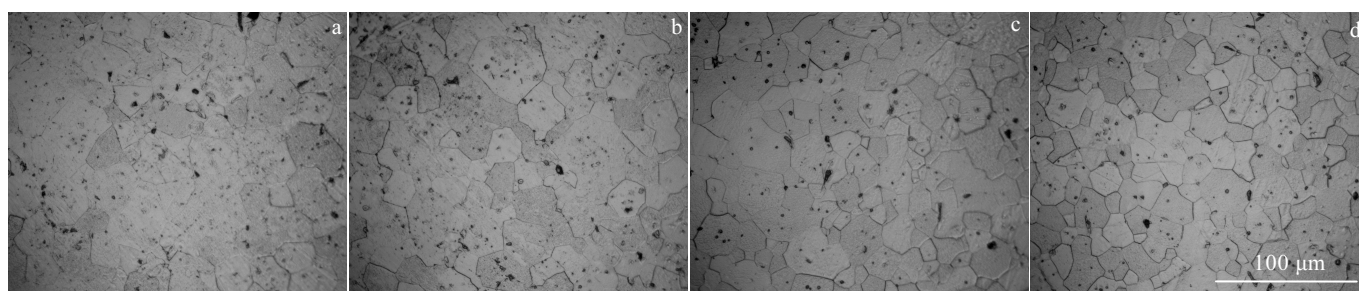


图5 纯W及W/Re合金腐蚀形貌照片

Fig.5 Metallographic images of pure W (a) and W/Re alloys: (b) W/1% Re, (c) W/5%Re, and (d) W/10%Re

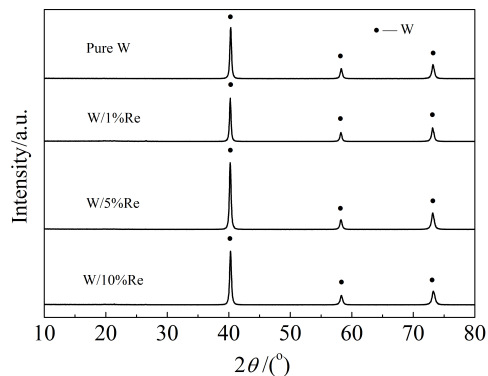


图 6 真空烧结纯 W 及 W/Re 合金 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of pure W and W/Re alloys fabricated by vacuum sintering

图 7a~7d 和图 7e~7g 分别为 W 元素和 Re 元素在纯 W 和 W/Re 合金靶材检测区域中的元素面分布照片。图中元素浓度的高低用颜色的深浅来区分，颜色越深浓度越高。图中可见，检测区域内各处颜色接近，

代表浓度相近，说明样品具有单一相，且 W 元素和 Re 元素分布均匀。随 Re 元素含量增大，检测区域 W 元素颜色越来越浅，说明 W 元素浓度逐渐降低，符合 W/Re 合金中元素含量的变化规律。分析表明，真空烧结过程中 Re 元素完全固溶到了 W 基体中，Re 元素的添加并未影响到 W 元素的分布，W/Re 合金元素分布非常均匀。此外，靶材组织的均匀性对溅射薄膜的均匀性有影响，而真空烧结技术制备的靶材成分分布均匀，因此有利于提高溅射薄膜的均匀性。图 7h~7k 为纯 W 和 W/Re 合金靶材检测区域中 O 元素的元素面分布照片。从图中可以看出，真空烧结下的 W/Re 合金靶材 O 元素含量较低，并且随着 Re 含量增高，O 元素分布减少，Re 添加相提高了靶材的抗氧化性。分析表明，W 中添加 Re 可使价电子从 Re 转移到 W 的晶格上，从而降低了 O 在 W/Re 合金晶间的溶解度^[27]。磁控溅射镀膜对靶材纯度要求极高，真空烧结和 Re 添加相可对钨基体起到极好的防护作用，因而可有效提高靶材的纯度。

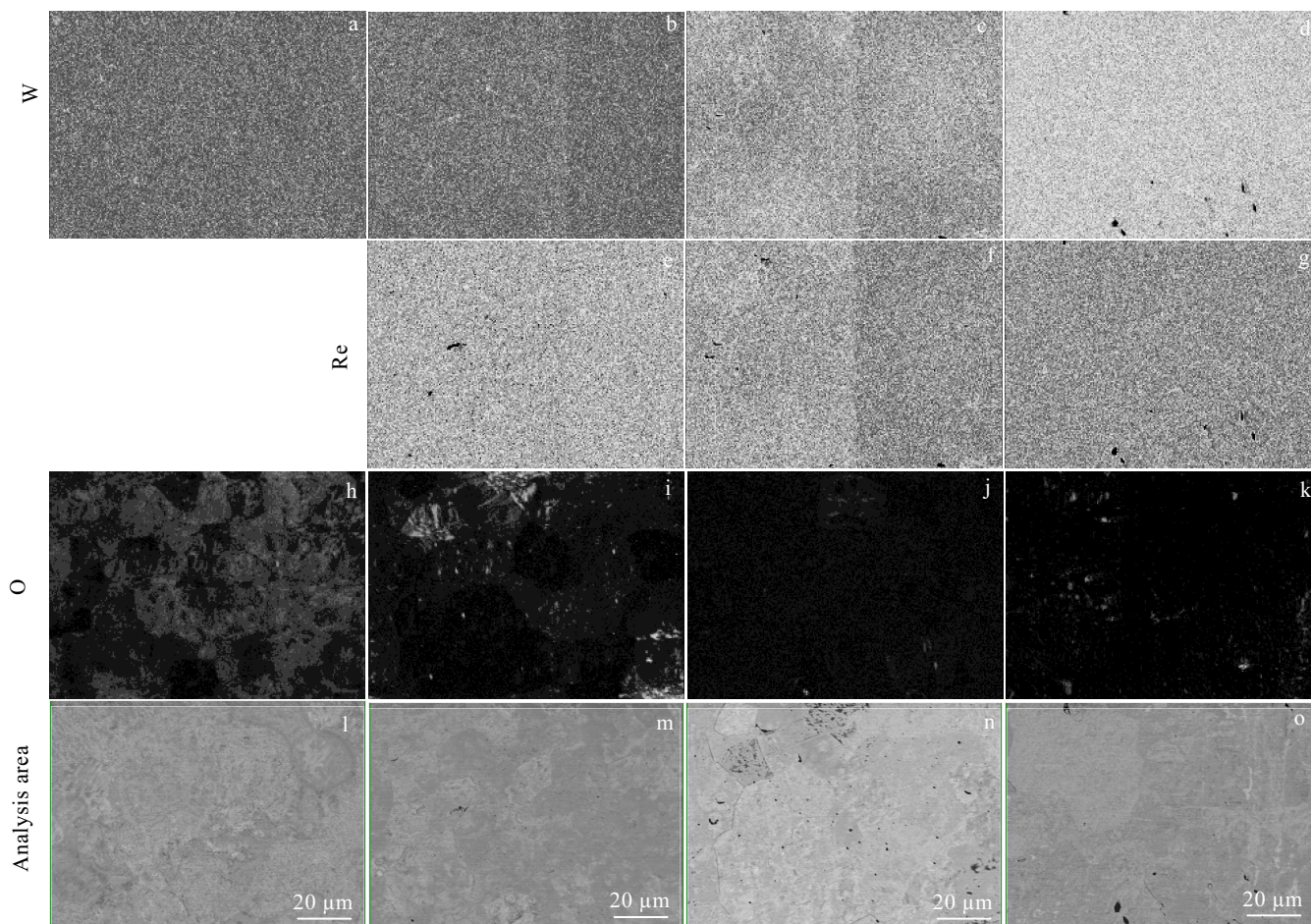


图 7 纯 W 及 W/Re 合金靶材 EPMA 元素面分布照片

Fig.7 EPMA element mapping of pure W (a, h, l) and W/Re alloy targets: (b, e, i, m) W/1%Re; (c, f, j, n) W/5%Re; (d, g, k, o) W/10%Re

据报道^[28, 29], 靶材中的杂质成分以及气孔中的氧和水分会对溅射薄膜造成污染。为了提高沉积薄膜的性能, 需尽可能降低靶材中杂质含量, 减少污染, 以提高其纯度。

由上述分析可见, W/10%Re 合金靶材密度最高、晶粒最为细小且纯度最高, 因而本研究选择 W/10%Re 合金靶材开展其磁控溅射沉积性能及镀膜性能研究。由图 8 中 EBSD 图可见, W/10%Re 合金靶材较致密, 晶粒均由细小的等轴晶粒组成, 晶粒呈不规则多边形。

靶材中各指定取向晶粒的含量可通过计算直观地表示出来, 图 9 为 W/10%Re 合金靶材在<001>、<011>及<111>3 种指定取向晶粒的分布情况及比例, 其<001>、<011>及<111>3 种取向的晶粒含量分别为 12.1%、21.2%及 12.7%, 并未出现明显的择优取向。相关研究表明^[30], 靶材晶粒取向越随机分布, 则溅射速度越快, 溅射膜的均匀性越好。因此, 本研究 W/Re 合金靶材的随机晶粒取向对其磁控溅射沉积性能是有利的。

图 10a 为 EBSD 图计算得到的晶粒尺寸分布。由图 10a 可见, W/10%Re 合金靶材晶粒细小均匀, 大部分晶粒尺寸介于 10~40 μm 之间。由晶界取向差分布图 10b 可见, W/10%Re 合金中小角度晶界 (<10°) 达 85%以上, 而大角度晶界较少。

2.3 磁控溅射沉积压力对镀膜的影响研究

为了获取 W/Re 合金薄膜的表面形貌信息, 对磁控溅射薄膜样品进行了 SEM 测试。测试结果如图 11 所示, 所有图片均放大 100 000 倍。

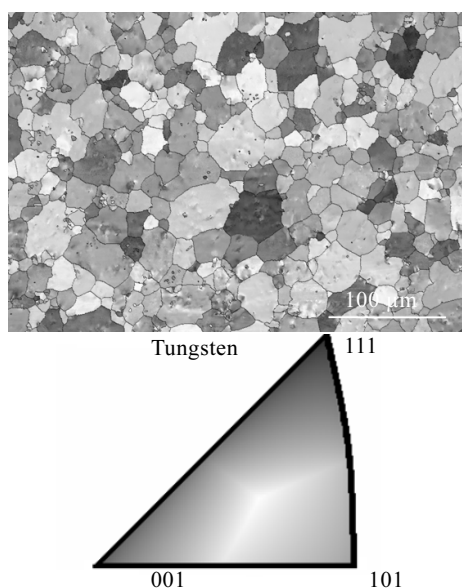


图 8 W/10%Re 合金靶材大面积 EBSD 图

Fig.8 Large area EBSD images of W/10%Re alloy target

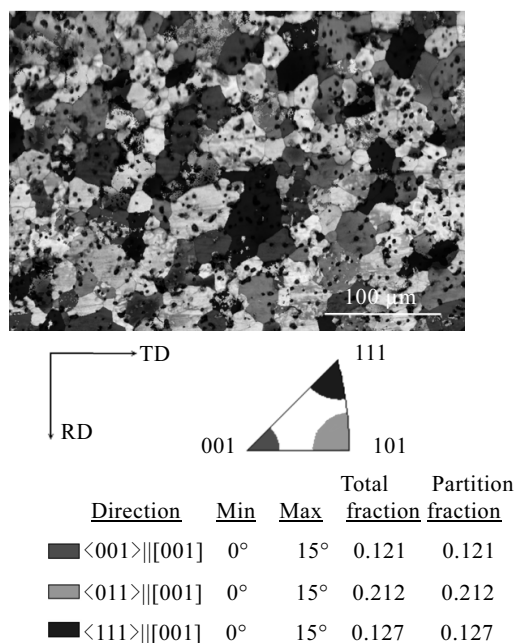


图 9 W/10%Re 合金靶材指定取向晶粒的分布情况及比例

Fig.9 Distribution and proportion of given direction grains of W/10%Re alloy target

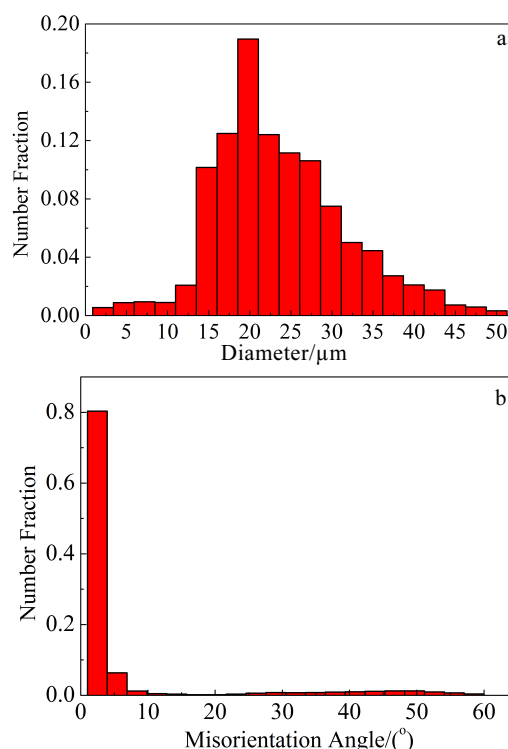


图 10 W/10%Re 合金靶材晶粒尺寸分布及晶界取向差分布

Fig.10 Grain size distribution profile (a) and misorientation angle profile (b) of W/10%Re alloy target

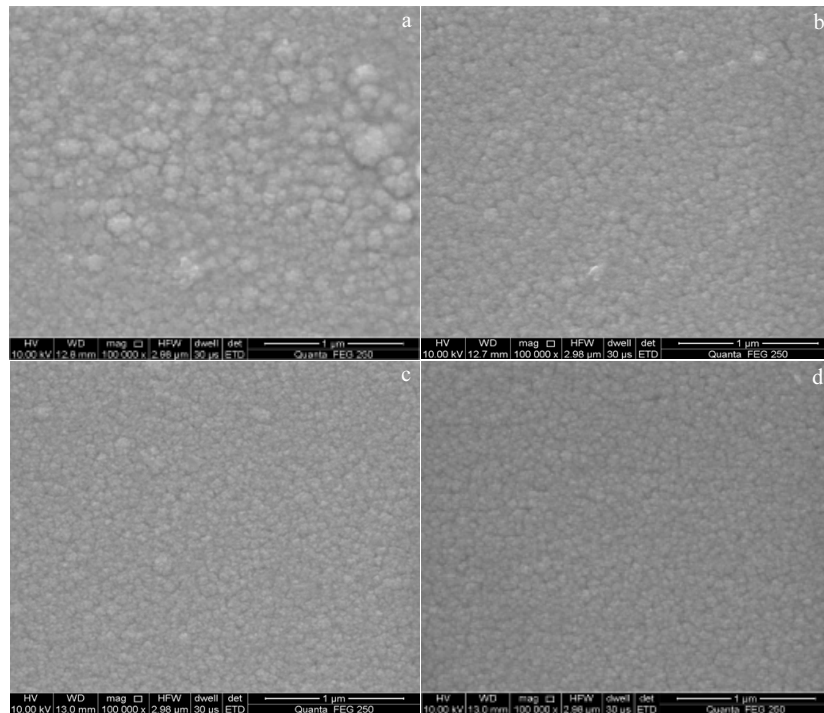


图 11 不同沉积压力条件下的 W/R 合金镀膜 SEM 表面形貌

Fig.11 SEM morphologies of W/Re alloy films under different sputtering pressures: (a) 0.2 Pa, (b) 0.3 Pa, (c) 0.4 Pa, and (d) 0.5 Pa

由图 11a 可见, 溅射压力为 0.2 Pa 时, 镀膜表面较疏松, 可观察到较多粗大颗粒, 颗粒间有较大的间隙。图 11b 显示镀膜表面较为致密, 晶粒尺寸细小, 颗粒度基本均匀, 有少数较大晶粒出现, 晶粒间隙较小, 镀膜微观表面基本平整。图 11c 显示镀膜表面致密, 晶粒细小均匀, 有极个别尺寸较大晶粒存在, 晶粒间隙小, 镀膜微观表面平整。图 11d 显示镀膜表面十分致密, 晶粒尺寸非常细小, 颗粒度十分均匀, 晶粒间隙很小, 镀膜微观表面十分平整。

由此可见, 在沉积压力 0.2~0.5 Pa 过程中, 随着沉积压力的增加, 磁控溅射钨镀膜表面致密度逐渐增加, 晶粒尺寸越来越细小, 颗粒度越来越均匀, 镀膜表面平整程度逐渐提高。分析认为, 由于溅射产生的原子在达到基片之前与沉积室内其他粒子(主要是氩原子)发生碰撞, 靶材原子所载能量就会降低; 当沉积压力逐渐增加, 沉积室内氩原子密度就会相应升高, 而由于中途碰撞的原因溅射原子所携带的能量就会相应降低。其所载能量的降低, 一方面会导致溅射原子到达基片后的迁移能力降低, 使得成膜时形成的晶核密度变大, 而每个晶核的尺寸就会变小, 从而导致形成的晶粒尺寸减小; 另一方面, 原子所载能量的降低, 使晶粒难以完全长大, 结晶程度较差, 也导致晶粒细小。而且, 由于晶核的排列密布, 晶粒的尺寸细小,

所以整个镀膜表面形貌会因沉积压力的增加而呈现出越来越平整致密的特征。

图 12 为镀膜断面形貌。由图 12 可见, 沉积压力为 0.2 Pa 时, 薄膜的厚度仅约 200 nm。随着沉积压力的升高, 镀膜厚度逐渐增厚。镀膜断面均为定向凝固柱状晶, 由于晶粒十分细小, 无法清晰辨认出柱状晶间界面。另外, 基片和镀膜之间存在明显的结合面, 说明沉积过程中元素扩散程度较低, 镀膜断面无裂纹, 镀膜与基片界面无明显孔隙, 镀膜与基片之间的粘合性良好。

分析表明, Ar 气体的影响不仅在于电离产生离子体, 碰撞靶材使其释放出靶材原子, 同时也会阻碍靶材原子的飞行过程。当沉积压力 0.2 Pa 时, 虽然在这种比较低的气压下溅射出来的靶材原子比较少, 但是气体对靶材原子的阻碍效果更低, 因此镀膜厚度也不是很薄, 在气压增加到 0.3 Pa 的过程中, 靶材受到等离子体轰击释放原子的增益低于气体对靶材原子的阻碍增益, 因此钨原子在基片上的沉积数目不会因沉积气压的增大而增加, 镀膜厚度变化并不明显。随着沉积压力的继续提高至 0.4、0.5 Pa, 气体电离产生的离子数大大增加, 靶材受到撞击释放原子的增益大于气体对靶材原子的阻碍增益, 因此钨原子在基片上的沉积数目会增多, 镀膜厚度相应增加。

图 13 给出了 W/Re 合金薄膜在不同沉积压力下的

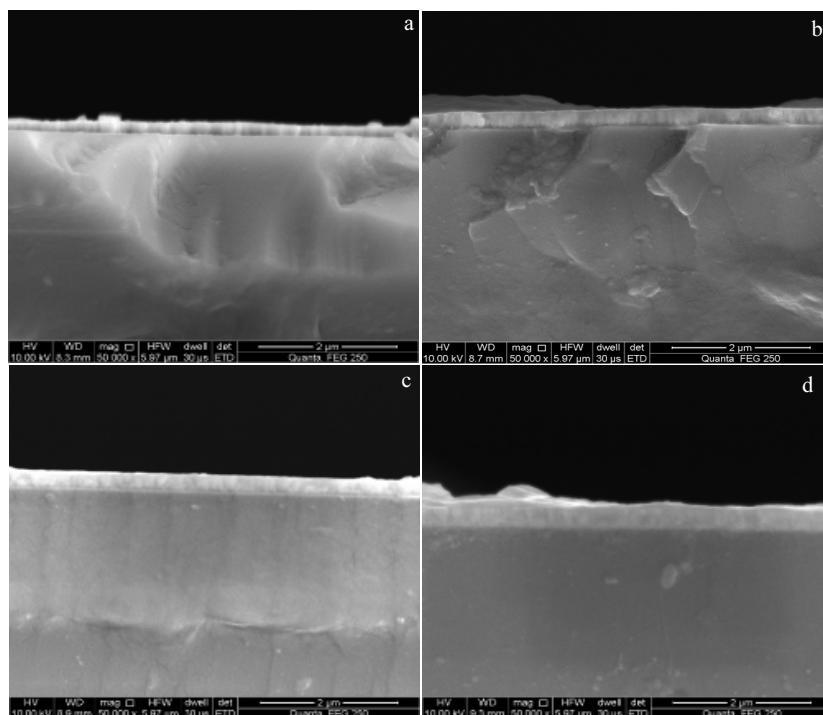


图 12 不同沉积压力条件下的 W/Re 合金镀膜断口形貌

Fig.12 SEM fracture surface morphologies of W/Re alloy films under different sputtering pressures: (a) 0.2 Pa, (b) 0.3 Pa, (c) 0.4 Pa, and (d) 0.5 Pa

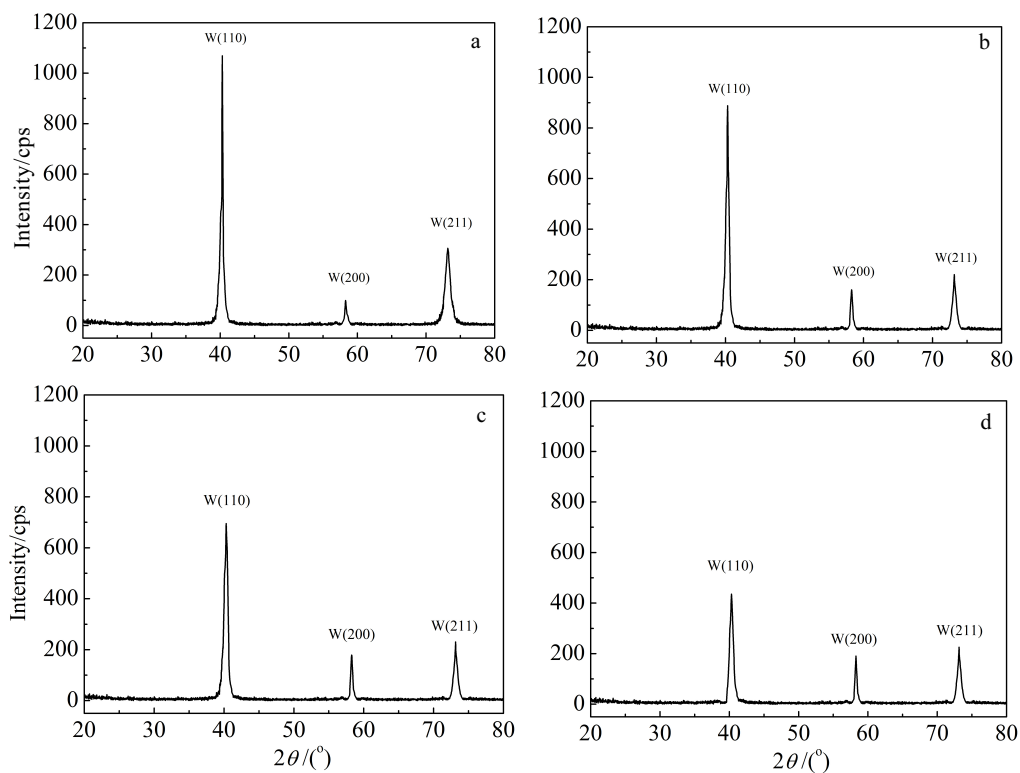


图 13 不同沉积压力条件下的 W/Re 合金镀膜 XRD 图谱

Fig.13 XRD patterns of W/Re alloy films under different sputtering pressures: (a) 0.2 Pa, (b) 0.3 Pa, (c) 0.4 Pa, and (d) 0.5 Pa

XRD 图谱。从图中可观察到镀膜在 40.5° 、 58.6° 、 73.5° 附近出现了分别属 α -W(110)、(200)和(211)晶面的衍射峰,这说明磁控溅射沉积的薄膜为体心立方 α -W,且呈现出多晶相结构。从 XRD 图谱中未发现其它物质相的衍射峰,这说明所制备的 W/Re 合金薄膜纯度较高。与此同时,图中还可观察到(110)晶面的衍射峰强度相对较大,其它相衍射峰值相对较弱,这说明磁控溅射沉积过程中薄膜沿着(110)晶向择优生长,而其它 2 个晶向的生长趋势相对较弱。此外,比较不同沉积压力下薄膜的 XRD 谱图还可发现,随着沉积压力升高,(110)晶面衍射峰强度逐渐减弱,而(200)晶面衍射峰的强度则稍有增高。分析表明,随着沉积压力的升高,薄膜晶粒逐渐细化,同时造成其沿着(200)晶面生长趋势稍有增强。

为了对比 W 靶材与 W/Re 合金靶材的溅射沉积性能,在沉积压力为 0.2 Pa 和溅射功率为 80 W 的条件下对 W 靶材进行了磁控溅射镀膜实验,作为对照。

图 14 为经真空烧结处理后的粉末冶金钨靶材在单晶硅基片上沉积 W 薄膜 SEM 形貌照片。由图 14a

可见,单晶硅基片上收集的 W 薄膜不连续完整,较多部位并未收集到 W 薄膜。局部放大图 14b 可见, W 薄膜表面存在较多裂纹,且不平整光滑,除可观察到大量颗粒状凸起外,还可观察到不少长条状凸起。红框所选部位 10000 倍下 SEM 照片如图 14c 所示,从图中可观察到长条状凸起上存在层状裂纹,周围分布着不少颗粒。所选颗粒在 50000 倍下 SEM 照片如图 14d 所示,该处薄膜边缘翘起,周围存在复杂微观裂纹, W 薄膜质量较差。分析表明,经真空烧结处理后,粉末冶金钨靶材的孔隙率仍偏高、晶粒较粗大,对镀膜的沉积速率有着显著影响。靶材孔隙率越小,相同时间里,原子被 Ar 离子溅射出来的数量就越多,故而薄膜的沉积速率也较快。孔隙率越高,原子被 Ar 离子溅射出来的数量就越少,故而薄膜的沉积速率显著下降。当钨靶材中的孔隙率增大到一定程度时, Ar 高速冲击到靶材表面时,碰撞到孔洞的可能性大幅提高,造成“打弧”现象, W 原子无法被稳定溅射出来,因而无法形成完整理想的 W 薄膜,严重影响到镀膜质量。

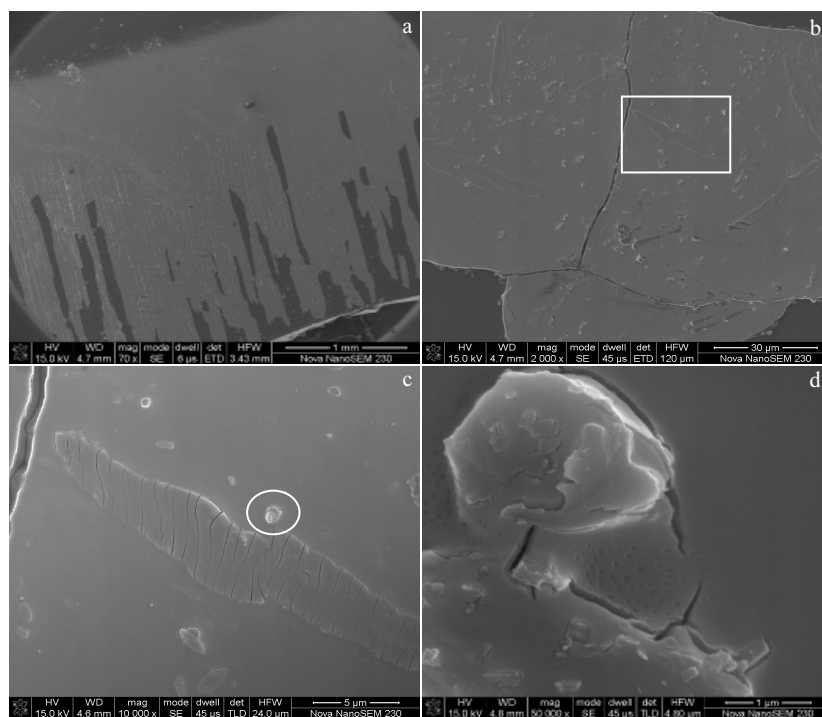


图 14 纯钨靶材经磁控溅射后单晶硅表面钨镀膜 SEM 形貌照片

Fig.14 SEM morphologies of magnetron sputtering W film on monocrystalline silicon from pure W target

3 结 论

1) 机械混料及真空烧结制备了纯 W、W/1%Re、W/5%Re 及 W/10%Re 合金。真空烧结致密化过程中, Re 元素完全固溶入 W 基体中形成 W/Re 固溶体,合

金成分均匀。随着 Re 含量的增加, W/Re 合金的致密度及纯度逐渐提高,且其晶粒逐渐细化。

2) 真空烧结 W/10%Re 合金靶材纯度极高,其晶粒细小均匀,大部分晶粒尺寸介于 $10\sim 40\ \mu\text{m}$ 之间, W/Re 合金沿 $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 011 \rangle$ 及 $\langle 111 \rangle$ 3 种取向的晶粒分

别占到总晶粒数的 12.1%、21.2%及 12.7%, 并未出现明显的择优取向, 且其中小角度晶界 ($<10^\circ$) 达 85% 以上, 这些对提高其磁控溅射沉积性能均是有利的。

3) 溅射沉积压力对 W/Re 合金薄膜微观结构及性能有着重要影响。随着沉积压力的提高, 薄膜的晶粒呈现出细化趋势, 镀膜表面平整程度逐渐提高, 薄膜的厚度呈逐渐增加的趋势。镀膜在 40.5° 、 58.6° 、 73.5° 附近出现了分别属(110)、(200)和(211)晶面的衍射峰, 且随着沉积压力的增大, (110)晶面衍射峰强度逐渐减弱, 而(200)晶面衍射峰的强度则稍有增强。

4) 粉末冶金钨靶材的孔隙率偏高、晶粒较粗大且纯度相对偏低, 导致 W 原子无法被稳定溅射出来, 因而未能在单晶硅基材表面形成完整理想的 W 薄膜, 严重影响到镀膜质量。

参考文献 References

- [1] Yu Yang, Song Jiupeng, Bai Feng *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2015, 53: 98
- [2] Wei Xiuyu(魏修宇). *Cemented Carbide*(硬质合金)[J], 2017, 34(5): 353
- [3] Bai Feng(白 锋). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Xiamen: Xiamen University, 2015
- [4] Ma Yunzhu(马运柱), Liu Ye(刘 业), Liu Wensheng(刘文胜) *et al.* *Materials Science and Technology*(材料科学与工程)[J], 2014, 22(1): 30
- [5] Wang Zanhai(王赞海), Wang Xingming(王星明), Chu Maoyou(储茂友) *et al.* *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2006, 30(5): 117
- [6] Ding Zhaochong(丁照崇), He Jinjiang(何金江), Luo Junfeng(罗俊锋) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(6): 1403
- [7] Wang Qingxiang(王庆相), Fan Zhikang(范志康). *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2009, 27(1): 52
- [8] Wang Yueming, Tang Qiuhao, Chen Deqiang *et al.* *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2020, 87: 105 116
- [9] Wang Yueming(王跃明), Tang Qiuhao(唐求豪), Yan Zhiqiao(闫志巧) *et al.* *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2018, 46(10): 104
- [10] Gao Bo(高 波), Shao Lifeng(邵利峰), Zhang Huifeng(张惠丰). *World Nonferrous Metals*(世界有色金属)[J], 2017, 33(10): 249
- [11] Lipski A R, Lefferts R S. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*[J], 2011, 655(1): 41
- [12] Jin Yongzhong(金永中), Liu Dongliang(刘东亮), Chen Jian(陈 建). *Journal of Sichuan University of Science & Engineering(Natural Science Edition)*(四川理工学院学报, 自然科学版)[J], 2005, 18(3): 22
- [13] Yang Anheng(阳岸恒), Zhu Yong(朱 勇), Deng Zhiming(邓志明) *et al.* *Precious Metals*(贵金属)[J], 2014, 35(3): 45
- [14] Xia Yaoqin(夏耀勤), Wang Dingchun(王鼎春), Wang Jingsheng(王敬生) *et al.* *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2001, 22(4): 76
- [15] Cheng Tingyu(程挺宇), Xiong Ning(熊 宁), Peng Kaiyuan(彭楷元) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(2): 373
- [16] Wang Haizhe(王海哲), Yang Shengliang(杨盛良). *Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2005, 23(S2): 189
- [17] Cui Zhongqi(崔忠圻), Liu Beixing(刘北兴). *Metallurgy and Heat Treatment Principle*(金属学与热处理原理)[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 1998
- [18] Park J J. *Materials Science and Engineering A*[J], 1999, 265(1-2): 174
- [19] Yang Kai(杨 凯), Cao Biao(曹 彪), Yu Wenjie(余文捷). *Electric Welding Machine*(电焊机)[J], 2010, 40(5): 139
- [20] Luo A H, Jacobson D L. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 1992, 11 (2): 97
- [21] Wang Luyan(王芦燕), Wang Congzeng(王丛曾), Ma Jie(马捷) *et al.* *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2006, 19(6): 39
- [22] Wang Yueming(王跃明), Chen Menghua(陈梦华), Li Yue(李 月) *et al.* *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2016, 36(4): 24
- [23] Wang Yueming, Xiong Xiang, Zhao Zhongwei *et al.* *Materials Transactions*[J], 2014, 55(4): 713
- [24] Pramanik S, Srivastav A K, Jolly B M *et al.* *Advanced Powder Technology*[J], 2019, 30(11): 2779
- [25] Lo C F, Peter M D, Darryl D *et al.* *Journal of Electronic Materials*[J], 2005, 34(12): 1468
- [26] Wang Hui(王 晖), Xia Mingxing(夏明星), Li Yanchao(李延超) *et al.* *China Tungsten Industry*(中国钨业)[J], 2019, 34(1): 64
- [27] Yin Xieshi(印协世). *Tungsten/Rhenium Alloy and Tungsten/Rhenium Thermocouple*(钨铼合金和钨铼热电偶)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1992: 7
- [28] Liu Zhijian(刘志坚), Chen Yuanxing(陈远星), Huang Weijia(黄伟嘉) *et al.* *Southern Metals*(南方金属)[J], 2003, 23(6): 23
- [29] Tan Qiang(谭 强). *China Molybdenum Industry*(中国钼

业)[J], 1998, 22(1): 26

[30] Guan Chong(关 冲), He Jinjiang(何金江), Zeng Hao(曾 浩)

et al. Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)[J], 2017,

41(2): 120

Microstructure and Magnetron Sputtering Properties of W/Re Alloy Targets Fabricated by Powder Metallurgy

Wang Yueming^{1,2}, Tang Qiuha², Xiong Xiang³

(1. Hunan Provincial Key Laboratory of High Efficiency and Precision Machining of Difficult-to-Cut Material, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

(2. Hunan Provincial Key Defense Laboratory of High Temperature Wear-Resisting Materials and Preparation Technology, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

(3. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: In order to development high quality W/Re alloy targets, pure W and W/Re alloy (with 1wt%, 5wt% and 10wt% Re) were fabricated by mechanical mixing, press forming and vacuum sintering. Properties such as relative density, grain size and direction, magnetron sputtering of W/Re alloy were investigated. The results show that both relative density and purity of W/Re alloy increase with the increase of the Re content. In addition, grain size decreases with Re addition. And grain size of W/10wt%Re alloy target is mainly distributed between 10 and 40 μm . The grain size of W/Re alloy is randomly distributed without preferred orientation. And content of small angle grain boundary ($<10^\circ$) of W/10wt%Re alloy is more than 85%. The grain size of W/Re alloy thin film is gradually refined as deposition pressure of magnetron sputtering increases. Meanwhile, both surface flatness and thickness of thin film are gradually increased. XRD spectra of thin films show that (110), (200) and (211) diffraction peaks appear near 40.5° , 58.6° and 73.5° , respectively. As the deposition pressure increases, the intensity of (110) diffraction peaks decreases gradually, while that of (200) diffraction peaks increases gradually. However, perfect thin film is impossibility prepared by magnetron sputtering from pure W target for its low density and purity with large grain size.

Key words: powder metallurgy; W/Re alloy target; magnetron sputtering property; thin film

Corresponding author: Wang Yueming, Ph. D., Lecturer, School of Materials Science and Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, P. R. China, Tel: 0086-731-58290782, E-mail: wym_@163.com