

磁控溅射用 CoCrPt 系靶材制备技术研究进展

陈松, 耿永红*, 王传军, 闻明, 张俊敏, 毕璐, 李艳琼, 谭志龙, 张昆华, 管伟明
(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘要: 目前在高密度磁记录薄膜中大量使用到 CoCrPt 系溅射靶材。重点介绍了 CoCrPt 系磁性靶材国内外发展现状, 靶材制备中的主要工艺以及质量控制内容和方法, 最后分析了存在的技术难点和需要解决的问题。

关键词: 金属材料; 粉末冶金; CoCrPt; 溅射靶材; 熔铸法; 质量控制

中图分类号: TG146.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)01-0074-05

Research Progress of CoCrPt System Targets Fabrication

CHEN Song, GENG Yonghong*, WANG Chuanjun, WEN Ming, ZHANG Junmin,
BI Jun, LI Yanqiong, TAN Zhilong, ZHANG Kunhua, GUAN Weiming
(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: The CoCrPt system sputtering target has been widely used in high density of layer thin-film magnetic recording storage media preparation. The research progress on CoCrPt system sputtering targets was summarized from recent relevant patents and reports. The process and preparation methods of those magnetic sputtering targets were mainly discussed and analyzed. The key points of target's quality control were listed and studied in detail. At last, important technology problems and main difficulties which occurred in CoCrPt system sputtering target were discussed.

Key words: metal materials; powder metallurgy; CoCrPt; sputtering target; cast method; quality control

随着信息记录和计算机技术的发展, 以及近年来作为HDD、DVD等磁记录装置的迅速普及, 特别是随着垂直磁记录技术的实用化, HDD迅速向小型化和高记录密度化的方向发展^[1-2]。CoCrPt系靶材是磁头和HDD制造中主要使用的磁控溅射靶材^[2-6]。CoCrPt系靶大致有合金靶以及CoCrPt合金+氧化物^[7](如SiO₂、TiO₂、Ta₂O₅、Al₂O₃、MgO、CaO、ZrO₂、B₂O₃、HfO₂、Sm₂O₃、Gd₂O₃)的复合靶, 常见的有CoCrPtTa、CoCrPtB、CoCrPt-SiO₂、CoCrPt-TiO₂靶。目前该类靶只有德国、日本、美国和中国台湾的厂家掌握相应的技术^[7-10]。

目前制备该类靶材的方法主要有熔铸法^[11]和粉末冶金法^[7-10]。粉末冶金法的主要工序: 粉末制备, 混粉, 烧结或粉末压制成型为靶坯, 机加工为靶材, 最后通过清洗和包装成为商品靶材。值得注意的是粉末冶金法中靶坯成型主要有热压、真空热压、热等静压、放电等离子烧结(SPS)等方法, 以及一些特殊工艺, 如半熔融烧结法、还原扩散法、喷雾成型法、反应合成法等。

同时, 在靶材的制造过程中需要进行严格的质量控制和管理, 如材料中常见的金属、非金属杂质控制、磁透率PTF值控制、超声扫描等。

收稿日期: 2012-05-14

基金项目: 国家科技部院所技术开发专项(2010EG215060)、云南省院所技术开发专项(2009CF003)、国家基金项目(U0837601)和云南省基金项目(2010CD126, 2010ZC55)资助。

第一作者: 陈松, 男, 博士生, 副研究员, 研究方向: 贵金属材料学。E-mail: cs@ipm.com.cn

*通讯作者: 耿永红, 男, 博士生, 研究方向: 贵金属合金及复合材料制备与结构性能研究。E-mail: ghenjohn@126.com

本文将介绍 CoCrPt 系磁性靶材国内外发展现状，介绍靶材制备的主要工艺和过程、存在的问题以及质量控制、技术难点和存在问题等。

1 CoCrPt 系靶材的加工工艺

图 1 给出了目前 CoCrPt 系磁性靶材的主要加工工艺和测试指标的工艺流程图。

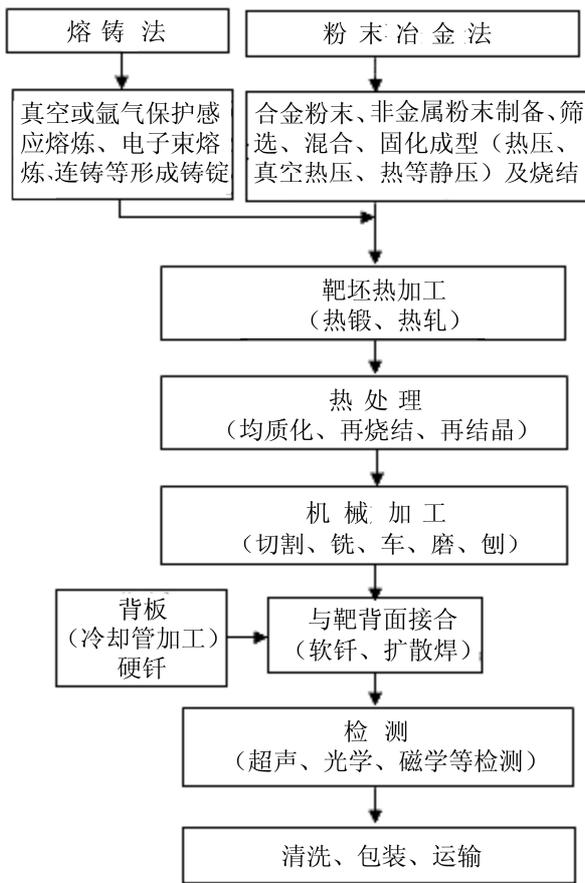


图 1 CoCrPt 系靶材制备工艺流程图

Fig.1 The flowchart of fabricating methods of CoCrPt system sputtering targets

1.1 熔铸法

该方法主要包括合金熔炼，铸造成靶坯，热加工，整形，机加工为靶材，最后清洗和包装成为商品靶材等工序。该方法主要用于 CoCrPt 合金靶制备，而不能用于复合靶制备。

首先，合金熔炼采用的原料的纯度较高一般达到 99.9%以上，通常合金熔炼在真空或氩气保护气氛下进行并浇铸为锭坯，锭坯中的主要物相为含 Pt

的 α -Co 相（面心立方）和 ϵ -Co 相（密排六方）^[11]，显微组织中存在粗大的枝晶组织，并且存在成分偏析现象，所以后续需要对该锭坯在 1000℃^[11]进行均匀化处理以消除成分偏析，接着进行热变形加工（热轧或热锻等）及热处理，从而通过加工变形和动态再结晶过程得到细化的、尺寸分布均匀而细小的晶粒组织。值得注意的是对不同厚度和晶粒尺寸及分布要求的靶材，需要通过热变形加工的道次变形量、轧制方式、退火温度进行严格控制。通常通过对与锭坯变形方向平行和垂直截面上的金相组织观察，采用 EBSD^[12]或 XRD 织构测量，来确定加工方式、变形量、加工道次数等工艺参数。

热加工后得到的靶坯需要进行一定的整形处理和表面处理，就可以进行机加工成为需要尺寸的靶材并根据要求决定是否进行背板钎焊，而后进行磁透率（Pass Through Flux，简称 PTF）测量是否达标，采用超声扫描是否存在空洞等缺陷，合格品而后进行表面喷砂处理、打标、称重，最后进行清洗和真空包装为成品。

1.2 粉末冶金法

由于粉末冶金法可制备多组分靶材的特点，目前已成为溅射靶材的主要制备方法之一。在 CoCrPt 系靶材中该方法同时可以制备合金靶材和复合靶材。粉末冶金法制备靶材时，其关键在于^[6-10,13-24]：
① 选择高纯、超细粉末作为原料；
② 选择能实现快速致密化的成形烧结技术，以保证靶材的低空隙率，并控制晶粒度；
③ 制备过程严格控制杂质元素含量。粉末冶金法制备靶材的基本工艺流程包括：粉末原料准备→粉末筛选、混粉→固化成型→机加工成型。

1.2.1 原料选择

从国内外的研究来看为保证靶材具有良好的性能，原料均选用 99.9%以上的高纯合金组元。根据不同的原料选择方式，一般有如下几种添加方法：

(1) 直接混合法^[7]

按配方选择所需成分的高纯金属粉末并混合均匀，如 Co-Cr-Pt 靶材，分别选用纯金属粉末 Co、Cr、Pt 配成所需成分，同时必须严格控制不同粉末的粒度和尺寸。

(2) 中间合金选用

基于熔炼技术和成本的考虑，首先采用熔炼法制备中间合金，再通过雾化法制备中间合金粉末，最后再添加相应的组元配成所需的合金成分。如在制备 Co-Cr-Pt-B 靶材时，由于采用雾化法制备粉末

时, Pt 损耗较大, 一般采用 Co-Cr-B 中间合金粉末和高纯 Pt 粉配成所需合金^[15-16]。Zhang 等^[17-19]在研究制备掺杂 B/C/N/O/Si 靶材时, 采用雾化法制备得到超细粉末的中间合金, 再机械球磨混粉和热等静压成型, 机加工得到最终靶材。该方法中通过严格控制粉末颗粒大小, 解决了溅射过程中存在的非金属颗粒的飞溅问题。

(3) 原位反应法

该方法是 Ziani 等人^[21-24]为制备高溅射性能 Co 基氧化物磁性靶材提出的, 其主要目的是增加靶材的 PTF 值, 控制靶材的晶粒度大小和热稳定性。其基本思路是: 当制备 CoCrPt-MO 靶材时(其中 M 为 Ti、Si、Mg 等), 首先制备中间合金 CoCrPtM 粉末, 再配制由钴或铬的氧化物如 Co₃O₄、CoO、Cr₂O₃ 构成的粉末; 接着将 2 种粉末均匀混合; 而后在高温热加工时, 通过原位反应合成的方法使 M 与钴或铬的氧化物反应生成 MO(如 SiO₂、TiO₂)与 Co 或 Cr, 从而形成最终需要的 CoCrPt-MO 靶材。其中 CoCrPtM 合金成分和氧化物比例根据所需的成分确定。该方法不仅可以降低靶材中磁性元素 Co 的质量分数, 增加氧化物的体积分数, 而且可以在增加靶材 PTF 值的同时, 通过氧化物的作用抑制晶粒的长大, 增加了材料的热稳定性。

1.2.2 混粉工艺

目前常用的混粉工艺主要是球磨法^[17], 包括常规球磨法、超细球磨、V 形混粉、管状混粉等。球磨的主要目的是使各种粉末能够混合均匀, 但过程中应严格控制混合过程中可能引入的杂质含量和氧、氮含量的增加, 否者后续处理十分麻烦。

1.2.3 固化成型

目前粉末冶金法制备 CoCrPt 系靶材的固化成型工艺主要有: 热压、真空热压、热等静压(HIP)和 SPS 方法。

热等静压制备的靶材由于受力均匀, 所以密度较高而且晶粒细小。该方法的主要流程是: ① 将混合好的粉末或冷等静压处理后的粉末放入包套中(低碳钢容器)。② 抽真空后, 密封包套。③ 将包套放入热等静压炉, 在一定压力和温度下进行保温恒压处理。④ 冷却取出后采用线切割或酸腐蚀的方法去除包套。⑤ 最后采用机加工的方法制备所需尺寸的靶材。热等静压设备投入巨大, 成本较高, 不适合大规模化生产的要求。同时由于烧结时包套是密封的导致靶材中的碳、硫、氮不易挥发降低。

SPS 是使用脉冲直流电流和同时加压来进行粉

末快速成型的方法。该方法具有烧结速度快、烧结时间短、近尺寸成型的优点, 但设备投入巨大, 同时如果制备大尺寸靶时其要求的烧结电流是十分巨大的, 所以只适合进行实验研究。

热压、真空热压方法相对于热等静压法则成本和设备要求较低, 且适合批量化生产, 特别是研究表明真空热压工艺可以降低靶材中的原有氧、氮等含量。这两种方法的制备过程大致流程如下: ① 将混合好的粉末放入石墨模具中, 值得注意的是一般为防止高温下石墨模具中的碳扩散到靶材中, 通常在模壁涂上一定的保护层或衬上难熔金属箔层, 而后放入热压炉中。② 升温阶段分为 2 个阶段: 第一阶段快速升温, 并施加初始压制力; 第二阶段升温速度较慢, 并将压制力逐渐升高, 在此阶段主要保证粉体内外温度均匀, 使粉末得到有效的烧结以提高靶材的密度。③ 烧结结束后随炉缓慢降温, 以免靶材中残余应力过大导致靶材开裂或破碎发生。

1.2.4 靶材的加工和包装

固化成型后的靶坯, 一般进行一定的热加工、热处理和整形后, 就可以加工成顾客要求的尺寸。通常主要采用线切割、车床等设备加工为最后产品。而后还需对产品进行超声探伤、表面处理、磁透率等性能测量。最后对合格的靶进行标记、称重、清洗后真空包装入库。

2 CoCrPt 系靶材的质量控制

实际上在靶材制备过程中, 靶材质量控制的指标和方法往往决定了靶材的质量和成品率, 所以质量控制和管理是十分重要的。

通常控制的指标有: 杂质含量, C、N、S 的含量, 致密度, 晶粒尺寸和分布, 晶粒取向, 磁透率值(PTF), 超声扫描等。

2.1 杂质含量

由于靶材的纯度对溅射薄膜的均匀性有很大的影响, 因此通常靶材的纯度越高, 溅射薄膜的性能越好。CoCrPt 系靶材中通常需要对 Fe、Cu、Ni、Al、Zr、Ca 等约 20 个杂质进行测量^[15-24], 这些杂质多来自原料(如 Fe)、加工过程(Fe、Cu、Zr)、环境(Fe、Al、Ca)等方面。以前杂质测试主要使用电感耦合等离子体法(ICP)和原子吸收光谱方法, 而目前主要采用灵敏度更高的辉光放电质量分析法(GDMS)进行定量测量。通常对 CoCrPt 系要求杂质总量在 0.1%以下。

特别在靶材中不能含有放射性元素 Th、U 等, 以及主成分 Co、Cr、Pt 的放射性同位素^[8-10]。

2.2 C、N、S 的含量

对于 C、N、S 的含量要求是靶材的一个特有的要求。由于在溅射过程中, 靶材中所含有的 C、N、S 通常以气体的形式突然释放, 造成大尺寸的靶材颗粒或微粒飞溅, 这些微粒的出现会降低薄膜品质; 而且这些气体往往会引起溅射过程中的异常放电, 这会影响到膜质量, 同时 C、N、S 也是沉积薄膜的主要污染源。所以对于 C、N、S 的含量要求十分苛刻, 一般要求 C、N、S 的总量低于 0.02%。而 C、N、S 多来自于试剂、大气和环境中, 所以对加工环境、试剂等有较高要求。

2.3 致密度

大量使用证明高致密度靶具有导热性好、导电好、强度高、热应力低等优点, 而且镀膜时需要的溅射功率小, 成膜率高, 膜不易开裂, 靶材使用寿命较长。

通常粉末冶金法比熔铸法制备出的靶材致密度低, 靶材内部存在一定的空隙, 而含有 C、N、S 等气体很容易储存其中。这导致实际使用中容易出现微粒飞溅、薄膜污染、成膜质量受影响等现象。因此对靶材的致密度要求十分重要和基本。通常要求 CoCrPt 系靶材致密度在 96%~98%。

2.4 晶粒尺寸、分布和取向

通常靶材为多晶结构, 一般认为靶材中的最大晶粒尺寸应小于 $40\ \mu\text{m}^{[7-10]}$, 同时晶粒尺寸的分布范围越窄越好。实验认为晶粒越细小晶界越多, 溅射需要能量越低且溅射速率高, 成膜的厚度和均匀性都越好。通常在靶坯边沿上取 2 个垂直方向上分别取至少 2 个试样, 并进行金相组织观察从而测量平均晶粒尺寸和分布情况。晶粒尺寸可以通过前期的粉末选取和后期的加工工艺, 如变形量, 热处理来控制。

由于溅射时靶材中密排面上的原子最容易择优溅射出来。因此靶材中晶粒的取向对溅射速率和溅射膜层的厚度均匀性影响较大。对于不同的靶具有不同的晶体结构, 所以需要不同的成型工艺、热处理方法和条件, 获得靶材较好的晶粒取向。通常对靶坯取样后进行 XRD 织构分析, 或采用 EBSD 进行微区晶粒取向分析。

2.5 磁透率(PTF)值

CoCrPt 系靶材是一种磁性靶材。实际进行磁控溅射时为了保证能够起辉溅射, 要求必须有足够的

磁场透过靶材。因此需要测量靶材的磁透率(PTF)值。PTF 值除了与靶材尺寸和形状有关, 主要与靶材的相组成、显微结构和内部缺陷分布有密切关系, 因此实际生产中可以通过具体工艺和热处理过程调控这些参量, 从而控制 PTF 值的大小。对于 CoCrPt 系靶材要求 PTF 值 > 50%。

2.6 超声扫描

对靶材中的疏松、分层、空洞、大的杂质颗粒等影响靶材品质的缺陷通常都采用超声的方法进行测量。同时靶材在使用时通常必须与无氧铜背板用钎焊焊在一起, 以保证溅射过程中靶材与底板的导热、导电良好, 大功率溅射时靶不会脱落, 所以钎焊后必须采用超声检验钎焊面积, 一般认为当未结合的区域小于 2% 才是合格的。目前靶材厂家基本都是采用超声 C-Scan 模式进行靶材缺陷和钎焊效果的测试和分析。

3 目前 CoCrPt 系靶制备中存在的问题

国内外掌握 CoCrPt 系靶材加工技术的厂家主要集中在德国、日本、美国和中国台湾。但其中难度最大的 CoCrPt+氧化物的复合靶目前只有德国 Heraeus、日本的 Hitachi 等极少的公司掌握制备的核心技术。目前国内开展过该方面研究的只有昆明贵金属研究所等单位。由于国外厂家技术保密的原因, 相关的研究报告和技术资料很少, 但通过有限的文献调研和分析发现主要技术难点出现在: 超细高纯粉末制备、杂质控制技术、混粉均匀性问题、加工成型问题等方面。

4 结语

随着高密度磁记录技术的发展 CoCrPt 系合金靶以及 CoCrPt 合金+氧化物复合靶被大量使用。目前该类靶材主要被德国、日本等少数几个靶材公司所垄断, 国内厂家主要依靠进口。本文介绍该类靶材制备中的主要工艺和过程、质量控制要点, 以及制备技术的难点和需要解决的问题, 希望对于相关研究机构和厂家的研发具有促进作用。

参考文献:

- [1] 田民波. 薄膜技术与薄膜材料[M]. 北京: 清华大学出版社, 2006: 442-539.
- [2] 韩雪, 夏慧, 王燕, 等. 记录媒体用磁控溅射靶材[J]. 稀

- 有金属, 1997, 21(5): 366-370.
- [3] 杨邦朝, 崔红玲. 溅射靶材的制备与应用[J]. 真空, 2001(3): 11-15.
- [4] 杨邦朝, 胡永达, 崔红玲. 溅射靶材的应用及发展趋势[J]. 真空, 2002(1): 1-4.
- [5] 高桥由夫, 中村敦, 细江让. 垂直磁记录介质: 中国, CN 176009A[P]. 2005-05-03
- [6] 王大勇, 顾小龙. 靶材制备研究现状及研发趋势[J]. 浙江冶金, 2007(4): 1-9.
- [7] Kazuteru Kato, Nobukazu Hayashi. CoCrPt base sputtering target and production process for the same: USA, US2003/0308740 A1[P]. 2009-11-17.
- [8] 加藤和照, 林信和. CoCrPt 系溅射靶材及其制造方法: 中国, CN101495667A[P]. 2007-12-26.
- [9] 野中莊平, 白井孝典. 磁记录膜用 CoCrPt-SiO₂ 溅射靶材的制造方法: 日本, JP2006-176808A[P]. 2006-07-06.
- [10] Chen Jung-Chih, Yuchen Shu-Hua, Hong In-Ting, et al. Method for manufacturing metal-based ceramic composite target containing noble metal: USA, US2009/0317280 A1[P]. 2009-11-24.
- [11] 张俊敏, 阐明, 李艳琼, 等. 磁记录用 Co-Cr-Pt 合金的制备及其表征[J]. 贵金属, 2011, 32(1): 29-34.
- [12] 张皓琨, 刘丹敏, 李洪宾, 等. 采用 EBSD 方法研究高纯 Al 溅射靶材的微观结构[J]. 电子显微学报, 2008, 27(6): 491-494.
- [13] 吴丽君. 发展中的溅射靶材[J]. 真空科学与技术, 2001, 21(4): 343-348.
- [14] 金永中, 刘冬亮, 陈建. 溅射靶材的制备及应用研究[J]. 四川理工学院学报: 自然科学版, 2005, 18(3): 22-24.
- [15] Sandlin M, Kunkel B, Zhang W, et al. Mechanically alloyed precious metal magnetic sputtering targets fabricated using rapidly solidified alloy powders and elemental Pt metal: USA, US6797137B2[P]. 2004-09-28.
- [16] Sandlin M, Kunkel B, Zhang W, et al. Mechanically alloyed precious metal magnetic sputtering targets fabricated using rapidly solidified alloy powders and elemental Pt metal: USA, US7229588B2[P]. 2007-06-12.
- [17] Zhang W. Fabrication of B/C/N/O/Si doped sputtering targets: USA, US6759005B2[P]. 2004-07-06.
- [18] Zhang W. Sputter target and method for fabricating sputter target including plurality of materials: USA, US2007/0134124A1[P]. 2007-06-14.
- [19] Zhang W. Sputtering targets and methods for fabricating sputtering targets having multiple materials: USA, US2007/0189916 A1[P]. 2007-08-16.
- [20] Zhang W. Sputter target and method for fabricating sputter target including a plurality of materials: USA, US7311874B2[P]. 2007-12-25.
- [21] Ziani A. Enhanced formulation of cobalt alloy matrix composition: USA, US2006/0233658 A1[P]. 2006-10-19.
- [22] Ziani A. Enhanced sputter target manufacturing method: USA, US2007/0017803A1[P]. 2007-09-15.
- [23] Ziani A, Kunkel B. Enhanced sputter target manufacturing method: USA, US2007/0269330 A1[P]. 2007-11-22.
- [24] Ziani A, Kunkel B. Enhanced sputter target manufacturing method: USA, US2008/001409 A1[P]. 2008-01-17.