

钌粉提纯和钌靶制备的研究进展

邓 瑞, 闻 明*, 陈家林, 郭俊梅, 杜怡霖

(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: 钌靶在电子信息行业中具有重要的应用价值, 我国的钌靶制备技术与国外相比尚存在一定差距。综述了钌提纯中传统提纯工艺和新提纯工艺的特点。对比了热压(HP)、直接热压(DHP)和放电等离子烧结(SPS)等不同工艺加工所得钌靶的差异。分析了靶材的纯度、密度、晶粒大小、晶面取向、成分和组织的均匀性等特性对溅射薄膜的影响。探讨了高品质钌靶的制约因素和发展方向。

关键词: 金属材料; 钌; 靶材; 提纯; 制备; 溅射薄膜

中图分类号: TG146.3⁺8 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2019)01-0082-06

Progress in Refining of Ruthenium Powder and Preparation of Ruthenium Target

DENG Rui, WEN Ming*, CHEN Jialin, GUO Junmei, DU Yilin

(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: Ruthenium targets have important applications in electronic information industry, and there was still a certain gap between the domestic targets preparation technology and the international level. The characteristics of various traditional purification processes and new purification processes are reviewed. The difference of ruthenium target produced by hot pressing (HP), direct hot pressing (DHP) and spark plasma sintering (SPS) was compared. The effects of the purity, relative density, grain size, crystal orientation, composition and tissue uniformity of targets on the sputtered films were analyzed. The constraints and development direction of high quality target were discussed.

Key words: metal materials; ruthenium; sputter target; purification; preparation; sputtered films

钌是一种非常稀贵的硬质白色金属, 晶体结构为密排六方(HCP)型, 密度为 12.37 g/cm^3 , 莫氏硬度为 6.5, 熔沸点很高, 导电和导热性能良好。同时, 钌的化学性质稳定, 抗酸碱腐蚀能力和抗氧化能力突出, 催化性能强, 并具有较高的功函数, 在催化、电镀、医药、电子信息等领域都有巨大的应用价值。其中, 钌主要的应用之一是作为半导体存储器的电容器电极材料和作为计算机硬盘的垂直磁记录多层膜的种子层^[1], 钌在磁记录多层膜结构中起到减小上下层之间的晶格失配度、降低界面应力、降低噪

声和增加热稳定性等作用。磁控溅射法是制备高性能溅射钌膜的主要技术之一, 钌靶是磁控溅射过程中的关键耗材, 其在溅射镀膜过程中的作用无可替代^[2]。随着电子信息行业的蓬勃发展, 钌靶的市场需求量也在日益增长。

迄今为止, 我国电子信息行业使用的高品质钌靶主要依靠进口。钌靶的生产主要集中在日本、美国等地。由于国内的研究起步较晚, 现在仅有极少数企业能够小批量生产。在产品质量方面, 国内水平与国际相比, 也还有较大差距, 国外高端靶材的

收稿日期: 2018-07-26

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0305503)、云南省院所专项项目(2009CF003)。

第一作者: 邓 瑞, 男, 硕士, 研究方向: 稀贵金属靶材制备及性能。E-mail: Dengrui1992@163.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

纯度能达到 5N(99.999%, 质量分数, 下同)以上, 致密度不低于 99%, 且晶粒均匀细小, 而国内的生产技术还难以达到此质量标准^[3]。因此, 我国关于钌粉提纯和钌靶制备的研究还需不断深入, 工艺技术亟待改善, 争取早日实现高品质钌靶的自产自用, 在国际市场上形成一定的竞争力。基于当前情况, 本文对钌粉的提纯技术、钌靶的制备方法以及靶材性能对溅射薄膜的影响关系进行了综述, 以期为高品质钌靶的制备和研究提供参考。

1 钌粉提纯工艺

1.1 靶用钌粉的纯度要求

伴随着钌靶应用需求的日益增长, 靶用钌粉提纯的研究也备受人们关注。钌粉作为制备钌靶的原材料, 其纯度和性质对钌靶的品质有重大影响, 行业标准《制备钌靶用钌粉》明确提出了制备硬盘及集成电路行业用钌系溅射靶材的钌粉纯度应在 3N5 以上^[4]。同时, 半导体工艺对钌粉的纯度要求是最高的。对于 0.35 μm 线宽工艺, 纯度要求在 4N5 以上; 对于 0.25 μm 线宽工艺, 纯度要求在 5N 甚至是 6N 以上^[5]。粉体中各类杂质元素的含量也有明确的要求^[6], 例如钾、钠等碱金属元素要求总含量(质量分数)小于 5×10^{-6} , 单个元素含量小于 1×10^{-6} ; 铁、镍等重金属元素要求总含量小于 5×10^{-6} , 单个元素含量小于 1×10^{-6} ; 铀、钍等放射性元素要求总含量小于 10×10^{-9} , 单个元素含量小于 5×10^{-9} ; 碳、氧、氮等气体杂质元素, 要求总含量小于 500×10^{-6} 。另外, 粉体的平均粒径要在 50 μm 以下, 且粉体为等轴晶粒最佳。

1.2 几种传统提纯工艺

目前, 国内外主要采用化学法提纯钌粉, 其核心思路是将含钌原料氧化成 RuO_4 蒸馏出来, 然后将 RuO_4 收集并转化为结晶物, 最后对结晶物煅烧还原。提纯一般包括以下几步:

1) 物料预处理: 含钌固体物料通常很难溶于酸碱溶液, 解决方法主要有 3 种^[7]: 一是将物料与熔盐或过氧化物在某一温度下煅烧, 生成钌酸盐, 加热水溶解; 二是将物料与碱金属氯化盐于氯气中煅烧, 形成氯钌酸盐, 或在强碱溶解物料期间通入氯气并加热; 三是通过熔炼增强物料活性后用酸溶解。

2) 氧化-蒸馏: 含钌物料溶解后, 加入过量强氧化剂并加热, 使钌尽可能氧化成 RuO_4 气体, 实现钌与多数阳离子杂质的分离。

3) 吸收结晶: 将 RuO_4 除杂后用盐酸吸收, 接着加入氨水或铵盐, 形成不溶于盐酸的 $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ 沉淀。由于不同价态的钌形成的沉淀物在盐酸中的溶解度不同, 为保证提纯彻底, 应尽可能地将钌氧化成最高价态^[8]。同时, 钌的价态对所得高纯钌粉的微观形貌也有重要影响^[9-10]。

4) 煅烧: $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ 沉淀经洗涤、干燥后, 在高温下煅烧分解, 去除 NH_3 和 HCl 气体, 得到钌和二氧化钌混合物, 实现与多数阴离子杂质的分离。

5) 还原: 粉体破碎后, 以氢气为还原气体, 在高温下对粉体进行脱氧、脱碳、脱氯处理, 除去粉体中的阴离子^[11]。最后对粉体破碎分级, 得到精制高纯钌粉。

章德玉等^[6]以一次钌盐酸吸收液为原料, 用超重力旋转填料床反应器氧化减压蒸馏装置驱钌、提钌, 挥发性 RuO_4 气体用盐酸吸收, 加入氯化铵得到含钌结晶物, 结晶物经洗涤、干燥后在氢气中煅烧还原, 得到海绵钌, 再经酸煮洗后获得纯度大于 5N 的高纯钌粉。此法具有可连续作业、提钌率高、产品质量稳定的特点, 但工艺复杂, 加工效率低。章德玉等^[12]还提出以二段分步氧化-蒸馏技术提钌。第一段以双氧水为强氧化剂, 选择性分离出与钌性质相似的钼。第二段是在一段氧化-蒸馏余液中加入氯酸钠和硫酸分离出钌, 同时将残余的钼氧化, 使得钼、钌分离更加彻底。之后经盐酸吸收 RuO_4 , 加 NH_4Cl 结晶沉淀, 煅烧氢还原, 酸煮洗等制得 5N 级高纯钌粉。辉光放电质谱(GDMS)测定表明, 酸煮洗可深度去除粉体中的金属杂质离子(尤其是钼、铁、钠、钍), 进一步提升纯度。

易伟等^[13]将商用海绵钌(纯度小于 3N)与饱和 NaOH 溶液混合, 加热溶液并通入氯气, 蒸馏出的 RuO_4 气体通入浓盐酸中, 再加入饱和 NH_4Cl 形成 $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ 沉淀。沉淀经过滤、洗涤、干燥后与水混合配成悬浊液, 雾化干燥后得球形 $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ 颗粒。最后经微波煅烧还原制得球形高纯钌粉(大于 4N5), 粉体粒径分布均匀, 且分散性良好。

Shinto 等^[9]用次氯酸溶解市售粗钌粉, 期间加热溶液并通入臭氧, 得到的 RuO_4 气体用盐酸吸收, 溶液蒸干得到 RuOCl_3 晶体, 经煅烧和氢还原后制得 5N 级高纯钌粉。此法工艺相对简单, 粉体纯度高, 可用于靶用钌粉生产。

Phillips 等^[13]将商用粗钌粉放于流化床中, 通入臭氧氧化, 生成的 RuO_4 气体与未反应的气体一同被集气罐收集, 再将集气罐中的 RuO_4 热还原为

RuO_2 , 最后用氢气还原 RuO_2 得到 4N 级高纯钌粉, 其中铁、镍、铝、硅等杂质元素的含量均不大于 10×10^{-6} 。此工艺条件温和、成本低廉, 但提纯效率不高。

上述化学提纯方法研究较早, 技术相对成熟, 大多能够取得 4N5 级或者 5N 级纯度的钌粉, 工艺的可控性和稳定性也比较强, 许多工艺已经成功应用到溅射钌靶的商业化生产中。

1.3 新提纯工艺的研究

随着理论研究的深入推进和科学仪器的先进改良, 钌粉提纯又取得一些新的突破, 相继有国内外研究者开发出新型物理提纯方法, 较传统化学提纯方法而言具有简单高效、清洁环保、不引入新杂质、可大批量加工的优势。典型的报道如下。

王庄等^[14]利用 Ru 与杂质元素的沸点-蒸汽压差异及浓度梯度, 采用真空升华装置对 3N 级粗钌粉提纯, 使易挥发的杂质元素部分升华或蒸发, 明显降低了 K、Na、Cu、Fe、Cd、Li、Mg、Mn、Cl 等杂质元素的含量, 处理后的钌粉纯度不低于 4N5, 其中 $\omega(\text{C}) \leq 60 \times 10^{-6}$, $\omega(\text{O}) \leq 50 \times 10^{-6}$, 文中未提及放射性元素 U、Th 的除杂情况。此工艺简单环保、成本低廉, 能够满足钌粉生产需要。

Yoon 等^[15]以废弃钌靶为原料, 采用热等离子体技术去除废弃钌靶表面上的污染物并获得粗钌粉, 然后在氢气气氛下对粗钌粉进行热处理提纯 (800~1000℃, 1~5 h), 最后利用气流粉碎机对高纯钌粉破碎分级。热等离子体处理既能去除废靶表面上的部分污染物和杂质, 也可将块状废靶变成粉体, 解决了传统回收工艺中的钌损耗严重的问题。同时, 热处理过程有进一步除杂作用, 气流粉碎机加工可提高粉体的产率和均匀性, 并且不引入新杂质。该回收加工技术具有清洁环保、简单高效的特点。

Mori 等^[16]以普通市售粗钌粉为原料, 通过电子束熔炼技术将粉体纯度提升至 5N 以上。提纯后的粉体中, 碱金属钾、钠杂质元素含量和重金属铁、镍、铜杂质元素含量均不超过 0.01×10^{-6} , 该提纯方法简单高效, 并且提纯效果显著。

2 钌靶的制备工艺

2.1 钌靶制备的技术关键

靶材制备方法主要包括熔炼法和粉末冶金烧结法。粉末冶金烧结方法主要有真空热压、热等静压和放电等离子烧结等, 此法容易获得均匀细小的晶

粒结构, 并且原材料耗损少、生产效率高。对于金属钌而言, 由于其熔点高、硬度大, 采用熔炼法制靶比较困难。所以目前钌靶的制备主要以粉末冶金烧结法为主, 其技术关键在于: 1) 选择纯度高、粒径合适的钌粉为原料; 2) 选择能够实现快速致密化的成型烧结技术, 以保证靶材具有低的孔隙率, 并阻止晶粒过度生长; 3) 制备过程严格控制杂质元素的引入, 以便获得高质量靶材^[17]。

2.2 几种典型的钌靶制备工艺

罗俊峰等^[18]以纯度为 3N5、粒径为 0.5~4 μm 的钌粉为原料, 采用热压(HP)、直接热压(DHP)和放电等离子烧结(SPS) 3 种方法分别制备出致密度高达 99% 以上的钌靶。他们对比分析了 3 种方法制备钌靶的特点, 并系统研究了工艺对靶材性能的影响。结果表明, HP 法在温度为 1600℃、压强为 20 MPa 时加工出的钌靶具有最高的致密度, 此法的缺点是制备周期长, 并且靶材表面有明显的晶粒粗大层。SPS 工艺最佳制备条件为 1200℃、40 MPa, 该工艺具有烧结温度低、加工速度快、钌靶组织均匀、晶粒细小的优点。DHP 法的最佳工艺条件与 HP 法相同, 较 HP 法而言, DHP 法具有近净成形的优势。同时, 这 3 种制备方法都有一个共同点, 即随着制备温度升高, 钌靶的氧含量逐渐降低, 晶粒尺寸逐渐增大。图 1 为 3 种方法制备的钌靶 SEM 图像, 从图 1(a)和 1(c)中可以看到, HP 法和 DHP 法制备的靶材存在晶粒粗大层, 在图 1(d)和 1(f)展示的靶芯部位图像中可以看出这 2 种方法制备的靶材晶粒尺寸相对较大。SPS 法制备的靶材 SEM 图像(1(b)和 1(e)), 可以看到靶材表面比较规整, 晶粒尺寸细小并且均匀。

Kentaro^[19]在纯度为 4N5 的钌粉(粒径 10~150 μm , 平均粒径 50 μm)中加入微量纯度为 5N 的硅粉(粒径 5~100 μm , 平均粒径 10 μm), 混合均匀, 然后在温度为 1200~1600℃和压强为 20~50 MPa 条件下热压成形 1~4 h, 得到平均晶粒尺寸为 93 μm 的高致密度钌靶。此法加工效率高, 所得靶材杂质和缺陷少, 并且添加微量硅粉能抑制晶粒粗大。

Paul 等^[20]将高纯钌粉与掺杂粉体混合, 冷压成型得到钌合金胚料, 接着通入氢气除杂, 然后采用热等静压法在 260~2090℃温度条件和 35~350 MPa 压强条件下加工 1~24 h 得到预制件, 再通氢除氧, 制得氧含量小于 200×10^{-6} 的低氧钌合金靶材。文中未提及所用钌粉的粒径大小以及所得靶材晶粒尺寸大小, 并且制备方法比较复杂。

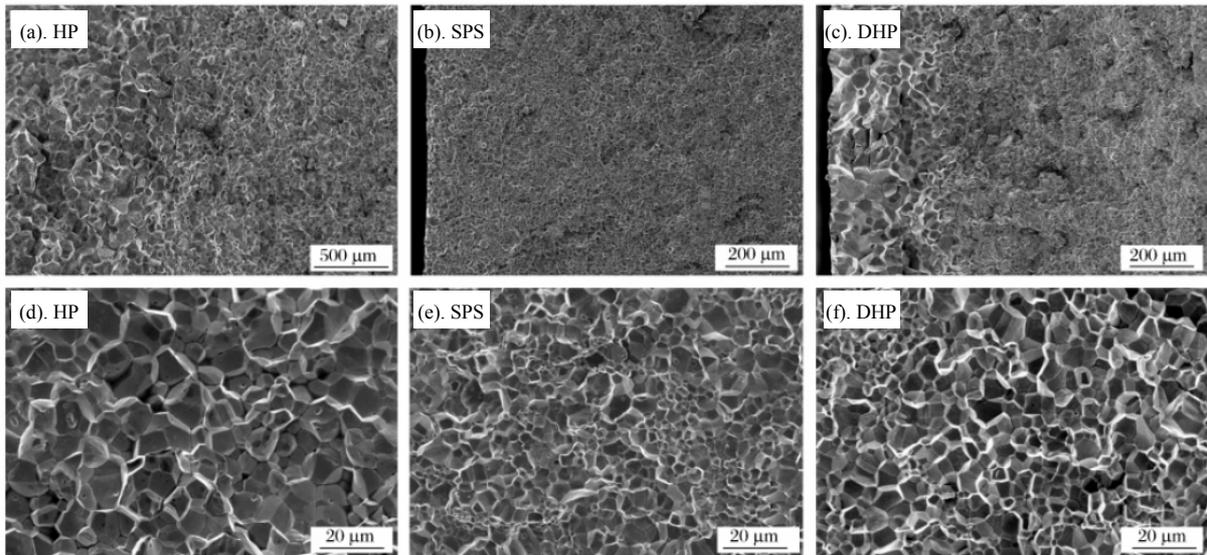


图 1 不同方法制备的钌靶材的近表面(a~c)和内芯(d~f)的 SEM 图像^[16]

Fig.1 Near surface part (a~c) and center part (d~f) SEM images of the ruthenium target prepared by different methods^[16]

Shinto 等^[8]将市售 3N 级粗钌粉提纯至 4N5 以上, 然后采用真空热压法在温度为 1200~2000℃、压强为 10~30 MPa 条件下将高纯钌粉加工成相对密度为 98% 的靶材。同时, 他们还尝试以电子束熔炼与锻造相结合的方法制靶, 结果发现锻造过程会使靶材表面产生一些裂纹, 该制靶方法不可取。另外, Shinto 等^[21-22]还报道了以电解法提纯粗钌粉, 获得铝含量为 $(10\sim50)\times 10^{-6}$ 的 4N 级高纯钌粉。然后用真空热压法在 1400℃ 条件下将高纯钌粉烧结成靶材。文中指出, 铝元素对半导体器件性能的影响很小, 微量铝 $(1\sim20)\times 10^{-6}$ 可以使靶材晶粒细小化和晶体取向随机化, 有利于减少溅射过程中产生的颗粒数量, 并使溅射薄膜的膜厚更加均匀。

文崇斌等^[23]将粒度小于 45 μm 的高纯钌粉冷压成形得到钌胚(250~350 MPa, 15~20 min)。然后将钌胚置于真空热压模具中, 抽真空后以 10~20℃/min 升温至 800℃, 保温 30~50 min。接着以 5~10℃/min 升温至 1000~1350℃, 保温 120~180 min, 当温度升至 1100~1200℃ 时施加 70 MPa 的压强。最后以 5~8℃/min 降温至 1000~1100℃, 并保温 55~65 min, 随后卸载温度和压力, 获得相对密度不低于 99.5% 的钌靶。此法制备的靶材虽致密度高, 但工艺比较复杂, 加工效率低。

罗俊峰等^[24]通过直接热压的方法制备出相对密度达到 98% 以上并且晶粒细小、均匀的钌靶。使用的热压温度为 1400~1700℃, 压力为 35 MPa, 保温保压时间为 10~60 min。升温过程分两个阶段,

第一阶段以 50℃/min 从室温升到 1200℃, 期间在 1000℃ 保温 10 min。此时钌粉表面的吸附氧开始分离, 保温是为了降低靶材的氧含量。第二阶段以 25℃/min 从 1200℃ 升到热压温度, 减慢升温速率是为降低表层粉体和中间粉体的温度梯度, 提高粉体内部温度的均匀性。他们指出, 热压烧结温度低于 1400℃ 会导致相对密度低于 95% 和氧含量偏高, 温度高于 1700℃ 会使得晶粒尺寸过于粗大, 均无法满足半导体用高密度溅射靶材的质量要求。另外, 保温保压时间为 10~60 min 最为合适, 低于 10 min 会由于气体排除不充分而造成靶材内部有大量气孔, 高于 60 min 会导致局部晶粒过度长大, 同时也增加了靶材生产成本。至于降温, 时间不宜低于 30 min, 降温太快会使靶材内部残余应力较大, 甚至引起靶材碎裂。

真空热压烧结通过辐射方式加热粉体, 为目前制备钌靶的主要方法, 技术相对成熟, 可加工大尺寸靶材, 适合产业化生产, 缺点在于效率低、能耗大、靶材晶粒均匀性差。放电等离子烧结和直接热压烧结分别是利用直流脉冲电源加热和交流电加热的烧结技术, 具有烧结温度低、加工效率高、晶粒均匀细小的特点, 由于技术均比较新颖, 烧结机理和工艺稳定性有待研究和提高。热等静压烧结是将粉体置于高压容器内施加均匀压力, 并和高温联合作用将粉体压制和烧结成型, 所制得的靶材致密度较高, 但工艺比较复杂、制备成本高。

3 钨靶特性对溅射薄膜品质的影响

溅射镀膜就是高能离子与靶材表面发生碰撞,使靶材表面的原子或分子逸出,并在衬底表面沉积为致密化薄膜的过程,靶材与薄膜之间的影响关系密切。钨靶作为溅射法制备钨膜的重要源材料,其纯度、密度、晶粒大小、晶面取向、成分和组织的均匀性等均对薄膜的性能有重要影响。

3.1 纯度

钨靶在溅射镀膜过程中作为阴极材料,若靶材中的杂质含量、吸附氧含量以及水蒸气含量太高,容易造成溅射薄膜性能变差。因此,为保证溅射钨膜具有可靠的性能,钨靶的纯度宜越高越好,不利杂质元素如碱金属元素钾、钠等、放射性元素铀、钍等、重金属元素铁、镍等和气体杂质元素碳、氧、氮等的含量应尽可能降低。文献[9, 24-26]指出,碱金属元素钾、钠等是快速扩散元素,在栅极绝缘层中容易移动,使金属氧化物半导体器件集成电路的界面特性变差;放射性元素铀、钍等发出的 α 射线可激发电子-空穴对产生误工作,引起元件软错误,影响集成电路工作的可靠性;重金属元素铁、镍等会产生界面能级,引起结合界面泄漏电阻;气体杂质元素碳、氧、氮等容易造成溅射薄膜颗粒异常,并使膜电阻上升。由此可见,溅射靶材的杂质控制对制备高可靠性的半导体器件具有重要意义。

3.2 相对密度

靶材致密度不够会使靶材内部存在一些孔隙,在溅射过程中,填充在孔隙中的气体一旦释放出来将会影响溅射腔体的真空度稳定性,不利于获得高性能溅射薄膜。另外,即便是孔隙中的气体不被释放出来,填充在孔隙中的气体在溅射过程中会受热膨胀,对靶材造成如同砂眼一样的损伤^[26]。吴丽君还指出,靶材的相对密度不仅影响溅射时的沉积速率、沉积薄膜粒子的密度和溅射薄膜的各种电学、光学性能,还有可能产生放电现象,靶材的致密度越大,放电现象越弱,薄膜的性能也越好^[17]。

3.3 晶粒大小和晶面取向

通常情况下,溅射靶材的晶粒尺寸越细小,溅射薄膜的厚度、致密度和均匀性也越好。同时,晶粒越细小,溅射速率也越快。文献[26]报道,在使用具有多晶面特征的靶材进行溅射时,不同晶面上的溅射速率会有差异,这会导致溅射靶材表面形成凹凸不平状,使靶材表面粗糙度增加。若再继续溅射,靶材的表层会由于溅射离子打入而发生加工固化,此时在那些因溅射速率快而变薄的地方,结晶

粒子会沿着因加工固化而变脆的晶界脱落,在溅射薄膜表面形成微小的堆积块体,严重影响薄膜性能。因此,靶材表面的结晶取向一致比较好。对于钨靶而言,结晶面最好是(112)面、(002)面和(004)面中的任意一面^[26]。

3.4 成分和组织的均匀性

成分与组织结构的均匀性也是考察靶材质量的重要指标之一。靶材成分与结构的均匀性直接影响着溅射薄膜的均匀性和质量的稳定性^[17],为保证溅射薄膜具有良好的性能,必须对靶材的成分均匀性和组织结构均匀性进行调控。

4 结语

以日本、美国为主的发达国家对钨靶的研究较早,目前已经掌握了较为成熟的粉体提纯、靶材烧结和测试分析技术,可稳定生产出高品质的钨靶。由于技术保密的原因,目前公开的国外资料较陈旧且数量少。近几年,在国内研究者的努力下,我国在该领域上不断取得新的研究进展,但是将研发技术推广到生产上还有一定难度,工艺的实用性和产品质量水平仍有待提高。

国内钨粉提纯研究的问题在于:1) 纯度普遍偏低,很难将各类杂质元素的含量都控制在靶用钨粉指标之内;2) 高纯粉体的微观形貌和粒度大小的可控性较差,无法择优生长;3) 提纯工艺较为复杂,难以推广到大规模生产中。

国内钨靶加工面临的问题有:1) 靶材的杂质含量较高,杂质对溅射薄膜的综合性能影响大;2) 靶材的致密度不够,溅射过程中容易产生异常放电现象,并影响溅射速率;3) 靶材晶粒尺寸偏大并且均匀性差,使得溅射薄膜的均匀性不理想;4) 靶材制备工艺的稳定性有待提高。

针对上述存在的问题,国内企业需通过工艺优化和技术创新,不断提升钨靶产品性能,形成更强的国际竞争力。

参考文献:

- [1] 罗俊锋. 稀贵金属在磁记录靶材中的应用[J]. 中国科技信息, 2011, 9(18): 50.
LUO J F. Application of rare and precious metals in magnetic recording targets[J]. China science and technology information, 2011, 9(18): 50.
- [2] 何金江, 陈明, 朱晓光, 等. 高纯贵金属靶材在半导体制造中的应用与制备技术[J]. 贵金属, 2013, 34(S1):

- 79-83.
- HE J J, CHEN M, ZHU X G, et al. Application and fabrication method of high purity precious metal sputtering targets used in semiconductor[J]. *Precious metals*, 2013, 34(S1): 79-83.
- [3] 赵盘巢, 郭磊, 陈家林, 等. 溅射靶材用高纯钌粉制备技术研究及进展[J]. *贵金属*, 2017, 38(S1): 12-17.
- ZHAO P C, GUO L, CHEN J L, et al. Research and development of preparation technology of high purity ruthenium powder for sputtering target[J]. *Precious metals*, 2017, 38(S1): 12-17.
- [4] 全国有色金属标准化技术委员会. 制备钌靶用钌粉: YS/T 1068-2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- SAC/TC243. Ruthenium powder for ruthenium sputtering target: YS/T 1068-2015[S]. Beijing: Standard Press of China, 2015.
- [5] 张宏亮, 李继亮, 李代颖. 贵金属钌粉制备技术及应用研究进展[J]. *船电技术*, 2012, 32(8): 54-56.
- ZHANG H L, LI J L, LI D Y. The preparation and application of ruthenium powder[J]. *Marine electric & electronic engineering*, 2012, 32(8): 54-56.
- [6] 章德玉, 刘伟生. 用于溅射靶材的高纯钌粉的制备工艺研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2016, 45(5): 1353-1356.
- ZHANG D Y, LIU W S. Preparation of high purity ruthenium powder for sputtering target materials[J]. *Rare metal materials and engineering*, 2016, 45(5): 1353-1356.
- [7] 李继刚, 董海刚, 李强, 等. 钌物料溶解技术研究进展[J]. *贵金属*, 2017, 38(1): 83-86.
- LI J G, DONG H G, LI Q, et al. Progress in dissolution technique of ruthenium material[J]. *Precious metals*, 2017, 38(1): 83-86.
- [8] PHILLIPS J E, SPAULDING L D. Method for purifying ruthenium and related processes: US6458183[P]. 2002-10-01.
- [9] SHINTO Y, SUZUKI T. Process for producing high-purity ruthenium: US6036741A[P]. 2000-03-14.
- [10] 永井灯文, 河野雄仁. 六氯钌酸铵和钌粉末的制造方法以及六氯钌酸铵: CN101289229B[P]. 2008-10-22.
- [11] 陈松, 谢明, 管伟明, 等. 高纯钌粉制备技术的研究和进展[J]. *材料导报 A: 综述篇*, 2012, 22(1): 28-31.
- CHEN S, XIE M, GUAN W M, et al. Researches and development about preparation technology for high purity ruthenium powders[J]. *Material guide A: summary*, 2012, 22(1): 28-31.
- [12] 章德玉, 雷新有, 张建斌. 靶用钌粉的制备[J]. *过程工程学报*, 2015, 15(2): 324-329.
- ZHANG D Y, LEI X Y, ZHANG J B. Preparation of target ruthenium powder[J]. *Proceedings of the Chinese journal of engineering*, 2015, 15(2): 324-329.
- [13] 易伟, 沈月, 闻明, 等. 一种高纯球形钌粉的制备方法: CN105458278A[P]. 2016-04-06.
- YI W, SHEN Y, WEN M, et al. A preparation method of high purity spherical ruthenium powder: CN105458278A [P]. 2016-04-06.
- [14] 王庄, 丁照崇, 滕海涛, 等. 一种靶材用金属钌粉的制备方法: CN106392058A[P]. 2017-02-15.
- [15] YOON W K. Production method for ultra-high-purity ruthenium(Ru) powder and target by using waste ruthenium(Ru) targets: US20140105777A1[P]. 2014-04-17.
- [16] MORI A. Production of high-purity iridium or ruthenium sputtering target: JP9041131A[P]. 1997-10-05.
- [17] 吴丽君. 溅射靶材概述[C]//深圳: 珠三角光电产业与真空科技创新论坛暨广东省真空学会2016年学术年会论文集, 2016.
- WU L J. Overviews of sputtering targets[C]//Shenzhen: Pearl River Delta photoelectric industry and vacuum technology innovation forum and academic conference of Guangdong Vacuum Society in 2016, 2016.
- [18] 罗俊锋, 丁照崇, 董亨义, 等. 钌金属溅射靶材烧结工艺研究[J]. *粉末冶金工业*, 2012, 22(1): 28-31.
- LUO J F, DING Z C, DONG T Y, et al. Study of manufacture process on Ru sputtering target by PM[J]. *Powder metallurgy industry*, 2012, 22(1): 28-31.
- [19] KENTARO L. Ruthenium sputtering target and ruthenium alloy sputtering target: US20150129422A1[P]. 2015-05-14.
- [20] PAUL T, DANVER S, DANIEL Z, et al. Fabrication of ruthenium and ruthenium alloy sputtering targets with low oxygen content: US20070116592A1[P]. 2007-05-24.
- [21] SHINTO Y. High-purity Ru powder, sputter target obtained by sintering the same, thin film obtained by sputtering the target and process for producing high-purity Ru powder: EP1724364A1[P]. 2006-11-22.
- [22] 新藤裕一郎, 久野晃. 高纯度 Ru 粉末、烧结该高纯度 Ru 粉末得到的溅射靶以及用该靶溅射得到的薄膜和高纯度 Ru 粉末的制造方法: CN1926252A[P]. 2007-03-07.
- [23] 文崇斌, 朱刘, 于金凤, 等. 一种钌溅射靶材的制备方法: CN107805789A[P]. 2018-03-16.
- WEN C B, ZHU L, YU J F, et al. A ruthenium sputtering target preparation method: CN107805789A[P]. 2018-03-16.
- [24] 罗俊锋, 丁照崇, 何金江, 等. 一种钌金属溅射靶材的制备方法: CN102485378A[P]. 2012-06-06.
- LUO J F, DING Z C, HE J J, et al. A ruthenium sputtering target preparation method: CN102485378A[P]. 2012-06-06.
- [25] SHINTO Y, SUZUKI T. Method for preparing high-purity ruthenium sputtering target and high-purity ruthenium sputtering target: US6284013B1[P]. 2001-09-04.
- [26] 原範明, 枪田聪明, 松坂律也, 等. 溅射靶材: CN1534110A[P]. 2004-10-06.