

## 半导体工业用镍铂合金靶材的制备及结构研究

王一晴, 闻 明\*, 郭俊梅, 管伟明

(贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室,  
昆明贵金属研究所 云南省贵金属材料重点实验室, 昆明 650106)

**摘 要:** 采用熔炼、均匀化退火处理及温轧技术制备出 NiPt 合金靶材。采用金相、扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)等手段对 NiPt 合金在制备过程中的结构变化进行了研究。同时也研究了靶材结构与靶材溅射后表面形貌之间的关联性。研究表明, 均匀化处理对 NiPt 合金获得择优取向具有明显影响, 合金经过铸造、均匀化、轧制等工艺, 其硬度分别为 292、218、439, 可分别形成(200)织构、(311)织构、(200)+(220)织构。靶材微观结构与溅射后表面形貌均匀性具有关联性。

**关键词:** 金属材料; NiPt 合金靶材; 均匀化退火; 轧制; 择优取向; 磁控溅射

**中图分类号:** TG335.5, TN305.92 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)04-0027-05

### Preparation and Structure of NiPt Alloy Target Used in Semiconductor Industry

WANG Yiqing, WEN Ming\*, GUO Junmei, GUAN Weiming

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd.,  
Yunnan Key Lab of Precious Metallic Materials, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

**Abstract:** NiPt alloy target was produced by melting, homogenization annealing, and warm-rolling. The structural variation of NiPt alloy during preparation was observed by using metallography, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), etc. And the relationship between the structure and surface morphologies of the target after sputtering was also investigated. The results show homogenization annealing treatment has obvious effect on the texture. The Vickers-hardness of the alloy after melting, homogenization annealing, and rolling was 292, 218, and 439, and the corresponding texture was (200), (311), and mixed (200) and (220), respectively. The microstructure of the target has relevance to the surface morphologies after sputtering.

**Key words:** metal materials; NiPt alloy target; homogenization annealing; rolling; texture; magnetron sputtering

在半导体制造技术中, 金属硅化物广泛用于以下方面<sup>[1-2]</sup>: ① 肖特基二极管中制备势垒接触层; ② 在大规模集成电路 VLSI/ULSI 器件技术中用于源、漏和栅极与金属电极之间的接触。随着半导体技术的发展, 金属硅化物的组成也从最初的 TiSi、CoSi 化合物逐渐发展到具有低电阻率、低硅消耗的 NiSi 化合物。但是应用中人们也逐渐发现 NiSi 化合

物耐热性较差, 贵金属铂(Pt)的添加可以大幅增加 NiSi 化合物的热稳定性<sup>[3]</sup>。目前制备 NiPtSi 化合物薄膜的主流方法是首先采用带有一层硅区域的半导体衬底, 随后在硅区域制备离子注入层, 再在其上生长一层硅外延层, 随后采用 NiPt 靶材在硅外延层的表面磁控溅射一层 NiPt 薄膜, 最后退火处理形成含 Pt 的 NiSi 化合物薄膜<sup>[4]</sup>。

收稿日期: 2015-04-28

基金项目: 云南省对外科技合作计划项目(2014IA037)、云南省战略性新兴产业发展专项资金项目。

第一作者: 王一晴, 女, 硕士研究生, 研究方向: 稀贵金属靶材制备及结构。E-mail: 1223204388@qq.com

\*通讯作者: 闻 明, 男, 博士, 研究员, 研究方向: 稀贵金属靶材、薄膜、表面改性。E-mail: wen@ipm.com.cn

迄今为止,已经发表了很多 NiPtSi 化合物薄膜的报道,特别是针对不同 Pt 含量对 NiSi 化合物的稳定性及硅化物势垒高度之间关联研究较多,而研究中通常会忽略 NiPt 靶材与薄膜之间关联性。实际上,靶材的微观结构(包括晶粒尺寸、微观应变、择优取向等)均会对后续溅射成膜产生影响<sup>[5-7]</sup>。因此,本研究从源头着手,着重对 NiPt 靶材的制备过程、结构演变进行分析,从而为溅射获得的薄膜及随后硅化过程形成的硅化物提供参考数据。

本文首先采用熔炼及浇铸获得 NiPt 合金铸锭,随后进行热处理,再进行轧制加工,考察制备过程中 NiPt 合金的结构演变过程。同时,对溅射后的 NiPt 靶材表面形貌也进行了观察。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

实验采用高纯 Ni 片和 Pt 片为原料(质量分数 >99.99%)。首先将 Ni 片和 Pt 片线切割为适当尺寸,再进行除油,酸洗,在超声波清洗器中依次用丙酮、乙醇和去离子水各清洗 5 min,室温下干燥备用。

### 1.2 表征设备

采用金相分析和扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-3400N)观察 NiPt 合金的显微形貌;采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8)进行表层结构分析和相分析, X 射线衍射仪器宽化由标准 SiO<sub>2</sub> 标样校正,采用管压为 40 kV,扫描范围: 10°~100°,连续扫描;采用显微硬度计(HV-1000)测试变形前后合金的硬度变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NiPt 合金的制备

将干燥后的 Ni 片和 Pt 片按含质量比 Ni:Pt=26:74 配比装入坩埚进行熔炼、浇铸获得 NiPt 铸锭。铸锭在 800℃进行均匀化退火处理,时间为 5 h。随后在 450℃进行温轧,道次变形量为 40%,总变形量为 80%,合金的最终厚度为 1 mm。同时采用未进行均匀化处理的铸锭进行同样的温轧实验对比。

采用线切割将轧制态样品制成 $\phi 50$  mm 的靶材,采用磁控溅射系统进行 2 种靶材样品(铸态+均匀化退火+温轧、铸态+温轧)的溅射对比试验。磁控溅射参数:工作气体为氩气,功率 250 W,溅射气压为 2.5 Pa,溅射 3 h 后观察靶材表面形貌。

### 2.2 显微硬度分析

表 1 为不同状态下 NiPt 合金的显微硬度。

表 1 不同状态下 NiPt 合金的显微硬度

Tab.1 Micro-hardness of NiPt alloys

| 样品编号           | 加工状态        | Hv (载荷 300 g) |
|----------------|-------------|---------------|
| 1 <sup>#</sup> | 铸态          | 292±10        |
| 2 <sup>#</sup> | 铸态+均匀化退火    | 218±7         |
| 3 <sup>#</sup> | 铸态+均匀化退火+温轧 | 439±11        |
| 4 <sup>#</sup> | 铸态+温轧       | 423±10        |

从表 1 可见,铸态合金经均匀化处理后硬度由 292 下降至 218;均匀化处理后进行轧制硬度上升至 439,约为轧制前的 2 倍,可见轧制是一种强化 NiPt 合金的有效方法;铸态直接轧制样品的硬度也得到了显著提高(为 423),但其强化效果低于均匀化处理后轧制的样品。

### 2.3 金相表征

图 1 为不同状态下 NiPt 合金的金相照片。

由图 1 可见,铸态结构下晶粒较大、形状不规则,其分布范围为数百微米到毫米级之间,晶粒内部明显可见树枝晶结构(图 1.1<sup>#</sup>);在进行均匀化处理后,晶粒从不规则状向等轴晶转变,树枝晶逐渐消失,因而可推断在均匀化处理过程中发生了静态再结晶(图 1.2<sup>#</sup>);对均匀化处理后的合金进行轧制,整体微观结构比较均匀,晶粒沿轧制方向被拉成近似平行的扁平状结构,同时在部分拉长晶粒内部存在平行条带(图 1.3<sup>#</sup>中如白色虚线圆圈所示),平行条带与晶粒边界角度约为 45°。将铸态组织直接进行轧制,部分晶粒沿着轧向形成带状结构,但是带状结构边界呈波浪状,且带状结构宽度分布不均匀(图 1.4<sup>#</sup>)。对比图 1.3<sup>#</sup>与图 1.4<sup>#</sup>,图 1.3<sup>#</sup>结构明显比图 1.4<sup>#</sup>更细化均匀,这很可能是均匀化处理调整了合金的取向从而有利于合金的塑性流变。

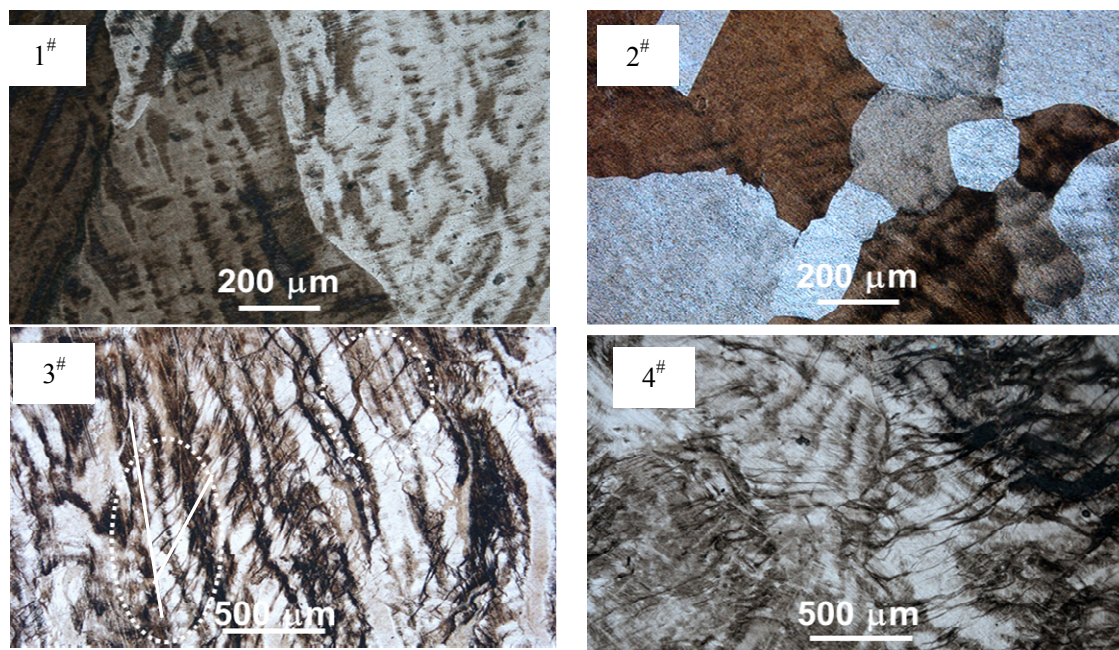


图1 不同状态下 NiPt 合金的金相

[1#. 铸态; 2#. 铸态+均匀化退火; 3#. 铸态+均匀化退火+温轧; 4#. 铸态+温轧]

Fig.1 Metallographs of the NiPt alloy in different states

[1#. casting state; 2#. (1# +homogenization annealing); 3#. (2# + warm-rolling); 4#. (1# +warm-rolling)]

## 2.4 XRD 表征

图2为不同状态 NiPt 合金 XRD 表征的结果。图2(a)为不同状态下 NiPt 合金的 XRD 衍射图谱。由图可见, 4 种状态下合金均由单相 fcc(Ni,Pt)固溶体构成。铸态合金三强峰依次为(200)、(111)和(220), 与标准 PDF 卡片(No.01-072-2525)相比, 明显呈(200)择优取向; 在均匀化退火处理后, 合金三强峰依次为(311)、(200)和(111), 与铸态相比, 其织构取向发生明显改变, 同时峰的半高宽也明显变窄, 例如(311)的半高宽由  $0.832^\circ$  变为  $0.446^\circ$ , (111)的半高宽由

$0.414^\circ$  变为  $0.368^\circ$ , 这表明均匀化处理后合金的内应力明显降低; 在均匀化处理后进行温轧, 与均匀化后的样品相比, 样品的三强峰再次发生变化, 最强峰(200)和(220)积分强度几乎相等, 次强峰为(111), 同时温轧样品的半高宽明显增大, 增大最明显的是(311), 其半高宽由  $0.446^\circ$  变为  $0.967^\circ$ 。同样, 铸态样品直接进行温轧, 其峰位明显变宽, 而三强峰则变为(200)、(111)和(311)。轧制过程中发生的衍射峰宽化主要可归因于轧制过程中位错等缺陷形成造成的晶粒尺寸细化和微观应变的增加。

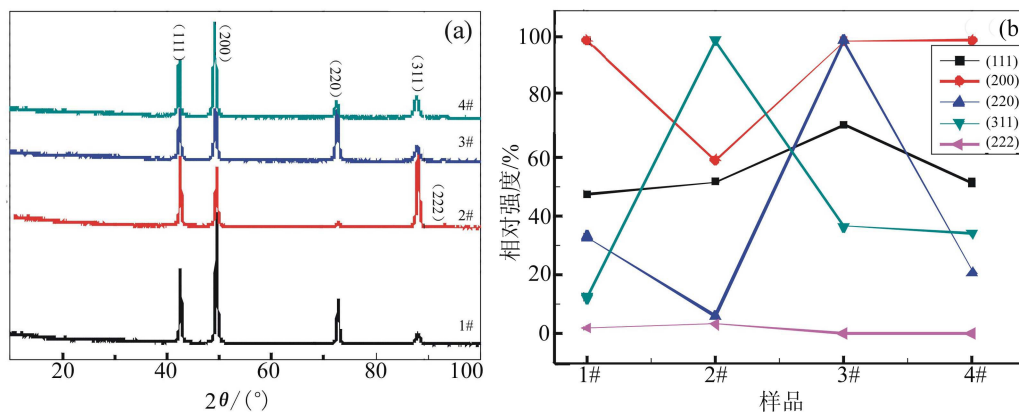


图2 不同状态下 NiPt 合金的 X 射线衍射表征 [(a). XRD 衍射图谱; (b). 主要衍射峰归一化后的积分强度变化]

Fig.2 XRD patterns and integral intensities of different NiPt alloy

[(a). XRD patterns; (b). The integral intensity of the main diffraction peaksof NiPt alloy after normalization]

将各个样品的主要衍射峰进行归一化处理后进行峰的积分强度比较(如图 2(b)所示),可更加直观、简易地判断材料的织构变化。由图可以看出,铸态呈现(200)织构,在均匀化处理后则为(311)织构,在均匀化及轧制后则为(200)+(220)织构,而铸态直接

轧制则呈现(200)织构。由上述结果可见,是否进行均匀化处理对温轧后的择优取向具有明显影响。

## 2.5 表面形貌分析

图 3 为 NiPt 合金靶材溅射后的扫描电镜表面形貌分析图像。

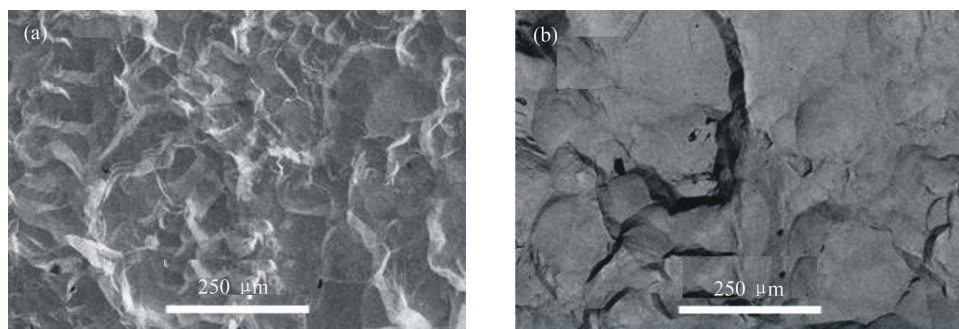


图 3 NiPt 合金靶材溅射后的表面形貌

[(a). 铸态+均匀化退火+温轧; (b). 铸态+温轧]

Fig.3 The surface morphologies of NiPt alloy targets after sputtering

[(a). Casting, homogenization annealing and warm-rolling; (b). Casting and warm-rolling]

图 3(a)为铸态+均匀化退火+温轧处理工艺获得的靶材样品,在溅射后,表面呈高低起伏状态,整体形貌比较均匀。图 3(b)为铸态+温轧处理工艺获得的靶材样品,在溅射后,图 3(b)左边呈大小不一的凹坑,而图 3(b)右边则相对比较平滑,整体形貌不均匀。

## 2.6 相结构讨论及性能分析

从 Ni-Pt 二元相图可知<sup>[8]</sup>,对于含 Pt 质量分数 74% 的合金,其平衡凝固到室温为 NiPt 有序相。但是本文中并未发现 NiPt 有序相的存在。4 种状态下,合金均为单一的 fcc(Ni,Pt)固溶体。实际上早在 1940 年代就有相关学者研究过 NiPt 合金的有序化行为,其研究结果表明有序化的 NiPt 在长时间保温下才能形成,例如 610℃时需要 54 天,而 400℃时需要 135 天<sup>[9]</sup>。这也就意味着 NiPt 的有序化是一个动力学比较漫长的过程,从而不会对 NiPt 合金的常规塑性加工造成影响。在浇铸凝固过程中由于冷却速率较快,从而在铸锭内部形成一定的内应力及择优取向,晶粒形状不规则同时含有大量树枝晶,使得其起始硬度较高;在均匀化处理后,通过热处理获得了近似等轴状的再结晶组织,释放了内应力,从而其硬度下降;在均匀化处理后进行轧制,硬度得到显著提高,从金相照片上也发现在拉长晶粒内部出现与晶粒长边呈 45° 的平行条带(图 1.3<sup>#</sup>),而图 2 中我们发现均匀化及轧制后则为(200)+(220)织构,

(200)与(220)夹角正好为 45°,金相与 XRD 得到了较好的相互验证。而对于铸态直接轧制的合金,虽然硬度也得到了提高,但是其显微结构均匀性明显差于经过均匀化处理再轧制的合金。

溅射而成的薄膜结构及性能很大程度上会受到靶材的微观结构及加工工艺的影响<sup>[10]</sup>。从本实验结果来看,溅射前结构均匀与否对溅射后其表面形貌均匀性表现出明显的关联性。该结果还有待于采用如高分辨透射电子显微研究(HRTEM)等手段研究靶材及溅射而成的薄膜来进一步探索。

## 3 结论

本文采用熔炼、均匀化处理及温轧技术制备出 NiPt 合金靶材。研究结果表明:

(1) 铸态合金经均匀化处理后硬度由 292 下降至 218;均匀化处理后进行轧制硬度上升至 439,约为轧制前的 2 倍;铸态直接轧制样品的硬度也得到了显著提高(为 423),但其强化效果低于均匀化再轧制的样品。

(2) 轧制过程中衍射峰宽化主要可归因于轧制过程中位错等缺陷形成造成的晶粒尺寸细化和微观应变的增加。

(3) 铸态呈现(200)织构,在均匀化处理后则为(311)织构,在均匀化及轧制后则为(200)+(220)织

构, 而铸态直接轧制则呈现(200)织构。

(4) 靶材溅射后其表面形貌与微观结构均匀性具有关联性。

#### 参考文献:

- [1] 屠海令, 王磊, 杜军. 半导体集成电路用金属硅化物的制备与检测评价[J]. 稀有金属, 2009, 33(4): 453-461.  
Tu Hailing, Wang Lei, Du Jun. Preparation and characterization of metal silicides used for semiconductor integrated circuits[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2009, 33(4): 453-461.
- [2] 杨碧梧. 铂-镍硅化物/硅接触肖特基势垒的形成方法[J]. 半导体技术, 1995(3): 18-21.  
Yang Biwu. The formation method of Pt-Ni silicide contact schottky barrier[J]. Semiconductor Technology, 1995(3): 18-21.
- [3] 黄伟, 张利春, 高玉芝, 等. Ni(Pt)Si 硅化物温度稳定性的研究[J]. 固体电子学研究与进展, 2005, 25(3): 422-426.  
Huang Wei, Zhang Lichun, Gao Yuzhi, et al. Investigation on temperature stability of Ni(Pt)Si silicide[J]. Research & Progress of Solid State Electronics, 2005, 25(3): 422-426.
- [4] Lai J, Chen Y W, Ho N T, et al. NiPt Silicide process improvement for 28 nm CMOS with Pt(10%) additive[J]. Microelectronic Engineering, 2012, 92: 137-139.
- [5] 闻明, 李旸, 李艳琼, 等. Ag/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料的制备及结构研究[J]. 贵金属, 2010, 31(1): 4-7.  
Wen Ming, Li Yang, Li Yanqiong, et al. Study on preparation and structure of Ag/TiO<sub>2</sub> nanocomposites[J]. Precious Metals, 2010, 31(1): 4-7.
- [6] 张俊敏, 闻明, 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): 4-7.  
Zhang Junmin, Wen Ming, Li Yanqiong, et al. Preparation and characterization of Co-Cr-Pt alloy for magnetic recording[J]. Precious Metals, 2011, 32(1): 4-7.
- [7] 阳岸恒, 朱勇, 邓志明, 等. EBSD 研究高纯金溅射靶材的微观组织与织构[J]. 贵金属, 2014, 35(3): 45-48.  
Yang Anheng, Zhu Yong, Deng Zhiming, et al. Investigation on microstructure and texture in high pure gold sputtering targets by EBSD[J]. Precious Metals, 2014, 35(3): 45-48.
- [8] 宁远涛, 杨正芬, 文飞. 铂[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 151-153.
- [9] Greenholz M, Kidron A, Shimony U. Long-range and short-range order in NiPt[J]. Journal of Applied Crystallography, 1974, 7(1): 83-86.
- [10] Harkness S D, Lewis W, Bartholomeusz M, et al. Effect of target processing on CoCrPtTa thin-film media[J]. Journal of Materials Research, 2000, 15(12): 2811-2813.

\*\*\*\*\*

#### 【上接第26页】

- [6] 李芝华, 孙健. 固化过程对导电胶体积电阻率的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2010, 26(8): 80-82.  
Li Zhihua, Sun Jian. The effect of curing process on the volume resistivity of electrically conductive adhesive[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2010, 26(8): 80-83.
- [7] 黄富春, 李文琳, 熊庆丰, 等. 高径厚比片状银粉的制备[J]. 贵金属, 2012, 33(2): 30-35.  
Huang Fuchun, Li Wenlin, Xiong Qingfeng, et al. Preparation of flake silver powders with high diameter-to-thickness ratio[J]. Precious Metals, 2012, 33(2): 30-35.
- [8] 周静, 孙海滨, 郑昕, 等. 粒子填充型导电复合材料的导电机理[J]. 陶瓷学报, 2009, 30(3): 281-285.  
Zhou Jing, Sun Haibin, Zheng Xin, et al. Conductive mechanism of particle-filled conductive composites[J]. Journal of Ceramics, 2009, 30(3): 281-285.
- [9] Ezquerro T A, Kulesza M, Cruz C S, et al. Charge transport in polyethylene-graphite composite materials[J]. Advanced Materials, 1990, 2(12): 597-600.
- [10] 樊明娜, 李世鸿, 刘继松, 等. 添加纳米银粉对导电胶体积电阻率的影响[J]. 贵金属, 2014, 35(2): 10-13.  
Fan Mingna, Li Shihong, Liu Jisong, et al. Effect of nano-sized silver powders on the volume resistivity of conductive adhesives[J]. Precious Metals, 2014, 35(2): 10-13.