

Otrzymywanie targetów z metali i stopów o czystości 3N — 4N

Przedstawiono sposoby wytwarzania targetów z Cu, Al, Ni i z jego stopów z Cr, Fe, Si. Opisano wytwarzanie na drodze obróbki plastycznej, oraz metodami metalurgii proszków.

1. WSTĘP

Target (tarcza) jest to kształtka, najczęściej płyta w postaci koła lub prostokąta z metali, stopów lub materiałów ceramicznych, stosowana jako materiał rozpylany w celu uzyskiwania cienkich warstw, np. dla cienkowarstwowych układów elektronicznych hybrydowych, warstw rezystywnych lub elektroizolacyjnych, filtrów optycznych, metalografii, mikroskopii elektronowej itp. Targety, stosowane jako katody magnetronowe, charakteryzuje duża wydajność, stabilność parametrów, korzystne charakterystyki równomierności grubości warstw, niezawodność, łatwość obsługi oraz możliwość automatyzacji procesu rozpylania [1].

Target umieszcza się w komorze próżniowej urządzenia do napyłania i bombarduje strumieniem jonów. Wybite w wyniku bombardowania cząstki napyłają powierzchnie wyrobów. Target w czasie procesu rozpylania jest chłodzony.

W celu zapewnienia dobrego przylegania do płyty chłodzącej stosuje się warstwy pośrednie z substancji dobrze przewodzących ciepło i prąd elektryczny. Najczęściej po prostu przylutowuje się target do podłoża miedzianego. Target z materiału o złej lutowności pokrywa się warstwą o dobrej lutowności, np. targety Al pokrywa się miedzią.

Targety na świecie wytwarzane są w wielu firmach. Wypiecjalizowane firmy, takie jak np. Leybold-Heraeus czy Demetron, wytwarzają po kilkaset rodzajów targetów [2, 3].

Dane literaturowe na temat wytwarzania targetów są bardzo skąpe [4, 5]. Główne sposoby wytwarzania to topienie i odlewanie w próżni oraz prasowanie i spiekanie.

Ostateczny kształt targetu uzyskuje się poprzez przeróbkę plastyczną i obróbkę skrawaniem. Brak jest szczegółowych informacji dotyczących parametrów: rafinacji próżniowej, topienia, odlewania, prasowania, spiekania, obróbki cieplnej i plastycznej. Zebranie

tych wszystkich danych jest tym bardziej utrudnione, że dotyczą one znacznej ilości metali i stopów.

Według Thorntona [6] jako źródła napyłania w magnetronach kołowych stosuje się targety z metali: Al, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Rh, Cd, Sn, Hf, Ta, W i Au. Ponadto stosuje się wiele stopów metali i spieków ceramicznych. Z przeprowadzonego w 1987 r. rozpoznania wynika, że w Polsce istniało zapotrzebowanie na następujące rodzaje targetów:

metale - Al, Cu, Ni, Si, In, V, Ta, Ti, Pt, W, Nb

stopy - NiCr, NiFe, FeCr, NiCrAl, SiCrNi, TiAl, WTi, GaAs, InSb, CdSn, SbSn, AuPt, CrSiO, AlSi

tlenki - SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3$, $\text{In}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$.

Wyżej wymienione targety stosuje się o czystości 5N (np. Al, AlSi, Nb, Mo, Cu, Zr, Ta, Si) i o czystości 3N i 4N (większość stopów i tlenków).

Targety poddawane są badaniom metalograficznym (makro i mikro) na jednorodność struktury oraz analizom składu chemicznego na zawartość zanieczyszczeń metalicznych, węgla i gazów.

Najpoważniejszymi zanieczyszczeniami metali i stopów stosowanych na targety dla mikroelektroniki półprzewodnikowej są: pierwiastki alkaliczne, tlen - w postaci związanej i rozpuszczony - inne gazy i węgiel. Z informacji literaturowych wynika, że wymaga się aby koncentracja metali alkalicznych w targetach Al i ze stopów aluminium o czystości 5N nie przekraczała 0.1 ppm, zaś ilość rozpuszczonych gazów w targecie nie powinna być wyższa od 1 ppm. Dopuszczalna zawartość poszczególnych zanieczyszczeń metalicznych waha się od 0.1 ppm do kilkudziesięciu ppm. Poziom zanieczyszczeń w targetach 3-4N jest odpowiednio (10-100 razy) wyższy niż w targetach z metali 5N.

W wielu stopach, dla wyeliminowania tlenków i związków metalicznych, stosuje się filtrowanie ciekłego stopu na filtrach ceramicznych. Ilość stałych cząstek (tlenki, związki międzymetaliczne) o wymiarach 1-3 μm powinna się mieścić w granicach 2-50 w 1 mm^3 ciekłego metalu.

W latach 1987-1989 w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych prowadzono prace badawcze nad otrzymywaniem targetów. W wyniku tych badań opracowano sposoby rafinacji próżniowej oraz technologię topienia i odlewania targetów o czystości 3-4N z następujących materiałów: miedzi, niklu, aluminium, stopów niklu z żelazem, stopów niklu z chromem, stopów niklu z chromem i aluminium oraz stopów krzemu z chromem i niklem.

Ponadto opracowano sposób otrzymywania targetów SiCrNi i NiFe metodami metalurgii proszków oraz wypróbowano metody łączenia targetów Al i SiCrNi z podłożem miedzianym.

2. WYTWARZANIE TARGETÓW Z Cu, Ni i Al O CZYSTOŚCI 3-4N

Wytwarzanie targetów składało się z następujących operacji technologicznych: rafinacji próżniowej, topienia i odlewania w próżni, przeróbki plastycznej, obróbki mechanicznej i kontroli parametrów.

Jako materiałów wyjściowych użyto:

- miedzi MO1B wg PN-77/H-82120
- aluminium AR1 wg PN-77/H-82160
- niklu granulowanego wg PN-67/H-82180

Materiały te rafinowano w próżni. Rafinacja polegała na topieniu w piecu indukcyjnym pod ciśnieniem 10^{-4} hPa. Stosowano kilkakrotne topienie i zamrażanie wsadu, do całkowitego uspokojenia się lustra cieczy. Nikiel topiono w tyglu z ceramiki wysokoalundowej. Miedź i aluminium topiono w tyglu grafitowym. Z rafinowanych metali formowano wsady do topienia i odlewania w próżni płaskich, kołowych odlewów surowych. Procesy rafinacji próżniowej, topienia i odlewania przeprowadzono w piecu PPI-30 produkcji Zakładów TEPRO - Koszalin.

Podczas odlewania targetów, zarówno do form ceramicznych jak i grafitowych, wielokrotnie obserwowano powstawanie jam usadowych i rzadzisz w środkowej części odlewu. Wynika to z naturalnej krystalizacji odlewów o dużej powierzchni i niewielkiej grubości, w związku z czym odlew krzepnie poczynając od obwodu.

Środek odlewu krzepnie na końcu, co jest przyczyną powstawania wad odlewów. Powstające wady można częściowo usunąć poprzez kucie na gorąco.

W celu wyeliminowania wad odlewów postanowiono skonstruować układ odlewniczy umożliwiający krystalizację kierunkową od środka do obrzeża odlewu.

Schemat układu przedstawiono na rys. 1.

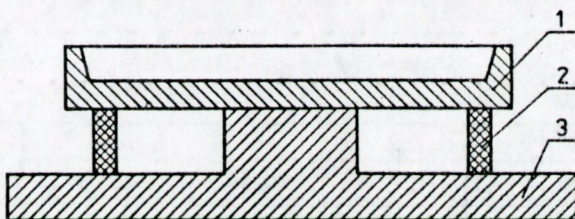
Przeprowadzone próby wykazały skuteczność zastosowanego układu w eliminacji dotychczasowych wad.

Na rys. 2 na fotomikrografiach pokazano przykładową strukturę targetu NiFe20 (zdjęcia ze środka i brzegu targetu).

Wykonane powyżej opisanym sposobem targety poddano badaniom defektoskopowym, metalograficznym oraz wykonano badania zawartości węgla i gazów. Przykładowe wyniki analiz podano w tablicy 1.

Rys. 1. Układ odlewania targetu

- 1 - wlewnica grafitowa,
- 2 - podpora ceramiczna,
- 3 - element chłodzący z Cu



Tablica 1. Zawartość C, O₂, N₂, H₂ w wybranych targetach

Lp.	Rodzaj targetu i jego średnica	C	O ₂	N ₂	H ₂
		%			
1	Ni Ø173	0.0142	0.1065	0.0012	0.00118
2	Cu Ø173	0.0124	0.0095	0.007	0.00023
3	Al Ø173	0.0685	-	-	-
4	Al Ø100	0.0657	0.0147	0.0017	0.00026

Stężenia zanieczyszczeń gazami określono na analizatorze firmy Leco. Targety z Al poddano dodatkowej obróbce polegającej na wytworzeniu warstwy lutownej, pozwalającej na przylutowanie targetu do chłodzonego podłoża.

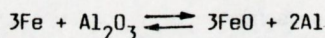
Warstwę lutowną otrzymywano poprzez miedziowanie w palniku plazmowym albo poprzez platerowanie wybuchowe miedzią spodniej powierzchni targetu Al.

3: WYTWARZANIE TARGETÓW NiCr, NiFe i SiCrNi

3.1. Targety NiCr50 i NiFe

Targety ze stopów niklu z żelazem i chromem otrzymuje się przez topienie i odlewanie w próżni odpowiednich nieporowatych kształtek a następnie przez obróbkę mechaniczną. Składniki stopowe i stopy wcześniej rafinuje się w próżni. Rafinacja polega głównie na odgazowaniu metalu.

Z literatury wiadomo, że rozpuszczalność gazów w metalach jest zależna od ciśnienia cząstkowego i temperatury procesu. Degazacja, nawet przy najniższych ciśnieniach, możliwych do osiągnięcia w piecach próżniowych nie prowadzi do całkowitego usunięcia gazów. Jest ona uzależniona od materiałów tygla i formy odlewniczej oraz powierzchni kontaktu: metal-tygiel i metal-forma, które są bardzo często źródłem zanieczyszczeń. Jako przykład można podać reakcję żelaza z materiałem tygla z tlenku glinu. Reakcją przebiega wg zapisu:



Ponadto w próżni następuje absorpcja gazów. W tabelicy 2 podano za Moore [8] stężenie O_2 i N.

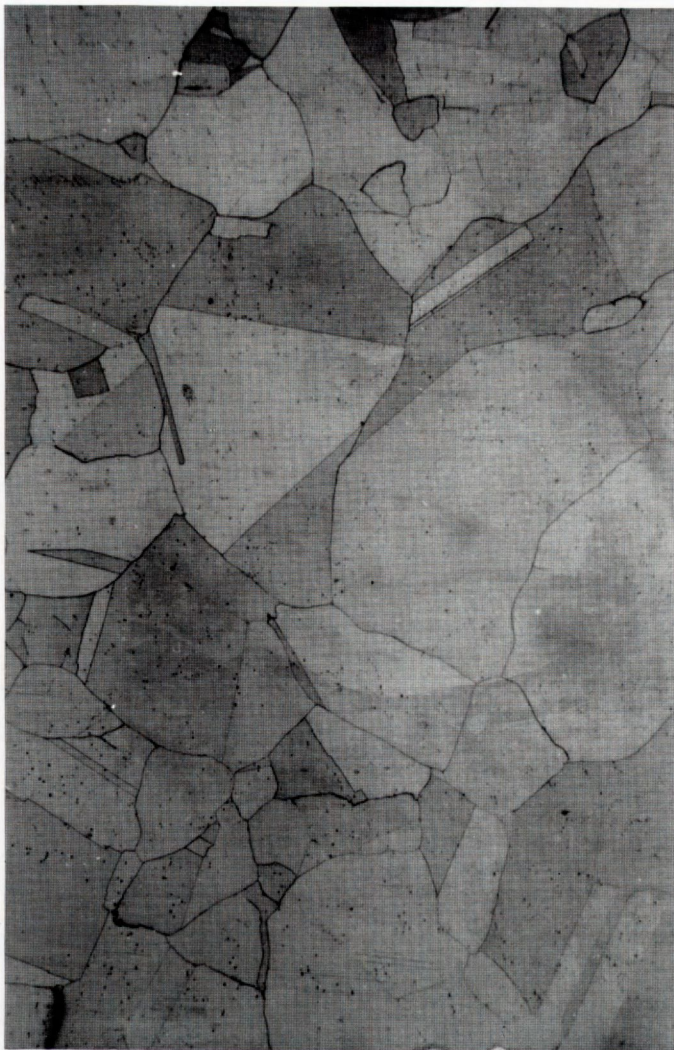
Tablica 2. Stężenie O_2 i N_2 w ciekłym niklu w zależności od stężeń cząstkowych tych gazów wg [8]

Lp.	P_{O_2} hPa	Stężenie $\text{O}_2 \cdot 10^{-3}\%$	P_{N_2} hPa	Stężenie $\text{N}_2 \cdot 10^{-4}\%$
1	0.001	1.5	27	1.7
2	0.020	4.0	50	3.0
3	0.100	15.0	760	8.0

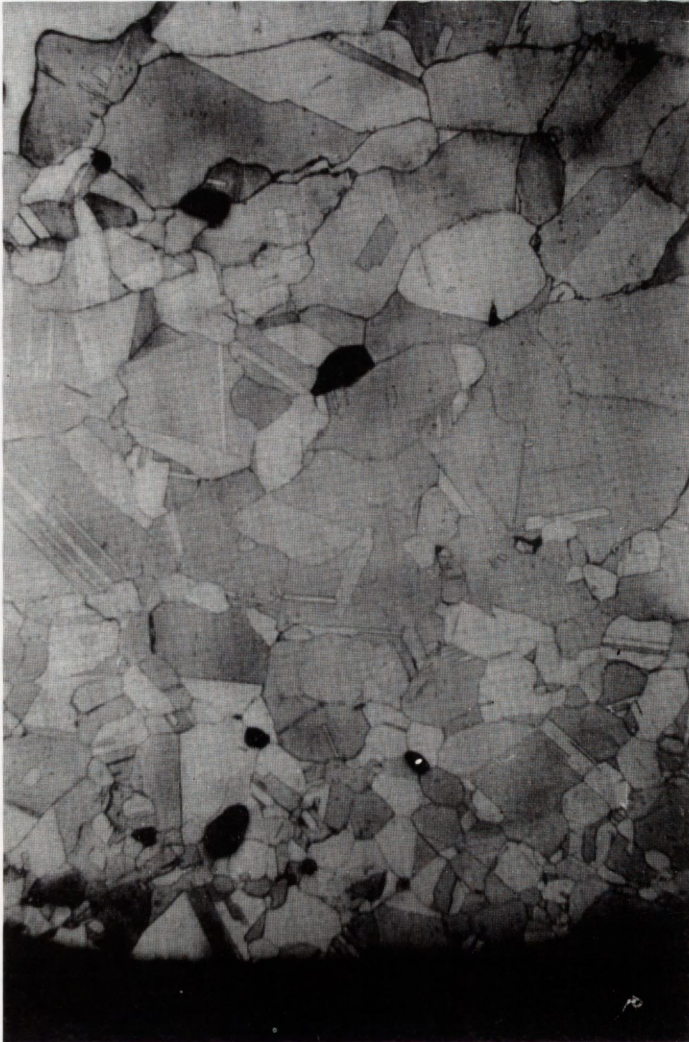
Z przytoczonych informacji literaturowych wynika, że możliwości odgazowania w próżni stopów NiFe i NiCr są bardzo ograniczone. Dlatego poza rafinacją próżniową przeprowadzono próby odtleniania stopów za pomocą dodatków stopowych (odtleniaczy) Si lub Mg.

Materiałami wyjściowymi do wytwarzania targetów były metale: Ni, Fe i Cr, zawierające dość znaczne ilości zanieczyszczeń gazowych. W tabelicy 3 podano podstawowe informacje o materiałach wyjściowych.

Stopy wykonano z wcześniej przetopionego w próżni żelaza i niklu. Stopy NiCr poddawano dodatkowej obróbce próżniowej po wykonaniu stopu. Obróbka ta polegała na kilkakrotnym przegrzewaniu i zamrażaniu ciekłego stopu.



Rys. 2. Mikrostruktura targetu NiFe₂₀
a) środek tarczy



Rys. 2. Mikrostruktura targetu NiFe₂₀
b) obrzeże tarczy

Tablica 3. Zawartość C, O₂, N₂, H₂ w wybranych materiałach do wytwarzania targetów

Lp.	Nazwa materiału	C	C ₂	N ₂	H ₂
		%			
1	Chrom 98.5% (ZSRR)	0.030	0.0154	0.1486	0.00056
2	Nikiel				
	- granulki N1E	-	0.0237	-	-
	- granulki N5H	0.016	0.1635	0.0008	0.00045
3	Żelazo armco	0.025	0.1427	0.0035	0.00027
	- rafinowane próżniowo	0.021	0.0763	0.0046	0.00038

3.1.1. Targety NiCr50

Stopy NiCr wykonano przez bezpośrednie stapianie składników tj. Ni i Cr. Topienie i odlewanie wykonywano w piecu indukcyjnym próżniowym (PPI-30).

Do topienia stosowano tygły z tworzywa Al80. Odlewanie następowało do wlewnic grafitowych pokrytych Al₂O₃ lub ZrO₂ albo nie pokrytych.

Topienie metalu odbywało się w próżni o ciśnieniu ok. 10⁻⁴ hPa. Po stopieniu wygrzewano ciec około 2 godz. i po dwukrotnym zamrażaniu następowało odlewanie przegrzanej o ok. 200 K kąpiel. Otrzymane targety były poprawne pod względem składu chemicznego i jakości powierzchni. Stwierdzono jednak w kilku przypadkach obecność pęcherzy gazowych. Odlewano targety \varnothing 100 i \varnothing 173.5 mm. Naprawę wad (jamek) prowadzono spawaniem stopem NiCr w argonie.

3.1.2. Targety NiFe20

Stopy NiFe20 wykonywano przez bezpośrednie stapianie składników w piecu indukcyjnym próżniowym w tygł ceramicznym z materiału Al80. Po odpompowaniu komory pieca do około 10⁻⁴ hPa topiono wsad, a następnie wygrzewano go w próżni przez ok. 2 godziny zamrażając 2-3 razy. Stop odlewano w próżni do wlewnicy grafitowej pokrytej mieszaniną Al₂O₃ i ZrO₂ ze szkłem wodnym. Przegrzanie odlewanej stopu nie przekraczało 200 K. Odlewy miały gładką powierzchnię. Struktura odlewu była gruboziarnista, krucha, trudno obrabialna metodami obróbki skrawaniem. Strukturę poprawiono przez obróbkę cieplną polegającą na wyżarzaniu w próżni, w temperaturze ok. 1250°C, w czasie ok. 1.5 godziny w temperaturze ok. 1200°C, w czasie 4 godzin, a następnie chłodzono razem z piecem. Obróbka cieplna pozwalała na zmniejszenie wielkości ziarna, ale w jej wyniku na powierzchni odlewów ujawniły się drobne pęknięcia, które powiększyły się w czasie obróbki mechanicznej.

W celu wyeliminowania tych wad prowadzono próby modyfikowania ciekłego stopu poprzez dodatek ok. 0.5% Si lub 0.1 Mg.

Uzyskano pewne efekty rozdrobnienia ziarna. Obrabialność odlewu była zła i dlatego oceniono te efekty jako niewystarczające. Dopiero zastosowanie kucia na gorąco poprawiło znacznie strukturę odlewu i polepszyło jego obrabialność.

3.2. Targety SiCr37Ni10

Targety wykonano w postaci surowych odlewów, o średnicy do 200 mm i grubości co najmniej kilkunastu mm. Stopy wykonywano poprzez stapianie bezpośrednio składników w próżni w tyblu ceramicznym.

Odlewanie następowało do wlewnic grafitowych pokrytych warstwą Al_2O_3 . Temperatura odlewanej stopy wynosiła ok. $1470^{\circ}C$. Otrzymane w pierwszych próbach odlewy po zakrzepnięciu pękały na całej powierzchni z przewagą pęknięć promieniowych. Dla uniknięcia pęknięć zmodyfikowano wlewnicę wstawiając w jej środku trzpień grafitowy o średnicy około 8 mm. Powyższy zabieg pozwolił na eliminację w znacznej mierze makropęknięć, lecz nie udało się uzyskać targetu bez mikropęknięć, szczególnie w środkowej części targetu. Pęknięcia, nawet niewielkie, w czasie eksploatacji targetu powiększają się, stają się skrośne i uniemożliwiają dalszą eksploatację targetu.

W celu usunięcia wad rozpoczęto badania nad otrzymywaniem targetu SiCrNi metodą metalurgii proszków [7]. Stosowano następującą procedurę: otrzymany przez zmielenie stopu proszek zsypywano do form, zagęszczano wibracyjnie i spiekano w próżni $5 \cdot 10^{-5}$ hPa, w temperaturze ok. $1250^{\circ}C$, w czasie ok. 1 godziny. Otrzymane w ten sposób targety miały jednorodną strukturę, bez wad powierzchniowych i pęknięć.

Najlepsze wyniki spiekania otrzymano przy stosowaniu formy grafitowej pokrytej ZrO_2 .

Wykonano próby poprawy własności eksploatacyjnych targetów poprzez wytworzenie na ich spodniej powierzchni warstwy lutownej pozwalającej na przylutowanie targetu do chłodzonego podłoża miedzianego. Warstwę lutowną wytwarzano przez elektrolityczne nanoszenie miedzi i napylenie plazmowe miedzi. Pomiedziowane targety lutowane były do podłoża miedzianego spoiwem miękkim (SnPb) i spoiwem twardym ($CuP8Sn6Ni10$) z zastosowaniem topników chlorkowych.

W przypadku pokrycia plazmowego stwierdzono po zalutowaniu odwarstwienie się pokrycia wraz ze spoiwem od powierzchni targetu. Próby technologiczne wykazały, że lutowanie przy pomocy lutu miękkiego daje połączenie o wytrzymałości większej niż wytrzymałość materiału targetu.

4. PODSUMOWANIE

W czasie prac badawczych stwierdzono, że:

1. Rafinacja próżniowa stopów na osnowie Ni, Fe i Cr polegająca na wielokrotnym przetapianiu i odlewaniu w próżni o ciśnieniu 10^{-4} hPa i niższym, nie pozwala na całkowite odgazowanie stopu. Potwierdzono znaczny wpływ materiału tygla i dodatków stopowych odtleniających (Si, Mg, Al), na jakość odlewu próżniowego.
2. Lite tarcze z niektórych materiałów (np. NiFe) przeznaczonych na targety można uzyskać poprzez kompleksową obróbkę polegającą na topieniu i odlewaniu w próżni oraz przeróbce plastycznej na gorąco.
3. Niewielkie wady odlewnicze targetów można naprawiać poprzez napawanie w argonie materiałem przetopionym w próżni.
4. Lite kształtki z materiałów kruchych (np. ze stopów SiCrNi) można otrzymać poprzez spiekanie w próżni proszków otrzymanych przez mielenie stopów wytapianych w próżni.

5. Zawartość gazów w stopach rafinowanych i odlewanych w próżni i przerobionych na gorąco w powietrzu, naprawionych przez napawanie oraz otrzymanych na drodze metalurgii proszków jest niska i nie sprawia żadnych kłopotów eksploatacyjnych w napyłarkach magnetronowych.

Według opisanych powyżej technologii wytworzono kilkaset sztuk targetów o czystości 3-4N na zamówienie zakładów produkcyjnych i wyższych uczelni. Zgodnie z ocenami użytkowników napyłane z targetów warstwy odpowiadały parametrami założeniom.

BIBLIOGRAFIA

1. Posadowski W.: Katoda magnetronowa prostokątna WMP/5x10. Elektronika XXIX 1988, 10-11, s. 13-16
2. Katalog f-my Leybold-Heraeus - RFN nr 01-017.1/2
3. Severin H.G.: Materialien für die kathoden-Zerstäubung Vakuuum-Technik 33 1984, 1, s. 3+9
4. Baba J., Siodzi J.: Jednorodne stopy wysokiej czystości. Targety. J. Jap. Soc. Precis. Eng. 51, 1985, 5, s. 916-919
5. Szymański M.: Sputtering of Cu and Zn atoms from elemental and alloy targets Appl. Phys 23, 1980, 1, s. 89+92
6. Thornton J.A.: Substrate heating in cylindrical magnetron sputtering sources, Thin Solid Films, 54, 1978, 1, s. 23+31
7. Patent polski nr P271215. Sposób wytwarzania tarcz do napyłania ze stopów na osnowie krzemu i tlenku krzemu. Zgł. 16.03.1988
8. Vakuunaja Metallurgija. Moskwa: Izdat. Inostrannoj Literatury 1959, 152 s