



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114855131 A

(43) 申请公布日 2022.08.05

(21) 申请号 202210567614.2 *G22C 27/04* (2006.01)
(22) 申请日 2022.05.23 *G22C 30/00* (2006.01)
(71) 申请人 安泰天龙(北京)钨钼科技有限公司 *B22F 3/04* (2006.01)
地址 100094 北京市海淀区丰慧中路11号 *B22F 3/15* (2006.01)
院1号楼3层101-306 *B22F 3/18* (2006.01)
申请人 安泰天龙钨钼科技有限公司 *B22F 3/24* (2006.01)
安泰科技股份有限公司 *B22F 9/04* (2006.01)
(72) 发明人 熊宁 王广达 弓艳飞 牛曼
杨亚杰 李旺 刘洁 常洋
蔡立辉
(74) 专利代理机构 北京五洲洋和知识产权代理
事务所(普通合伙) 11387
专利代理师 荣红颖 刘春成
(51) Int. Cl.
G23C 14/34 (2006.01)

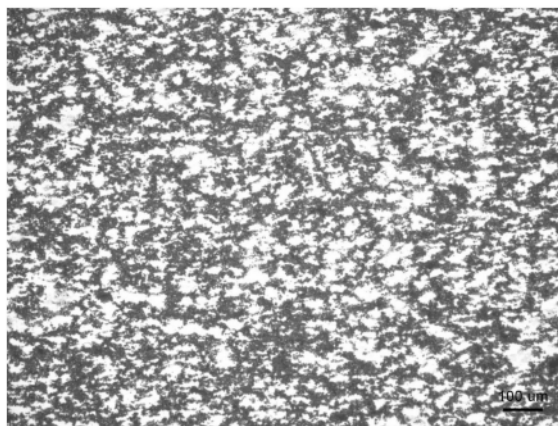
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

一种钨合金靶材制备方法、钨合金靶材和应用

(57) 摘要

本发明属于粉末冶金技术领域,具体提供一种钨合金靶材及其制备方法和应用。所述钨合金靶材的制备方法包括如下步骤:配制原料:按照所述靶材各元素质量配比称取原料混合,以质量百分数计,所述靶材包括如下成分,Ni:10%~30%,Ti:5%~25%,W:1%~20%和Re:0.5%~5%,余量为Mo和不可避免的杂质,且Mo的质量百分比 $\geq 50\%$;冷等静压;热等静压;热轧;退火。本申请方法制备的靶材塑韧性好,变形能力好,晶粒细小均匀。用本申请制备的靶材溅射沉积的薄膜厚度分布更均匀,可通过溅射方式附着在电子部件用层叠配线膜的主导电层上形成金属覆盖层,用于平面显示器、薄膜太阳能和半导体装置等。



1. 一种铝合金靶材的制备方法,包括如下步骤:

(1) 配制原料:按照所述靶材各元素质量配比称取原料进行混合,得到混合粉末;其中,以质量百分数计,所述靶材包括如下成分,Ni:10%~30%,Ti:5%~25%,W:1%~20%和Re:0.5%~5%,余量为Mo和不可避免的杂质,且Mo的质量百分比 \geq 50%;

(2) 冷等静压:将步骤(1)中的混合粉末装入模具,进行冷等静压,得到冷压坯体;

(3) 热等静压:将冷压坯体装入包套,进行热等静压,得到带包套的热压坯体;

(4) 热轧:将热压坯体的包套去除后,使用金属板包覆热压坯体,然后进行热轧处理,热轧后去除铝板,得到轧件;

(5) 退火:对轧件进行退火处理,得到所述铝合金靶材。

2. 如权利要求1所述的铝合金靶材的制备方法,其特征在于,以质量百分数计,所述靶材还包括0.01%-15%的M,所述M为Cr、Zr、Ta、Nb中的至少一种,所述M用于替代部分Ti;优选地,以质量百分数计,所述靶材包括Ni:15%~25%,Ti:10%~20%,W:1%~10%,Re:1%~5%和M:0%-5%,余量为Mo和不可避免的杂质,且Mo的质量百分比 \geq 50%。

3. 如权利要求1所述的铝合金靶材的制备方法,其特征在于,所述靶材中成分Mo的原料为纯度 \geq 3N5的钼粉,其费氏粒度范围优选为 $2.5\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$;优选地,所述靶材中成分Ni的原料为纯度 \geq 3N的镍粉,其费氏粒度范围优选为 $2\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$;优选地,所述靶材中成分Ti的原料为纯度 \geq 3N的钛粉,其费氏粒度范围优选为 $2\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$;优选地,所述靶材中成分W的原料为纯度 \geq 3N5的钨粉,其费氏粒度优选为粒度 $2.0\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$;优选地,所述靶材成分Re的原料为铼粉或铼酸铵,所述铼粉的纯度 \geq 4N,费氏粒度优选为 $2\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$,所述铼酸铵纯度 \geq 4N,粒度优选为150~350目。

4. 如权利要求1所述的铝合金靶材的制备方法,其特征在于,所述铝合金靶材中铼元素是以钨铼合金粉末的形式加入;所述钨铼合金粉末是将原料中的钨粉与铼酸铵混合后经还原处理获得;优选地,所述钨铼合金粉末的钨铼质量比为95:5~50:50;优选地,所述还原处理在氢气气氛中进行,所述还原处理的温度为 $500^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$,所述还原处理的时间为2h~8h。

5. 如权利要求1所述的铝合金靶材的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述混合的方式为球磨,所述球磨的球料比(0.5~2):1;优选地,所述球磨时间为10h~16h;优选地,所述球磨在惰性气体中进行;优选地,所述惰性气体为氩气;优选地,所述球磨的转速为50~300r/min;优选地,步骤(2)中,所述冷等静压的压力为150~220MPa;优选地,所述冷等静压的保压时间为8~15min。

6. 如权利要求1所述的铝合金靶材的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,所述热等静压的保温温度为 $900^{\circ}\text{C}\sim 980^{\circ}\text{C}$;优选地,所述热等静压的压力为100MPa~170MPa;优选地,所述热等静压的保压时间为2h~5h;优选地,步骤(3)中,先对冷压坯体进行整形后,再将冷压坯体装入包套进行真空抽气密封;优选地,真空抽气至真空度为 10^{-1}Pa ;优选地,步骤(3)中,所述热压坯体的坯体厚度为40mm~60mm;优选地,步骤(3)中,所述热轧工序的开坯温度为 $1000^{\circ}\text{C}\sim 1350^{\circ}\text{C}$,终轧温度为 $900\sim 1100^{\circ}\text{C}$;优选地,步骤(3)中,所述热轧工序中,单道次轧制变形量为15%~25%,所述热轧工序的总变形量为40%~80%;优选地,所述热轧工序中,每道次轧制前进行加热保温,保温温度为 $1000^{\circ}\text{C}\sim 1300^{\circ}\text{C}$,保温的时间为30分钟~120分钟;优选地,每道次轧制前加热保温温度在前一道次轧制前加热保温温度的基础上降低

大于0℃小于等于50℃；优选地，所述热轧在空气或氩气气氛中进行。

7. 如权利要求1所述的铝合金靶材的制备方法，其特征在于，步骤(4)中，所述金属板的厚度为0.5~1mm；优选地，轧件去除金属板后还包括粗加工处理；优选地，所述轧件的厚度为6mm~24mm；优选地，所述金属板为铝板、不锈钢板或镍板，优选为铝板。

8. 如权利要求1所述的铝合金靶材的制备方法，其特征在于，步骤(5)中，所述退火处理在氩气气氛中进行；优选地，所述退火处理的温度为950℃~1250℃，所述退火处理的保温时间为60分钟~120分钟；优选地，步骤(5)中制备得到的铝合金靶材的晶粒尺寸 $\leq 100\mu\text{m}$ ；优选地，步骤(5)中制备得到的铝合金靶材的晶粒度为4~5级；优选地，步骤(5)中制备得到的同一铝合金靶材中，晶粒度级差小于等于1，优选为0；优选地，步骤(5)中制备得到的铝合金靶材为板型靶材。

9. 如权利要求1-8所述的制备方法所制备的铝合金靶材。

10. 如权利要求9所述的铝合金靶材的应用，所述铝合金靶材通过溅射方式附着在电子部件用层叠配线膜的主导电层上形成金属覆盖层；优选地，所述电子部件为显示器、半导体器件或薄膜太阳能电池。

一种钼合金靶材制备方法、钼合金靶材和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及稀有金属和粉末冶金技术领域,具体涉及一种钼合金靶材及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 液晶显示器、显示面板等平面显示装置的技术升级换代需求,需要配线膜的低电阻化。同时,平板显示器的大画面、高精细度、高速响应化,以及柔性面板的大型化,也要求较低的膜电阻水平。

[0003] 薄膜晶体管(TFT)作为显示面板的驱动元件,使用Al或Cu作为主配线材料。但是如果Al或Cu与Si直接接触,会在制备过程中由于热加工形成热扩散,使得薄膜晶体管性能恶化。Mo及Mo-Nb、Mo-Ti等钼合金具有较好的耐腐蚀性、耐热性,与基板的密合性较好。但是在制备过程中,基板上形成层叠配线膜后,有时会长时间放置于大气中。在显示面板安装信号电缆时,有时需在大气中加热,而且在使用氧化物的半导体薄膜中,为实现提高性能和稳定化,需要在有氧环境下加热处理,因此增强抗氧化性的需求很强烈。另外,便携性的轻型、柔性显示面板使用的树脂膜与玻璃基板相比,具有透湿性,需要层叠配线膜具有较高的耐湿性。但是纯Mo、Mo-Ti等材料的耐湿性和抗氧化性并不充分,有时会产生氧化,造成Al或Cu的电阻值显著增加的问题。

[0004] 专利《CN2012102930608》,公开了一种层叠布线膜用钼合金靶材,为了改善纯钼镀膜的耐湿性和抗氧化性,在钼中添加了一定数量的Ni和Ti,有助于电子部件的稳定制造并提高可靠性。

[0005] 专利《CN2014100909230》公开了一种电子部件用钼合金靶材,通过添加Ni提高抗氧化性,添加W元素可以提高耐湿性;

[0006] 专利《CN2017114460697》,公开了一种含有Ni,Nb,Ti等元素的钼合金靶材成分,可以较好的改善纯钼的耐湿性和抗氧化性,并保持较低的膜电阻。

[0007] 上述专利通过在钼基体中添加一定量的Ni、Ti或W等元素,共同提高钼靶材溅射膜的耐湿性、抗氧化性,并保持较低的电阻值。但是靶材的制备主要通过热等静压(HIP),随着靶材长度的增大,HIP方式严重受制于HIP设备的尺寸,无法批量化生产高性能的钼合金靶材,又由于目前钼合金添加钛后脆性大,大变形量时容易开裂,因此无法通过轧制、锻造等变形方式来制备不同长度的靶材系列产品。

发明内容

[0008] 本发明的目的就是克服现有技术中存在的缺点,提供一种钼合金靶材及其制备方法和应用。本发明提供的钼合金靶材塑脆转变温度低、变形能力强,晶粒更为均匀,作为靶材制备膜层时膜层厚度更均匀,溅射速度更快。

[0009] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案的是:

[0010] 第一方面,本发明提供一种钼合金靶材的制备方法,包括如下步骤:

[0011] (1) 配制原料:按照所述靶材各元素质量配比称取原料进行混合,得到混合粉末;其中,以质量百分数计,所述靶材包括如下成分,Ni:10%~30%(例如15%、20%、25%),Ti:5%~25%(例如10%、15%、20%),W:1%~20%(例如5%、12.5%、15%、17.5%)和Re:0.5%~5%(例如1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%),余量为Mo和不可避免的杂质,且Mo的质量百分比 $\geq 50\%$ (例如55%、60%、65%、70%、75%、80%);

[0012] (2) 冷等静压:将步骤(1)中的混合粉末装入模具,进行冷等静压,得到冷压坯体;

[0013] (3) 热等静压:将冷压坯体装入包套,进行热等静压,得到带包套的热压坯体;

[0014] (4) 热轧:将热压坯体的包套去除后,使用金属板包覆热压坯体,然后进行热轧处理,热轧后去除钼板,得到轧件;

[0015] (5) 退火:对轧件进行退火处理,得到所述钼合金靶材。

[0016] 在上述钼合金靶材的制备方法中,作为一种优选实施方式,以质量百分数计,所述靶材还包括0.01%-15%(例如0.05%、0.1%、0.5%、1%、3%、5%、8%、11%、13%)的M,所述M为Cr、Zr、Ta、Nb中的至少一种,所述M用于替代部分Ti。

[0017] 在上述钼合金靶材的制备方法中,作为一种优选实施方式,以质量百分数计,所述靶材包括Ni:15%~25%(例如18%、21%、23%),Ti:10%~20%(例如12%、14%、16%、18%),W:1%~10%(例如2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%),Re:1%~5%(例如2%、3%、4%)和M:0%-5%(例如1%、2%、3%、4%),余量为Mo和不可避免的杂质,且Mo的质量百分比 $\geq 50\%$ (例如55%、60%、65%、70%)。

[0018] Ni可以提高由本发明靶材形成的膜层的抗氧化性,Ti可以提高膜层的耐湿性,二者适量添加不仅可以保证膜层的抗氧化性和耐湿性,还能保证配线膜的低电阻,不影响刻蚀剂的刻蚀速度。

[0019] 本发明钼合金靶材中添加了少量的Re元素,特定比例的铼元素的添加,与钼合金中特定比例的其他元素共同作用,使其在此钼合金中发挥了“铼效应”,改善钼合金的室温塑性,降低塑脆转变温度,细化晶粒等。通过在该钼合金靶材中添加Re元素,可提高靶材的变形性能,在大变形量加工时也不会产生裂纹,由于靶材组织晶粒细小,优选的钼合金组分分配比得到的靶材晶粒级差特别小,晶粒均匀,本发明靶材制备的膜层厚度更均匀,溅射速度更快。当Re元素用量超过5%时,一方面是成本增加,另一方面是Re元素的大量添加会与其他成分形成合金相,使靶材中组织成分分布不均匀,影响后续镀膜效果。当Re元素用量小于0.5%时,则不能起到有效的细化晶粒以及增强靶材塑性的效果。

[0020] 本发明中M元素具有耐湿性,可用于部分替换同样具有耐湿性的Ti。但从靶材中各种成分相互作用的角度出发,优选M元素仅仅可以部分替代Ti,另一方面,M元素的添加在提高钼合金靶材耐湿性的同时,还能够进一步改善钼合金靶材的抗氧化性。

[0021] 本发明的钼合金靶材中,W元素不仅具有增强耐湿性的作用,而且同样可以强化“铼效应”,进一步细化晶粒,Re元素在钼和钨中会发挥“铼效应”,改善材料的室温塑性,降低塑脆转变温度,细化晶粒等作用,提高靶材的变形性能,另外,W元素可以改善本申请靶材形成的膜层的综合性能,比如耐热性。

[0022] 在上述钼合金靶材的制备方法中,作为一种优选实施方式,所述靶材中成分Mo的原料为纯度 $\geq 3N5$ 的钼粉,其费氏粒度范围优选为 $2.5\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ (例如 $2.8\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 、 $3.5\mu\text{m}$ 、 $3.8\mu\text{m}$);优选地,所述靶材中成分Ni的原料为纯度 $\geq 3N$ 的镍粉,其费氏粒度范围优选为 $2\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$

(例如2.2 μm 、2.4 μm 、2.6 μm 、2.8 μm)；优选地，所述靶材中成分Ti的原料为纯度 $\geq 3\text{N}$ 的钛粉，其费氏粒度范围优选为2 μm ~4 μm (例如2.3 μm 、2.6 μm 、3 μm 、3.3 μm 、3.6 μm)；优选地，所述靶材中成分W的原料为纯度 $\geq 3\text{N5}$ 的钨粉，其费氏粒度优选为粒度2.0 μm ~3.0 μm (例如2.2 μm 、2.4 μm 、2.6 μm 、2.8 μm)；优选地，所述靶材成分Re的原料为铼粉或铼酸铵，所述铼粉的纯度 $\geq 4\text{N}$ ，费氏粒度优选为2 μm ~4 μm (例如2.3 μm 、2.6 μm 、3 μm 、3.3 μm 、3.6 μm)，所述铼酸铵纯度 $\geq 4\text{N}$ ，粒度优选为150~350目(例如180目、220目、260目、300目、325目)。

[0023] 相比于使用钼钛合金粉末、钼镍合金粉末等合金粉末作为原料，本发明的优选方案中，使用了纯度满足相关标准的钼粉、镍粉和钛粉作为制备本发明的靶材的原料，能够使得所制备的靶材中的成分分布更均匀、镀膜效果更好。

[0024] 在上述钼合金靶材的制备方法中，作为一种优选实施方式，所述钼合金靶材中铼元素是以钨铼合金粉末的形式加入；所述钨铼合金粉末是将原料中的钨粉与铼酸铵混合后经还原处理获得；优选地，所述钨铼合金粉末的钨铼质量比为95:5~50:50(例如18:1、15:1、12:1、9:1、6:1、3:1、2:1)；优选地，所述还原处理在氢气气氛中进行，所述还原处理的温度为500 $^{\circ}\text{C}$ ~900 $^{\circ}\text{C}$ (例如550 $^{\circ}\text{C}$ 、600 $^{\circ}\text{C}$ 、650 $^{\circ}\text{C}$ 、700 $^{\circ}\text{C}$ 、750 $^{\circ}\text{C}$ 、800 $^{\circ}\text{C}$ 、850 $^{\circ}\text{C}$)，所述还原处理的时间为2h~8h(例如3h、4h、5h、6h、7h)。

[0025] 上述氢气还原处理中，气体流量根据还原炉膛大小而定，压力为微正压即可。选用铼酸铵作为铼源是为了使制备的钨铼粉末更加均匀一致；也可以直接使用铼粉作为来源直接混料，但粉末均匀性不如采用铼酸铵掺钨粉还原工艺。

[0026] 在上述钼合金靶材的制备方法中，作为一种优选实施方式，步骤(1)中，所述混合的方式为球磨，所述球磨的球料比(0.5~2):1(例如0.8:1、1.2:1、1.4:1、1.6:1、1.8:1)；优选地，所述球磨时间为10h~16h(例如11h、12h、13h、14h、15h)；优选地，所述球磨在惰性气体中进行；优选地，所述惰性气体为氩气；优选地，所述球磨的转速为50~300r/min(例如100r/min、150r/min、200r/min、250r/min)。

[0027] 在上述钼合金靶材的制备方法中，作为一种优选实施方式，步骤(2)中，所述冷等静压的压力为150~220MPa(例如160MPa、170MPa、180MPa、190MPa、200MPa、210MPa)；优选地，所述冷等静压的保压时间为8~15min(例如9min、10min、11min、12min、13min、14min)。

[0028] 本发明冷等静压工艺可以使所述冷压坯体的相对密度为50%~75%；优选地，所述模具为不锈钢制作的板状模具。

[0029] 在上述钼合金靶材的制备方法中，作为一种优选实施方式，步骤(3)中，所述热等静压的保温温度为900 $^{\circ}\text{C}$ ~980 $^{\circ}\text{C}$ (例如910 $^{\circ}\text{C}$ 、920 $^{\circ}\text{C}$ 、930 $^{\circ}\text{C}$ 、940 $^{\circ}\text{C}$ 、950 $^{\circ}\text{C}$ 、960 $^{\circ}\text{C}$ 、970 $^{\circ}\text{C}$)；优选地，所述热等静压的压力为100MPa~170MPa(例如110MPa、120MPa、130MPa、140MPa、150MPa、160MPa)；优选地，所述热等静压的保压时间为2h~5h(例如2h、3h、4h)。

[0030] 本发明热等静压工序后得到的热压坯体的致密度可以达到100%。

[0031] 在上述钼合金靶材的制备方法中，作为一种优选实施方式，步骤(3)中，先对冷压坯体进行整形后，再将冷压坯体装入包套进行真空抽气密封；优选地，真空抽气至真空度为 10^{-1}Pa 。

[0032] 在上述钼合金靶材的制备方法中，作为一种优选实施方式，步骤(3)中，所述热压坯体的坯体厚度为40mm~60mm(例如42.5mm、45mm、47.5mm、50mm、52.5mm、55mm、57.5mm)。

[0033] 在上述钼合金靶材的制备方法中，作为一种优选实施方式，步骤(3)中，所述热轧

工序的开坯温度为1000℃~1350℃(例如1150℃、1200℃、1250℃、1300℃),终轧温度为900-1100℃(例如950℃、1000℃、1050℃)。

[0034] 本发明优选方案通过在轧制过程适当降温每道次的轧制温度即控制每道次开始轧制温度比相邻上一道次开始轧制温度降低大于0℃小于等于50℃,这样可以提高材料强度和可塑性。若每道次开始轧制温度在相邻上一道次开始轧制温度基础上降温幅度太大,则会导致晶粒抗力增大,增加了轧坯开裂风险,降低热轧的成品率。

[0035] 在上述钼合金靶材的制备方法中,作为一种优选实施方式,步骤(3)中,所述热轧工序中,单道次轧制变形量为15%~25%(例如17.5%、20%、22.5%),所述热轧工序的总变形量为40%~80%(例如45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%);优选地,所述热轧工序中,每道次轧制前进行加热保温,保温温度为1000℃~1300℃(例如1050℃、1100℃、1150℃、1200℃、1250℃),保温的时间为30分钟~120分钟(例如40min、50min、60min、70min、80min、90min、100min、110min);优选地,每道次轧制前加热保温温度在前一道次轧制前加热保温温度的基础上降低大于0℃小于等于50℃(例如5℃、10℃、15℃、20℃、25℃、30℃、35℃、40℃、45℃);优选地,所述热轧在空气或氩气气氛中进行。

[0036] 在上述钼合金靶材的制备方法中,作为一种优选实施方式,步骤(4)中,所述金属板的厚度为0.5~1mm(例如0.6mm、0.7mm、0.8mm、0.9mm);优选地,轧件去除金属板后还包括粗加工处理;优选地,所述轧件的厚度为6mm~24mm(例如8mm、10mm、12.5mm、15mm、17.5mm、20mm、22mm);优选地,所述金属板为钼板、不锈钢板或镍板,优选为钼板。

[0037] 本发明中优选金属板材质为钼板,钼板的基体为钼元素,能够减少其它成分元素污染,影响成分,也可以使用不锈钢板或镍板等其他金属板。

[0038] 在上述钼合金靶材的制备方法中,作为一种优选实施方式,步骤(5)中,所述退火处理在氩气气氛中进行;优选地,所述退火处理的温度为950℃~1250℃(例如960℃、1000℃、1050℃、1100℃、1150℃、1200℃)、所述退火处理的保温时间60分钟~120分钟(例如70min、80min、90min、100min、110min)。

[0039] 本发明中,将退火温度控制在此范围,可以消除挤压后靶材的各向异性,获得组织均匀,晶粒细小的钼合金靶材。退火温度低于950℃,靶材组织未得到完全结晶,存在部分区域晶粒变形状态,退火温度高于1250℃会导致晶粒异常长大,出现混晶,导致组织分布不均匀,影响靶材溅射镀膜的效果。

[0040] 在上述钼合金靶材的制备方法中,作为一种优选实施方式,步骤(5)中制备得到的钼合金靶材的晶粒度 $\leq 100\mu\text{m}$;优选为60 μm ~95 μm (例如65 μm 、70 μm 、75 μm 、80 μm 、85 μm 、90 μm)。

[0041] 在上述钼合金靶材的制备方法中,作为一种优选实施方式,步骤(5)中制备得到的钼合金靶材的晶粒度为4~5级;优选地,步骤(5)中制备得到的同一钼合金靶材中,晶粒度级差小于等于1,优选为0。

[0042] 在上述钼合金靶材的制备方法中,作为一种优选实施方式,步骤(5)中制备得到的钼合金靶材为板型靶材。

[0043] 第二方面,本发明提供上述制备方法所制备的钼合金靶材。

[0044] 第三方面,本发明还提供了上述钼合金靶材的应用,所述钼合金靶材通过溅射方式附着在电子部件用层叠配线膜的主导电层上形成金属覆盖层;优选地,所述电子部件为

显示器、半导体器件或薄膜太阳能电池。

[0045] 与现有技术相比,本申请的有益效果是:

[0046] 1) 在添加铼元素后,增加了靶材塑韧性,提高靶材的变形加工能力。

[0047] 2) 钼合金靶材经过后续制备过程中的热轧和退火,可以细化晶粒尺寸,可获得晶粒尺寸 $\leq 100\mu\text{m}$,晶粒度4~5级的均匀细晶靶材。

[0048] 3) 本申请通过添加少量的铼与其他组分配合,有效起到改善靶材性能和加工能力的作用。

[0049] 4) 本申请制备的钼合金靶材晶粒细小,溅射速率比晶粒粗大的靶的溅射速率快;而且晶粒尺寸相差较小(分布均匀),靶溅射沉积的薄膜的厚度分布更均匀。用本申请制备的钼合金靶材溅射所得的薄膜的质量可得到大幅度的改善。

附图说明

[0050] 图1为本发明实施例1方法制备的钼合金靶材的金相组织图。

具体实施方式

[0051] 下面结合具体实施方式对本发明进行进一步的详细描述,给出的实施例仅为了阐明本发明,而不是为了限制本发明的范围。以下提供的实施例可作为本技术领域普通技术人员进行进一步改进或应用的基础,并不以任何方式构成对本发明的具体限制。

[0052] 下述实施例中的试验方法中,如无特殊说明,均为常规方法,可按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。下述实施例中所用的材料,均可从常规商业途径得到。

[0053] 本发明通过Re元素在钼和钨中发挥的“铼效应”,改善钼合金的室温塑性,降低塑脆转变温度,细化晶粒等。通过在钼合金靶材中添加Re元素和W元素,还可以提高靶材的变形性能,即可以通过轧制等变形方式,来制备大尺寸的板状靶材,通过退火处理,得到具有均匀细晶的靶材。

[0054] 以下通过具体实施例对本申请进行详细说明。

[0055] 如无特殊说明,以下实施例中所指粉末粒度均为费氏粒度,比例为质量比。

[0056] 本申请实施例中晶粒度级别测试依据标准为《GB/T6394金属平均晶粒度测定方法》。

[0057] 以下实施例所指成品率为热轧处理后得到的合格轧件数量/进行热轧的热压坯体的数量*100%。

[0058] 实施例1:一种钼合金靶材及制备方法,包含如下步骤:

[0059] 步骤1,将纯度3N5的纯Mo粉,粒度 $3.2\mu\text{m}$,纯度3N的Ni粉,粒度 $3.0\mu\text{m}$,纯度3N的Ti粉,粒度 $2.8\mu\text{m}$,纯度3N5的钨粉,粒度 $3.0\mu\text{m}$,纯度4N的铼粉,粒度 $3.2\mu\text{m}$,按照靶材中各元素质量比Mo:Ni:Ti:W:Re=60:20:18:1:1,配置140Kg原料;

[0060] 步骤2,将步骤1得到的粉末,放入球磨罐中,球料比2:1,抽气至负压,充入氩气至一个大气压,进行球磨,球磨时间10h,球磨的转速为200r/min;

[0061] 步骤3,将步骤2得到的混合后的粉末放入不锈钢制作的模具中,进行冷等静压成形,压制压力150MPa,保压时间10分钟,制得冷压坯体;

- [0062] 步骤4,对冷压坯体进行整形,坯料几何尺寸规则完整;
- [0063] 步骤5,将整形后的压坯放入包套中,抽气至 10^{-1} Pa,保持抽气4h,密封;
- [0064] 步骤6,将步骤5的包套进行HIP,温度为930℃,压力130MPa,保压时间3h,制得热压坯体;
- [0065] 步骤7,将步骤6的热压坯体的包套机加工去掉,保证板料大面平整,无凸起,热压坯体厚度52mm;
- [0066] 步骤8,将步骤7得到的热压坯体使用0.5mm的钼板包覆,放入马弗炉中,在空气气氛中加热至开坯温度1350℃,保温时间90分钟,单道次变形率15~25%,每道次轧制之前均需重新回到炉中加热保温,每道次轧制前加热保温温度在前一道次轧制前加热保温温度基础上降温50℃,每道次轧制前加热保温时间均为90分钟,轧制道次4次,终轧温度1100℃,所得轧件尺寸为20mm×240mm×2900mm(厚度×宽度×长度);
- [0067] 步骤9,将步骤8所得轧件去除钼板,机加工得到尺寸为18mm×230mm×2750mm(厚度×宽度×长度)的轧件;
- [0068] 步骤10,将步骤9的轧件进行Ar气氛下的退火处理,退火温度1200℃,保温时间60分钟,得到晶粒尺寸70μm~95μm的均匀细晶板材,参见图1,晶粒度级别为4级。
- [0069] 本实施例得到的板状靶材无裂纹,成品率100%。
- [0070] 实施例2:一种钼合金靶材及制备方法,包含如下步骤:
- [0071] 步骤1,将纯度3N5的纯Mo粉,粒度3.8μm,纯度3N的Ni粉,粒度2.4μm,纯度3N的Ti粉,粒度3.0μm,纯度3N5的钨粉,粒度2.5μm,纯度4N的铈酸铵,粒度3.5μm,按照靶材中各元素质量比Mo:Ni:Ti:W:Re=68:15:10:5:2,配置140Kg原料,其中铈的添加为:先将原料中的钨粉与铈酸铵混合,在氢气气氛中于750℃还原4h得到钨铈合金粉末,将还原后的钨铈合金粉末添加到剩余原料粉末中;
- [0072] 步骤2,将步骤1得到的粉末,放入球磨罐中,球料比1:2,抽气至负压,充入氩气至一个大气压,进行球磨,球磨时间16h,球磨的转速为200r/min;
- [0073] 步骤3,将步骤2得到的混合后的粉末放入不锈钢制作的模具中,进行冷等静压成形,压制压力200MPa,保压时间8分钟,制得冷压坯体;
- [0074] 步骤4,对冷压坯体进行整形,坯料几何尺寸规则完整;
- [0075] 步骤5,将整形后的压坯放入包套中,抽气至 10^{-1} Pa,保持抽气4h,密封;
- [0076] 步骤6,将步骤5的包套进行HIP,温度为950℃,压力150MPa,保压时间4h,制得热压坯体;
- [0077] 步骤7,将步骤6的热压坯体的包套机加工去掉,保证板料大面平整,无凸起,热压坯体厚度50mm;
- [0078] 步骤8,将步骤7得到的热压坯体使用1mm的钼板包覆,放入马弗炉中,在空气气氛中加热至开坯温度1350℃,保温时间90分钟,单道次变形率15~25%,每道次轧制之前均需重新回到炉中加热保温,每道次轧制前加热保温温度在前一道次轧制前加热保温温度基础上降温50℃,每道次轧制前加热保温时间均为90分钟,轧制道次5次,终轧温度1050℃,所得轧件尺寸为18mm×240mm×2900mm(厚度×宽度×长度);
- [0079] 步骤9,将步骤8所得轧件去除钼板,机加工得到尺寸为16mm×230mm×2750mm(厚度×宽度×长度)的轧件;

[0080] 步骤10,将步骤9的轧件进行Ar气氛下的退火处理,退火温度1150℃,保温时间90分钟,得到晶粒尺寸65μm~90μm的均匀细晶板材,晶粒度级别为4级。

[0081] 本实施例得到的板状靶材无裂纹,成品率100%。

[0082] 实施例3:一种钼合金靶材及制备方法,包含如下步骤:

[0083] 步骤1,将纯度3N5的纯Mo粉,粒度3.2μm,纯度3N的Ni粉,粒度3.5μm,纯度3N的Ti粉,粒度3.5μm,纯度3N5的钨粉,粒度3.2μm,纯度4N的铈酸铵,粒度3.5μm,按照靶材中各元素质量比Mo:Ni:Ti:W:Re=60:15:10:10:5,配置70Kg原料,其中铈的添加为:先将原料中的钨粉与铈酸铵混合,在氢气气氛中于800℃还原3h得到钨铈合金粉末,将还原后的钨铈合金粉末添加到剩余原料粉末中;

[0084] 步骤2,将步骤1的得到的粉末,放入球磨罐中,球料比1:1,抽气至负压,充入氩气至一个大气压,进行球磨,球磨时间13h,球磨的转速为200r/min;

[0085] 步骤3,将步骤2得到的混合后的粉末放入不锈钢制作的模具中,进行冷等静压成形,压制压力150MPa,保压时间15分钟,制得冷压坯体;

[0086] 步骤4,对冷压坯体进行整形,坯料几何尺寸规则完整;

[0087] 步骤5,将整形后的压坯放入包套中,抽气至 10^{-1} Pa,保持抽气5h,密封;

[0088] 步骤6,将步骤5的包套进行HIP,温度为980℃,压力140MPa,保压时间4h,制得热压坯体;

[0089] 步骤7,将步骤6的热压坯体的包套机加工去掉,保证板料大面平整,无凸起,热压坯体厚度45mm;

[0090] 步骤8,将步骤7得到的热压坯体的使用1mm的钼板包覆,放入马弗炉中,在空气气氛中加热至开坯温度1350℃,保温时间90分钟,单道次变形率15~25%,每道次轧制之前均需重新回到炉中加热保温,每道次轧制前加热保温温度在前一道次轧制前加热保温温度基础上降温50℃,每道次轧制前加热保温时间均为90分钟,轧制道次4次,终轧温度1100℃,所得轧件尺寸为20mm×240mm×1500mm(厚度×宽度×长度);

[0091] 步骤9,将步骤8所得轧件去除钼板,机加工得到尺寸为18mm×230mm×1350mm(厚度×宽度×长度)的轧件;

[0092] 步骤10,将步骤9的轧件进行Ar气氛下的退火处理,退火温度1200℃,保温时间90分钟,得到晶粒尺寸65~90μm的均匀细晶板材,晶粒度级别为4级。

[0093] 本实施例得到的板状靶材无裂纹,成品率100%。

[0094] 实施例4:一种钼合金靶材及制备方法,包含如下步骤:

[0095] 步骤1,将纯度3N5的纯Mo粉,粒度3.8μm,纯度3N的Ni粉,粒度3.5μm,纯度3N的Ti粉,粒度3.2μm,纯度3N5的钨粉,粒度2.5μm,纯度4N的铈粉,粒度2.8μm,按照靶材中各元素质量比Mo:Ni:Ti:W:Re=65:15:10:5:5,配置70Kg原料;

[0096] 步骤2,将步骤1的得到的粉末,放入球磨罐中,球料比1:1,抽气至负压,充入氩气至一个大气压,进行球磨,球磨时间12h,球磨的转速为200r/min;

[0097] 步骤3,将步骤2得到的混合后的粉末放入不锈钢制作的模具中,进行冷等静压成形,压制压力200MPa,保压时间10分钟,制得冷压坯体;

[0098] 步骤4,对冷压坯体进行整形,坯料几何尺寸规则完整;

[0099] 步骤5,将整形后的压坯放入包套中,抽气至 10^{-1} Pa,保持抽气4h,密封;

[0100] 步骤6,将步骤5的包套进行HIP,温度为940℃,压力170MPa,保压时间3h,制得热压坯体;

[0101] 步骤7,将步骤6的热压坯体的包套机加工去掉,保证板料大面平整,无凸起,热压坯体厚度50mm;

[0102] 步骤8,将步骤7得到的热压坯体使用0.5mm的钼板包覆,放入马弗炉中,在空气气氛中加热至开坯温度1350℃,保温时间90分钟,单道次变形率15~25%,每道次轧制之前均需重新回到炉中加热保温,每道次轧制前加热保温温度在前一道次轧制前加热保温温度基础上降温50℃,每道次轧制前加热保温时间均为90分钟,轧制道次5次,终轧温度1050℃,所得轧件尺寸为22mm×240mm×1500mm(厚度×宽度×长度);

[0103] 步骤9,将步骤8所得轧件去除钼板,机加工得到尺寸为20mm×230mm×1350mm的轧件;

[0104] 步骤10,将步骤9的轧件进行Ar气氛下的退火处理,退火温度1250℃,保温时间60分钟,得到晶粒尺寸60μm~85μm的均匀细晶板材,晶粒度级别为5级。

[0105] 本实施例得到的板状靶材无裂纹,成品率100%。

[0106] 实施例5:一种钼合金靶材及制备方法,包含如下步骤:

[0107] 步骤1,将纯度3N5的纯Mo粉,粒度3.2μm,纯度3N的Ni粉,粒度3.0μm,纯度3N的Ti粉,粒度2.8μm,纯度3N5的钨粉,粒度3.0μm,纯度4N的铼粉,粒度3.2μm,Cr的原料为铬粉,按照靶材中各元素质量比Mo:Ni:Ti:W:Re:Cr=60:20:16:1:1:2,配置140Kg原料;

[0108] 步骤2,将步骤1的得到的粉末,放入球磨罐中,球料比2:1,抽气至负压,充入氩气至一个大气压,进行球磨,球磨时间10h,球磨的转速为200r/min;

[0109] 步骤3,将步骤2得到的混合后的粉末放入不锈钢制作的模具中,进行冷等静压成形,压制压力150MPa,保压时间10分钟,制得冷压坯体;

[0110] 步骤4,对冷压坯体进行整形,坯料几何尺寸规则完整;

[0111] 步骤5,将整形后的压坯放入包套中,抽气至 10^{-1} Pa,保持抽气4h,密封;

[0112] 步骤6,将步骤5的包套进行HIP,温度为930℃,压力130MPa,保压时间3h,制得热压坯体;

[0113] 步骤7,将步骤6的热压坯体的包套机加工去掉,保证板料大面平整,无凸起,热压坯体厚度52mm;

[0114] 步骤8,将步骤7得到的热压坯体使用0.5mm的钼板包覆,放入马弗炉中,在空气气氛中加热至开坯温度1350℃,保温时间90分钟,单道次变形率15~25%,每道次轧制之前均需重新回到炉中加热保温,每道次轧制前加热保温温度在前一道次轧制前加热保温温度基础上降温50℃,每道次轧制前加热保温时间均为90分钟,轧制道次4次,终轧温度1150℃,所得轧件尺寸为24mm×240mm×2900mm(厚度×宽度×长度);

[0115] 步骤9,将步骤8所得轧件去除钼板,机加工得到尺寸为22mm×230mm×2750mm(厚度×宽度×长度)的轧件;

[0116] 步骤10,将步骤9的轧件进行Ar气氛下的退火处理,退火温度1200℃,保温时间60分钟,得到晶粒尺寸60μm~90μm的均匀细晶板材,晶粒度级别为4~5级。

[0117] 本实施例得到的板状靶材无裂纹,成品率100%。

[0118] 对比例1

[0119] 该对比例按照靶材中各元素质量比Mo:Ni:Ti:W:Re=55:20:18:1:6,配置140Kg原料,其余与实施例1相同。

[0120] 对比例1制备的钼合金靶材,成本大大提高,而且铼含量过高,反而增加了变形的困难性,变形过程中坯料表面出现裂纹。同时,Re含量较多时,Re可与其它组元形成合金相,影响后续镀膜效果。

[0121] 本对比例得到晶粒尺寸70~100 μm 的均匀细晶板材,晶粒度级别为4级。

[0122] 本对比例得到的板状靶材产生裂纹,成品率55%。

[0123] 对比例2

[0124] 与实施例1相同,区别仅在于本对比例的退火温度为1350 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0125] 本对比例的退火温度过高,导致部分晶粒异常长大,得到的板状靶材晶粒度尺寸较大,出现混晶,局部有较大晶粒,晶粒尺寸为75 μm ~130 μm ,晶粒度为3~4级。

[0126] 本对比例得到的板状靶材产生裂纹,成品率90%。

[0127] 对比例3

[0128] 与实施例1相同,区别仅在于本对比例的轧制工艺中单道次变形量为30%。

[0129] 在本对比例的轧制过程中,第一道次出现边裂,第二道次开裂,无法制备为板材。

[0130] 对比例4

[0131] 与实施例1相同,区别仅在于本对比例的轧制工艺中,每道次加热保温温度在前一次加热保温温度基础上降温80 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0132] 本对比例得到的板状靶材晶粒尺寸为60 μm ~120 μm ,同一板材中晶粒度为3~5级。

[0133] 本对比例得到的板状靶材产生裂纹,成品率60%。

[0134] 本对比例中,热轧时每道次加热保温温度在前一次加热保温温度基础上降温幅度太大,导致晶粒抗力增大,增加了轧坯开裂风险,降低热轧的成品率。

[0135] 以上对本发明进行了详述。对于本领域技术人员来说,在不脱离本发明的宗旨和范围,以及无需进行不必要的实验情况下,可在等同参数、比例和条件下,在较宽范围内实施本发明。虽然本发明给出了特殊的实施例,应该理解为,可以对本发明作进一步的改进。总之,按本发明的原理,本申请欲包括任何变更、用途或对本发明的改进,包括脱离了本申请中已公开范围,而用本领域已知的常规技术进行的改变。按以下附带的权利要求的范围,可以进行一些基本特征的应用。

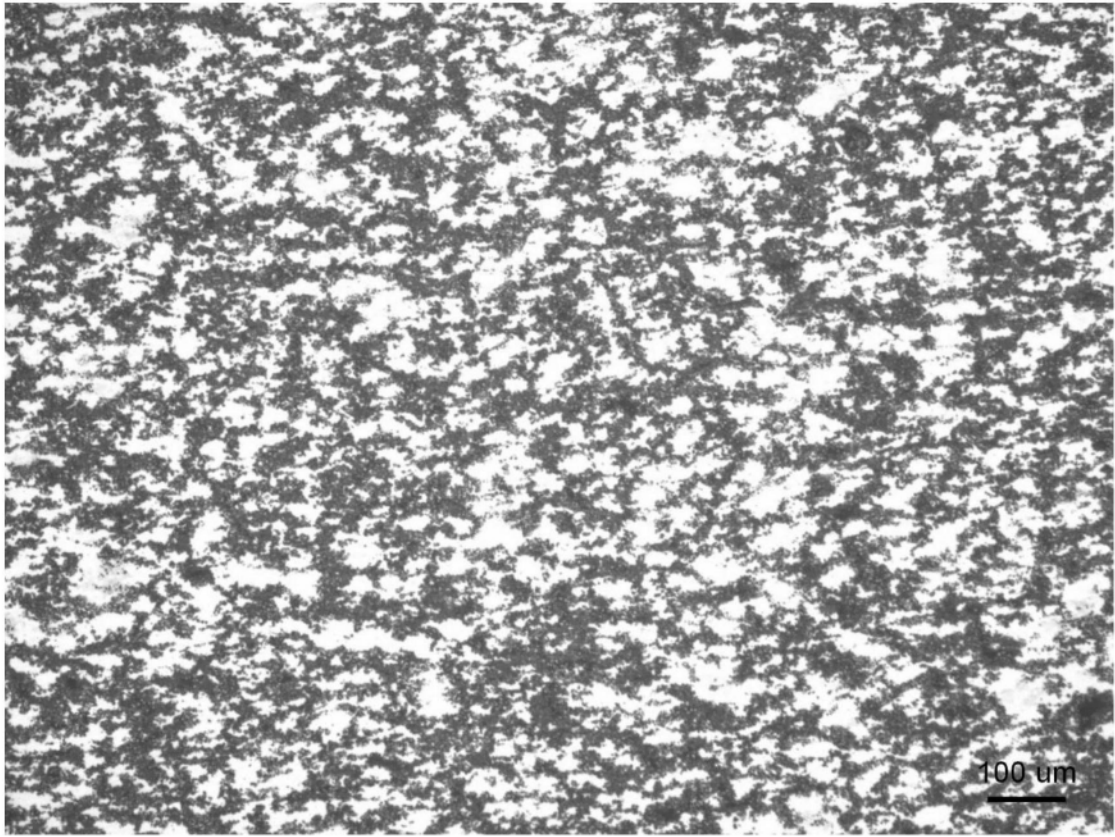


图1