

一种铬硅合金溅射靶材及其制备方法

技术领域

本申请涉及靶材及靶材制备领域，例如涉及一种铬硅合金溅射靶材及其制备方法。

背景技术

物理气相沉积(Physical Vapour Deposition, PVD)指的是，在真空条件下，采用低电压、大电流的电弧放电技术，利用气体放电使材料源蒸发并使被蒸发物质与气体都发生电离，然后通过电场的加速作用，使被蒸发物质及其反应产物沉积在工件上形成某种特殊功能的薄膜。PVD 技术半导体芯片制造业、太阳能行业、LCD 制造业等多种行业的核心技术，主要方法有真空蒸镀、电弧等离子体镀、离子镀膜、分子束外延和溅射镀膜等。

溅射是制备薄膜材料的主要技术之一，它利用离子源产生的离子，在真空中经过加速聚集，而形成高速度能的离子束流，轰击固体表面，离子和固体表面原子发生动能交换，使固体表面的原子离开固体并沉积在基底表面，被轰击的固体是制备溅射法沉积薄膜的原材料，一般被称为溅射靶材。

溅射靶材一般通过粉末冶金烧结成型工艺获得，因为该工艺制备的溅射靶材具有独特的化学组成和机械、物理性能，而这些性能是用传统的熔铸方法无法获得的。运用粉末冶金烧结成型工艺可以直接制备多孔、半致密或全致密材料和制品。粉末冶金烧结成型工艺分为热压烧结(Hot Pressed, HP)和热等静压(Hot Isostatic Pressing, HIP)两种方法：HP 工艺是指将干燥粉料充填入模型内，然后置于真空热压炉中，在真空或者惰性条件下，从单轴方向边加压边加热，使成型和烧结同时完成；HIP 工艺是指将制品放置到密闭的容器中，在

一定温度和真空度下对包套内的粉末坯料进行脱气处理，保证包套内真空氛围，然后施加各向同等的压力，同时施以高温，在高温高压的作用下，制品得以烧结和致密化。

铬硅合金溅射靶材是一种新型的溅射靶材，作为一种真空溅镀的良好导体，可以用于电子栅门材料以及电子薄膜领域。为了使铬硅合金溅射靶材在进行真空溅镀时发挥良好的性能，要求铬硅合金溅射靶材具有较高的致密度、较高的内部组织结构均匀性、较低的含氧量和较好的机加工条件。但是，目前没有出现过一种制备方法，使得制备得到的铬硅合金溅射靶材满足上述要求。

目前，现有技术公开了一些溅射靶材的制备方法。例如 CN110257781A 公开了一种铬铝硅镍四元合金靶材及其制备方法，所述制备方法包括混粉、装模后冷等静压预压制、预压制合金块破碎成金属颗粒、真空烧结预合金化、预合金化块体破碎成金属粉末、装入包套后脱气处理、热等静压处理、机加工。虽然所述制备方法制备得到的铬铝硅镍四元合金靶材具有致密度高、无气孔、无疏松及偏析、晶粒细小、组织均匀等优点，能够适用于各种工模具所需的硬质涂层溅射使用，但是制备方法的工艺流程过于复杂，适用范围有限，且多步骤的操作反而会增大产品被氧化的风险。CN105331939A 公开了一种含硅合金靶材及其制备方法，所述制备方法包括预合金粉末制备、装模后进行冷等静压处理、重新包套后进行脱气处理、热等静压处理、机加工处理共五个步骤。虽然该制备方法可以制备杂质元素含量低、纯度高、致密度高、晶粒细小、显微组织均匀的靶材，但是需要至少两次装模处理，且包括冷等静压、脱气和热等静压相结合的压制处理，仍然具有工艺繁琐、能耗较高、成本较高的缺点。

以上现有技术中的制备方法，虽然均采用热等静压工艺，但是工艺流程较

复杂，具有能耗较高、成本较高的缺点，而且增大了产品被氧化的风险。因此，目前亟需开发一种行之有效的铬硅合金溅射靶材的制备方法。

发明内容

以下是对本文详细描述的主题的概述。本概述并非是为了限制权利要求的保护范围。

本申请的目的包括提出一种铬硅合金溅射靶材及其制备方法。所述制备方法包括：将具有目标质量比例的铬硅合金粉末装入模具并封口，振实处理，脱气处理，热等静压处理和机加工，最终得到铬硅合金溅射靶材。所述制备方法不仅工艺简单，只需进行一次装模处理，降低产品被氧化的风险，保证产品纯度，还可以提高产品加工效率，便于大规模量产，而且具有能耗较低、成本较低的优点。由所述制备方法得到的铬硅合金溅射靶材具有致密度 $>99\%$ 、含氧量 $<0.05\%$ 的特点，为后续溅射使用提供更优良的性能保障。

为达此目的，本申请采用以下技术方案：

第一方面，本申请提供一种铬硅合金溅射靶材的制备方法，所述制备方法包括如下步骤：

- (1) 将具有目标质量比例的铬硅合金粉末装入模具并封口，进行振实处理；
- (2) 将步骤(1)振实后的模具进行脱气处理；
- (3) 将步骤(2)脱气后的模具在 $1000-1350^{\circ}\text{C}$ 下进行热等静压处理，得到铬硅合金溅射靶材粗品；
- (4) 将步骤(3)得到的铬硅合金溅射靶材粗品进行机加工，得到铬硅合金溅射靶材。

本申请中所提供的制备方法采用振实处理制备脱气处理前的合金坯料，一

方面合金坯料的振实密度较高，可以满足脱气处理前的密度要求，另一方面可以简化工艺流程，降低产品被氧化的风险，进而提高产品加工效率，便于大规模量产，还具有能耗较低、成本较低的优点。所述制备方法在进行热等静压处理时，采用了 1000-1350℃ 的高温来进行，可以保证铬硅合金溅射靶材各向均衡受压，可以达到致密度>99%、含氧量<0.05%的性能要求。

本申请所述热等静压处理的温度为 1000-1350℃，例如 1000℃、1050℃、1100℃、1150℃、1170℃、1200℃、1230℃、1250℃、1300℃或 1350℃等，但并不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

作为本申请可选的技术方案，步骤（1）所述具有目标质量比例的铬硅合金粉末采用雾化法制备。

可选地，所述雾化法包括气雾化、离心雾化、真空雾化和超声波雾化中的任意一种或至少两种的组合，所述组合典型但非限制性的实例是：气雾化和真空雾化的组合，离心雾化和真空雾化的组合，离心雾化和超声波雾化的组合或真空雾化和超声波雾化的组合，可选为气雾化。

气雾化的原理是借助高压气流的冲击作用，将熔融金属液破碎为细小液滴，然后细小液滴再冷凝为固体粉末。气雾化方法具有粉末球形度高、气体杂质含量低等优点，已经成为一种重要的金属粉末制备方法。

可选地，所述气雾化采用的气体包括氩气、氮气或氦气中的任意一种或至少两种的组合，所述组合典型但非限制性的实例是：氩气和氦气的组合，氮气和氦气的组合或氩气和氮气的组合等，可选为氩气。

作为本申请可选的技术方案，步骤（1）所述目标质量比例为 $40\% \leq \text{Si (wt\%)} \leq 70\%$ ，例如 Si (wt%) 为 40%、45%、50%、55%、60%、65%或 70%等，但并不

不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用，可选为 $40\% \leq \text{Si (wt\%)} \leq 55\%$ 。

可选地，步骤（1）所述具有目标质量比例的铬硅合金粉末的粒径为 150-400 μm ，例如 150 μm 、200 μm 、220 μm 、250 μm 、260 μm 、280 μm 、300 μm 、350 μm 或 400 μm 等，但并不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用，可选为 200-350 μm 。

可选地，步骤（1）所述具有目标质量比例的铬硅合金粉末的纯度在 3N5 以上，例如 3N5、3N6、3N7、3N8、3N9 或 4N 等，但并不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

作为本申请可选的技术方案，步骤（1）所述模具为不锈钢包套。

可选地，在步骤（1）所述装入模具前还包括清洗步骤。

可选地，所述清洗是将模具内壁清洗干净，以保证模具内无污染。

本申请所述不锈钢包套采用氩弧焊接，将不锈钢盖板和包套焊接牢固进行封口处理，为后续脱气处理提供基本保障。

作为本申请可选的技术方案，步骤（1）所述振实处理的振动时间为 3-30min，例如 3min、5min、8min、10min、13min、15min、20min、23min、25min 或 30min 等，但并不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用，可选为 3-15min。

可选地，步骤（1）所述振实处理的振动幅度为 1-10mm，例如 1mm、2mm、3mm、4mm、5mm、6mm、7mm、8mm、9mm 或 10mm 等，但并不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用，可选为 3-7mm。

可选地，步骤（1）所述振实处理的振动频率为 50-400 次/分钟，例如 50 次

/分钟、80次/分钟、100次/分钟、120次/分钟、150次/分钟、170次/分钟、200次/分钟、230次/分钟、250次/分钟、280次/分钟、300次/分钟、350次/分钟或400次/分钟等，但并不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用，可选为100-300次/分钟。

作为本申请可选的技术方案，步骤（2）所述脱气处理的温度为400-600℃，例如400℃、450℃、500℃、550℃或600℃等，但并不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用，可选为450-550℃。

可选地，步骤（2）所述脱气处理的真空度为5E-3Pa~1.5E-3Pa，例如5E-3Pa、4.5E-3Pa、4E-3Pa、3.5E-3Pa、3E-3Pa、2.5E-3Pa、2E-3Pa或1.5E-3Pa等，但并不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用，可选为4E-3Pa~2E-3Pa。

本申请中通过将脱气处理的真空度提高到5E-3Pa~1.5E-3Pa，其可实现包套内气体的充分脱除，把气体排出干净，从而进一步保证了硅粉不被空气氧化，使得最终铬硅合金溅射靶材的产品性能得到进一步的提升；另外，在所述真空度下能够更好地保证脱气效果，也能最大程度地降低能耗，减少成本的投入。

作为本申请可选的技术方案，步骤（3）所述热等静压处理的压力为130-180MPa，例如130MPa、140MPa、150MPa、160MPa、170MPa或180MPa等，但并不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用，可选为140-165MPa。

可选地，步骤（3）所述热等静压处理的保温保压时间为2-6h，例如2h、3h、4h、5h或6h等，但并不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用，可选为3-5h。

可选地，步骤（3）所述热等静压处理在热等静压炉中进行。

本申请中所提供的热等静压工艺，是针对铬和硅两者的熔点及比重等物理性能上的巨大差异，结合测定的铬硅合金配比图进行设计的。采用 1000-1350℃ 的高温和 130-180MPa 的高压，并保温保压时间为 2-6h，不仅使得铬硅合金溅射靶材的致密度大幅提高，铬硅合金内部组织结构均匀更加均匀，还可以尽可能地降低能耗，最大限度地降低成本。

作为本申请可选的技术方案，所述制备方法包括如下步骤：

（1）采用雾化方法制备目标质量比例为 $40\% \leq \text{Si (wt\%)} \leq 70\%$ 的铬硅合金粉末，然后装入预先清洗过的不锈钢包套并封口，进行振实处理；

其中，所述铬硅合金粉末的粒径为 150-400 μm ，纯度在 3N5 以上；

所述振实处理的振动时间为 3-30min，振动幅度为 1-10mm，振动频率为 50-400 次/分钟；

（2）将步骤（1）振实后的模具加热至 400-600℃，并在真空度为 5E-3Pa~1.5E-3Pa 下进行脱气处理；

（3）将步骤（2）脱气后的模具放入热等静压炉中，升温至 1000-1350℃，加压至 130-180MPa，然后保温保压 2-6h 进行热等静压处理，得到铬硅合金溅射靶材粗品；

（4）将步骤（3）得到的铬硅合金溅射靶材粗品进行机加工，得到铬硅合金溅射靶材。

第二方面，本申请提供一种铬硅合金溅射靶材，利用第一方面所述制备方法制备。

作为本申请可选的技术方案，所述铬硅合金溅射靶材的致密度 $> 99\%$ ，例如

99.2%、99.5%、99.6%、99.8%或 99.9%等，但并不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

可选地，所述铬硅合金溅射靶材的含氧量 $\leq 0.05\%$ ，例如 0.005%、0.01%、0.02%、0.03%或 0.04%等，但并不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

与现有技术相比，本申请至少具有以下有益效果：

(1) 本申请所述铬硅合金溅射靶材的制备方法，采用振实处理制备脱气处理前的合金坯料，只需进行一次装模处理，具有工艺简单、能耗较低、成本较低的优点；

(2) 本申请所述铬硅合金溅射靶材的制备方法可以降低产品被氧化的风险，保证产品纯度，还可以提高产品加工效率，便于大规模量产；

(3) 本申请所述铬硅合金溅射靶材具有致密度 $>99\%$ 、含氧量 $\leq 0.05\%$ 的特点，可以为后续溅射使用提供更优良的性能保障。

在阅读并理解了详细描述和附图后，可以明白其他方面。

附图说明

图 1 是本申请提供的铬硅合金溅射靶材制备方法的流程图。

具体实施方式

下面结合附图并通过具体实施方式来进一步说明本申请的技术方案。本领域技术人员应该明了，所述实施例仅仅是帮助理解本申请，不应视为对本申请的具体限制。

图 1 示出了本申请所提供的铬硅合金溅射靶材制备方法的流程图，其具体包括如下步骤：

- (1) 将具有目标质量比例的铬硅合金粉末装入模具并封口，进行振实处理；
- (2) 将步骤(1)振实后的模具进行脱气处理；
- (3) 将步骤(2)脱气后的模具在 1000-1350℃下进行热等静压处理，得到铬硅合金溅射靶材粗品；
- (4) 将步骤(3)得到的铬硅合金溅射靶材粗品进行机加工，得到尺寸检测合格的铬硅合金溅射靶材。

为便于理解本申请，本申请列举实施例如下：

实施例 1

本实施例提供了一种铬硅合金溅射靶材的制备方法，包括如下步骤：

- (1) 采用气雾化方法制备目标质量比例为 Si (wt%)=40% 的铬硅合金粉末，其中铬硅合金粉末的粒径为 250 μ m，纯度为 3N6；然后装入预先清洗过的不锈钢包套，采用氩弧焊接将不锈钢盖板与包套焊接进行封口处理，进行振实处理，振动时间为 20min，振动幅度为 5mm，振动频率为 250 次/分钟；
- (2) 将步骤(1)振实后的模具加热至 450℃，并在真空度为 2E-3Pa 下进行脱气处理；
- (3) 将步骤(2)脱气后的模具放入热等静压炉中，升温至 1100℃，加压至 175MPa，然后保温保压 4h 进行热等静压处理，得到铬硅合金溅射靶材粗品；
- (4) 将步骤(3)得到的铬硅合金溅射靶材粗品进行机加工，得到铬硅合金溅射靶材。

实施例 2

- (1) 采用气雾化方法制备目标质量比例为 Si (wt%)=45% 的铬硅合金粉末，

其中铬硅合金粉末的粒径为 $400\mu\text{m}$ ，纯度为 3N5；然后装入预先清洗过的不锈钢包套，采用氩弧焊接将不锈钢盖板与包套焊接进行封口处理，进行振实处理，振动时间为 30min，振动幅度为 10mm，振动频率为 50 次/分钟；

(2) 将步骤 (1) 振实后的模具加热至 450°C ，并在真空度为 $1.5\text{E}-3\text{Pa}$ 下进行脱气处理；

(3) 将步骤 (2) 脱气后的模具放入热等静压炉中，升温至 1125°C ，加压至 140MPa ，然后保温保压 6h 进行热等静压处理，得到铬硅合金溅射靶材粗品；

(4) 将步骤 (3) 得到的铬硅合金溅射靶材粗品进行机加工，得到铬硅合金溅射靶材。

实施例 3

(1) 采用气雾化方法制备目标质量比例为 $\text{Si}(\text{wt}\%)=50\%$ 的铬硅合金粉末，其中铬硅合金粉末的粒径为 $150\mu\text{m}$ ，纯度为 3N7；然后装入预先清洗过的不锈钢包套，采用氩弧焊接将不锈钢盖板与包套焊接进行封口处理，进行振实处理，振动时间为 15min，振动幅度为 3mm，振动频率为 400 次/分钟；

(2) 将步骤 (1) 振实后的模具加热至 450°C ，并在真空度为 $5\text{E}-3\text{Pa}$ 下进行脱气处理；

(3) 将步骤 (2) 脱气后的模具放入热等静压炉中，升温至 1150°C ，加压至 150MPa ，然后保温保压 2h 进行热等静压处理，得到铬硅合金溅射靶材粗品；

(4) 将步骤 (3) 得到的铬硅合金溅射靶材粗品进行机加工，得到铬硅合金溅射靶材。

对比例 1

本对比例除了将步骤（3）中热等静压的温度替换为 1400℃，其他工艺条件和实施例 1 相同。

对比例 2

本对比例除了将步骤（3）中热等静压的温度替换为 900℃，其他工艺条件和实施例 1 相同。

将上述实施例和对比例所得铬硅合金溅射靶材进行致密度、内部组织结构均匀性和含氧量的相关测试，具体结果见表 1。

表 1

组别	致密度	内部组织结构均匀性	含氧量
实施例 1	99.7%	产品微观均匀致密，无空洞、无分层结构	0.03
实施例 2	99.5%	产品微观均匀致密，无空洞、无分层结构	0.04
实施例 3	99.4%	产品微观均匀致密，无空洞、无分层结构	0.04
对比例 1	95.1%	产品微观有空洞，且产品硬脆、易开裂	0.12
对比例 2	83.6%	产品微观有空洞，有分层结构	0.15

由表 1 可以得出，利用本申请所述制备方法可以制备得到致密度>99%、含氧量<0.05%的铬硅合金溅射靶材，产品微观均匀致密，满足溅射使用的性能要求。而且，本申请所述制备方法只需进行一次装模处理，工艺流程简单，降低了产品被氧化的风险，还可以提高产品加工效率，便于大规模量产。

申请人声明，本申请通过上述实施例来说明本申请的详细结构特征，但本申请并不局限于上述详细结构特征，即不意味着本申请必须依赖上述详细结构特征才能实施。

以上详细描述了本申请的可选实施方式，但是，本申请并不限于上述实施

方式中的具体细节，在本申请的技术构思范围内，可以对本申请的技术方案进行多种简单变型。

另外需要说明的是，在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征，在不矛盾的情况下，可以通过任何合适的方式进行组合，为了避免不必要的重复，本申请对各种可能的组合方式不再另行说明。

1、一种铬硅合金溅射靶材的制备方法，其中，所述制备方法包括如下步骤：

(1)将具有目标质量比例的铬硅合金粉末装入模具并封口，进行振实处理；

(2) 将步骤(1) 振实后的模具进行脱气处理；

(3) 将步骤(2) 脱气后的模具在 1000-1350℃下进行热等静压处理，得到铬硅合金溅射靶材粗品；

(4) 将步骤(3) 得到的铬硅合金溅射靶材粗品进行机加工，得到铬硅合金溅射靶材。

2、根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，步骤(3) 所述热等静压处理的压力为 130-180MPa，可选为 140-165MPa。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法，其中，步骤(3) 所述热等静压处理的保温保压时间为 2-6h，可选为 3-5h。

4、根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，步骤(1) 所述具有目标质量比例的铬硅合金粉末采用雾化法制备；

可选地，所述雾化法包括气雾化、离心雾化、真空雾化和超声波雾化中的任意一种或至少两种的组合，可选为气雾化；

可选地，所述气雾化采用的气体包括氦气、氮气或氩气中的任意一种或至少两种的组合，可选为氩气。

5、根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法，其中，步骤(1) 所述目标质量比例为 $40\% \leq \text{Si (wt\%)} \leq 70\%$ ，可选为 $40\% \leq \text{Si (wt\%)} \leq 55\%$ ；

可选地，步骤(1) 所述具有目标质量比例的铬硅合金粉末的粒径为 150-400 μm ，可选为 200-350 μm ；

可选地，步骤(1) 所述具有目标质量比例的铬硅合金粉末的纯度在 3N5

以上。

6、根据权利要求 1 至 5 任一项所述的制备方法，其中，步骤（1）所述模具为不锈钢包套；

可选地，在步骤（1）所述装入模具前还包括清洗步骤；

可选地，所述清洗是将模具内壁清洗干净，以保证模具内无污染。

7、根据权利要求 1 至 6 任一项所述的制备方法，其中，步骤（1）所述振实处理的振动时间为 3-30min，可选为 3-15min；

可选地，步骤（1）所述振实处理的振动幅度为 1-10mm，可选为 3-7mm；

可选地，步骤（1）所述振实处理的振动频率为 50-400 次/分钟，可选为 100-300 次/分钟。

8、根据权利要求 1 至 7 任一项所述的制备方法，其中，步骤（2）所述脱气处理的温度为 400-600℃，可选为 450-550℃；

可选地，步骤（2）所述脱气处理的真空度为 5E-3Pa~1.5E-3Pa，可选为 4E-3Pa~2E-3Pa。

9、根据权利要求 1 至 8 任一项所述的制备方法，其中，步骤（3）所述热等静压处理在热等静压炉中进行。

10、根据权利要求 1 至 9 任一项所述的制备方法，其中，所述制备方法包括如下步骤：

（1）采用气雾化方法制备目标质量比例为 $40\% \leq \text{Si (wt\%)} \leq 70\%$ 的铬硅合金粉末，然后装入预先清洗过的不锈钢包套并封口，进行振实处理；

其中，所述铬硅合金粉末的粒径为 150-400 μm ，纯度在 3N5 以上；

所述振实处理的振动时间为 3-30min，振动幅度为 1-10mm，振动频率为

50-400 次/分钟；

(2) 将步骤(1)振实后的模具加热至 400-600℃，并在真空度为 5E-3Pa~1.5E-3Pa 下进行脱气处理；

(3) 将步骤(2)脱气后的模具放入热等静压炉中，升温至 1000-1350℃，加压至 130-180MPa，然后保温保压 2-6h 进行热等静压处理，得到铬硅合金溅射靶材粗品；

(4) 将步骤(3)得到的铬硅合金溅射靶材粗品进行机加工，得到铬硅合金溅射靶材。

11、根据权利要求 1 至 10 任一项所述制备方法制备得到的铬硅合金溅射靶材。

12、根据权利要求 11 所述的铬硅合金溅射靶材，其中，所述铬硅合金溅射靶材的致密度>99%。

13、根据权利要求 11 或 12 所述的铬硅合金溅射靶材，其中，所述铬硅合金溅射靶材的含氧量<0.05%。