



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114939661 A

(43) 申请公布日 2022. 08. 26

(21) 申请号 202210565049.6	B22F 3/04 (2006.01)
(22) 申请日 2022.05.23	B22F 3/15 (2006.01)
(71) 申请人 安泰天龙(北京)钨钼科技有限公司	B22F 3/20 (2006.01)
地址 100094 北京市海淀区丰慧中路11号	B22F 3/16 (2006.01)
院1号楼3层101-306	B22F 3/24 (2006.01)
申请人 安泰天龙钨钼科技有限公司	C22C 27/04 (2006.01)
安泰科技股份有限公司	C22C 1/04 (2006.01)
(72) 发明人 王广达 熊宁 弓艳飞 牛曼	C23C 14/34 (2006.01)
季鹏飞 杨亚杰 王凤权 刘洁	
李强 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.	
B22F 5/12 (2006.01)	

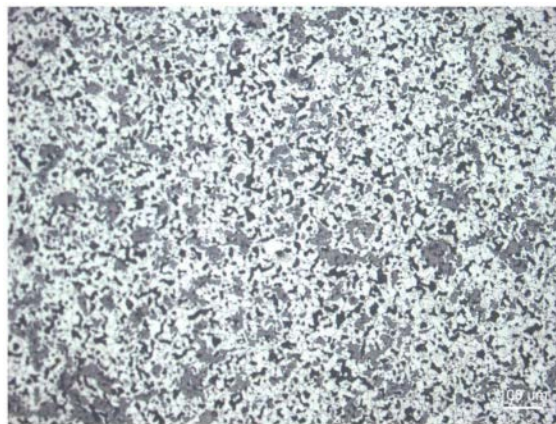
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

一种钼合金管靶材的制备方法、钼合金管靶材和用途

(57) 摘要

本申请提供一种钼合金管靶材的制备方法、钼合金管靶材和用途,属于粉末冶金技术领域。该靶材是将原料粉未经冷等静压成型、包套、热等静压、挤压成型、退火等工序制备而成,本申请制备得到的靶材以质量百分比计,包括Ni:10~30%,Ti:5~25%,Re:0.5~5%,M:0-15%,M为Cr、Zr、Ta、Nb中的至少一种,其中M用于替代部分Ti,余量为Mo和不可避免的杂质,Mo在钼合金管靶材中的质量百分比含量不低于50%。本申请方法制备的靶材塑韧性好,变形能力较好,晶粒细小均匀。用本申请制备的靶材溅射沉积的薄膜的厚度分布更均匀,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. 一种铝合金管靶材的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

混粉:按铝合金管靶材中各元素的质量分数分别称取原料,混合均匀,得到铝合金粉末;其中,所述铝合金管靶材,以质量百分比计,包括Ni:10~30%,Ti:5~25%,Re:0.5~5%,M:0-15%,M为Cr、Zr、Ta、Nb中的至少一种,所述M用于替代部分Ti,余量为Mo和不可避免的杂质,且Mo在所述铝合金管靶材中的质量百分比含量不低于50%;

冷等静压成型:将混合后的粉末放入模具中,进行冷等静压成形,获得第一坯料;

热等静压成型:将所述第一坯料进行热等静压成型,获得第二坯料;

挤压成型:将所述第二坯料进行挤压成型,获得第三坯料;

退火处理:将所述第三坯料进行退火处理。

2. 如权利要求1所述的铝合金管靶材的制备方法,其特征在于,还包括:

整形:将所述冷等静压成型后的所述第一坯料进行整形;

包套:在所述热等静压成型前,将所述整形后的所述第一坯料放入包套中,抽真空密封;

去除包套:在所述热等静压成型后,将所述第二坯料的所述包套用机加工去除;

机加工:在所述退火处理前,将所述第三坯料进行机加工。

3. 如权利要求2所述的铝合金管靶材的制备方法,其特征在于,所述铝合金管靶材以质量百分比计,包括Ni:10-30%,Ti:5-25%,Re:1-5%,M:0-5%,所述M为Cr、Zr、Ta、Nb中的至少一种,所述M用于替代部分Ti,余量为Mo和不可避免的杂质,且Mo在所述铝合金管靶材中的质量百分比含量不低于60%。

4. 如权利要求1所述的铝合金管靶材的制备方法,其特征在于,

所述混粉步骤中,所述原料包括:钼粉,纯度 $\geq 3N5$,钼粉的费氏粒度范围优选为2.5~4 μm ;镍粉,纯度 $\geq 3N$,镍粉的费氏粒度范围优选为2~3 μm ;以及钛源,所述钛源为钛粉或氢化钛,钛粉的纯度 $\geq 3N$,钛粉的费氏粒度范围优选为2~4 μm ,氢化钛的纯度 $\geq 2N$,氢化钛的费氏粒度范围优选为2~4 μm ;铌粉,纯度 $\geq 4N$,所述铌粉的费氏粒度优选为2~4 μm ;

优选地,所述铝合金管靶材中的钛元素以钼钛合金粉末的形式加入;所述钼钛合金粉末是将原料中的部分钼粉与氢化钛粉末混合后经还原处理获得;

优选地,所述钼钛合金粉末的钼钛质量比为90:10~70:30;

优选地,在制备所述钼钛合金粉末的过程中,所述还原处理在氢气气氛中进行,所述还原处理的温度为500~900 $^{\circ}C$,所述还原处理的时间为2~8h。

5. 如权利要求1-4任一项所述的铝合金管靶材的制备方法,其特征在于,

所述混粉在球磨罐中进行,球料比1:1~2:1,抽气至负压后再充入氩气,优选球磨罐中氩气压力为一个大气压,混合时间10h-16h,转速为50~300r/min;

所述冷等静压成型中,所述冷等静压成形的压制压力150~200MPa,保压时间5~20分钟;优选地,所述模具为不锈钢制作的管状模具;

所述热等静压成型的保温温度为900 $^{\circ}C$ ~980 $^{\circ}C$,压力100-170MPa,保压时间2-5h。

6. 如权利要求5所述的铝合金管靶材的制备方法,其特征在于,所述挤压成型为降温挤压,所述挤压成型的开始温度1100~1400 $^{\circ}C$,所述挤压成型的结束温度900-1100 $^{\circ}C$;以及

在进行每道次挤压前,将所述第二坯料放入马弗炉中,空气或氩气气氛加热,保温温度1100-1400 $^{\circ}C$,保温时间30~120分钟,出炉后开始所述每道次挤压;

所述降温挤压具体为后一道次挤压前的加热保温温度依次低于前一道次挤压前的加热保温温度；

优选地,所述后一道次挤压前的加热保温温度为在所述前一道次的加热保温温度基础上降低大于0小于等于100℃；

优选地,所述挤压的每道次挤压变形率15~25%,所述挤压成型的总变形量40-80%。

7.如权利要求6所述的铝合金管靶材的制备方法,其特征在于,所述退火处理在氩气气氛下进行,退火温度1000~1300℃,退火保温时间60~120分钟。

8.权利要求1-7任一项所述方法制备的铝合金管靶材。

9.根据权利要求8所述的铝合金管靶材,其特征在于,所述铝合金管靶材的晶粒尺寸 $\leq 100\mu\text{m}$,晶粒度4-5级。

10.权利要求8或9所述的铝合金管靶材的应用,所述应用为铝合金管靶材通过溅射的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,所述电子部件为平面显示器、薄膜太阳能或半导体装置。

一种铝合金管靶材的制备方法、铝合金管靶材和用途

技术领域

[0001] 本发明属于粉末冶金技术领域,具体涉及一种铝合金管靶材制备方法、铝合金管靶材和用途。

背景技术

[0002] 随着液晶显示器、显示面板等平面显示装置的技术升级换代,需要进行配线膜的低电阻化。同时,随着平板显示器的大画面、高精度度、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。因此,在Al/Cu和Si之间需要设置层叠布线膜。

[0004] Mo及Mo-Nb、Mo-Ti等铝合金具有较好的耐腐蚀性、耐热性,而且与基板的密合性较好,可用于制备层叠布线膜。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。同时,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,为提高性能和稳定化,需要在有氧环境下加热处理。因此,增强层叠配线膜的耐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等材料的耐湿性和耐氧化性并不充分,有时会产生氧化,造成Al或Cu的电阻值显著增加的问题。

[0005] 专利《CN2012102930608》,公开了一种层叠布线膜用铝合金靶材,为了改善纯钼镀膜的耐湿性和耐氧化性,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。

[0006] 专利《CN2014100909230》公开了一种电子部件用铝合金靶材,通过添加Ni提高耐氧化性,添加W元素可以提高耐湿性。

[0007] 专利《CN2017114460697》,公开了一种含有Ni,Nb,Ti等元素的铝合金靶材成分,可以较好的改善纯钼的耐湿性和耐氧化性,并保持较低的膜电阻。

[0008] 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、耐氧化性,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)成型,随着靶材长度的增大,HIP成型尺寸严重受制于HIP设备的尺寸,无法批量化生产高性能的铝合金靶材。而且,由于铝合金靶材的成型性差,无法通过挤压、锻造等变形方式来制备不同长度的管状靶材产品。

发明内容

[0009] 针对上述问题,本申请的目的在于提供一种铝合金管靶材制备方法及铝合金管靶材、用途。

[0010] 本申请提供的铝合金管靶材,在添加铯元素后,增加了靶材的塑韧性,提高靶材的变形加工能力。铝合金管靶材经过后续制备过程中的挤压成型,可以细化晶粒尺寸。另外考

考虑到铼的价格比较昂贵,本申请通过添加少量的铼与其他成分配合,有效起到改善靶材性能和加工能力的作用。

[0011] 为实现上述目的,本申请采用以下技术方案:

[0012] 本申请第一方面提供一种钼合金管靶材的制备方法,包括以下步骤:

[0013] 混粉:按钼合金管靶材中各元素的质量分数分别称取原料,混合均匀,得到钼合金粉末;所述钼合金管靶材以质量百分比计,包括:Ni:10~30%(例如12%、15%、20%、25%),Ti:5~25%(例如6%、8%、10%、15%、20%),Re:0.5~5%(例如0.7%、0.9%、1.2%、1.5%、2%、2.5%、3%、4%),M:0-15%(例如1%、3%、5%、8%、10%、13%),M为Cr、Zr、Ta、Nb中的至少一种,所述M用于替代部分Ti,余量为Mo和不可避免的杂质,且Mo在所述钼合金管靶材中的质量百分比含量不低于50%(例如52%、60%、70%);

[0014] 冷等静压成型:将混合后的粉末放入模具中,进行冷等静压成形,获得第一坯料;

[0015] 热等静压成型:将所述第一坯料进行热等静压成型,获得第二坯料;

[0016] 挤压成型:将所述第二坯料进行挤压成型,获得第三坯料;

[0017] 退火处理:将所述第三坯料进行退火处理。

[0018] 本申请钼合金管靶材成分中Ni可以提高由本申请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] 本申请钼合金管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,使铼在该钼合金中发挥“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。通过在该钼合金管靶材中添加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,优选的钼合金组分配比得到的靶材晶粒级差特别小,晶粒均匀,本申请提供的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元素的添加过量时,Re可与其它元素形成合金相,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] 本申请中M元素具有增强靶材镀膜的耐湿性的作用,可用于部分替换同样具有耐湿性的Ti,该元素还可以改善靶材镀膜的抗氧化性等。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。

[0021] 在一些实施方案中,上述钼合金管靶材的制备方法还包括:

[0022] 整形:将所述冷等静压成型后的所述第一坯料进行整形;

[0023] 包套:在所述热等静压成型前,将所述整形后的所述第一坯料放入包套中,抽真空密封;

[0024] 去除包套:在所述热等静压成型后,将所述第二坯料的所述包套用机加工去除;

[0025] 机加工:在所述退火处理前,将所述第三坯料进行机加工。

[0026] 在一些实施方案中,所述钼合金管靶材以质量百分比计,包括:Ni:10~30%(例如12%、14%、18%、20%、25%),Ti:5~25%(例如6%、8%、10%、13%、16%、19%、23%),Re:1~5%(例如1.2%、1.5%、2%、3%、4%),M:0-5%(例如0.5%、1%、2%、3%、4%),余量为Mo和不可避免的杂质,且Mo在所述钼合金管靶材中的质量百分比含量不低于60%(例如61%、65%、70%、80%)。

[0027] 在此优选成分范围下,所述钼合金管靶材的各项性能更优。

[0028] 在一些实施方案中,所述混粉步骤中,所述原料包括:钼粉,纯度 $\geq 3N5$,钼粉的费氏粒度范围优选为 $2.5\sim 4\mu\text{m}$;镍粉,纯度 $\geq 3N$,镍粉的费氏粒度范围优选为 $2\sim 3\mu\text{m}$;以及钛源,所述钛源为钛粉或氢化钛,钛粉的纯度 $\geq 3N$,钛粉的费氏粒度范围优选为 $2\sim 4\mu\text{m}$,氢化钛的纯度 $\geq 2N$,氢化钛的费氏粒度范围优选为 $2\sim 4\mu\text{m}$;铈粉,纯度 $\geq 4N$,所述铈粉的费氏粒度优选为 $2\sim 4\mu\text{m}$ 。

[0029] 在一些实施方案中,所述钼合金管靶材中的钛元素以钼钛合金粉末的形式加入;所述钼钛合金粉末是将原料中的部分钼粉与氢化钛粉末混合后经还原处理获得;

[0030] 优选地,所述钼钛合金粉末的钼钛质量比为 $90:10\sim 70:30$ (例如 $85:15$ 、 $80:20$ 、 $75:25$)。

[0031] 优选地,在制备钼钛合金粉末的过程中,所述还原处理在氢气气氛中进行,所述还原处理的温度为 $500\sim 900^\circ\text{C}$ (例如 600°C 、 700°C 、 800°C),所述还原处理的时间为 $2\sim 8\text{h}$ (3h 、 4h 、 5h 、 6h)。

[0032] 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。选用氢化钛作为钛源是为了使制备的钼钛合金粉末更加均匀一致;也可以直接使用钛粉作为来源直接混料,但粉末均匀性不如采用氢化钛掺钼粉还原工艺。

[0033] 在一些实施方案中,所述混粉在球磨罐中进行,球料比 $1:1\sim 2:1$,抽气至负压后再充入氩气,优选球磨罐中氩气压力为一个大气压,混合时间 $10\text{h}\sim 16\text{h}$ (例如 12h 、 14h),转速为 $50\sim 300\text{r}/\text{min}$ 。

[0034] 在一些实施方案中,所述冷等静压成型中,所述冷等静压成形的压制压力 $150\sim 200\text{MPa}$ (例如 170MPa 、 190MPa),保压时间 $5\sim 20$ 分钟(例如 8 分钟、 10 分钟、 15 分钟、 18 分钟)。优选地,所述模具为不锈钢制作的管状模具。

[0035] 本申请的冷等静压工艺可以使所述第一坯料的相对密度为 $55\sim 65\%$ 。

[0036] 在一些实施方案中,所述热等静压成型的保温温度为 $900^\circ\text{C}\sim 980^\circ\text{C}$ (例如 920°C 、 940°C 、 960°C),压力 $100\sim 170\text{MPa}$ (例如 120MPa 、 140MPa 、 160MPa),保压时间 $2\sim 5\text{h}$ (例如 3h 、 4h)。

[0037] 本申请的热等静压工艺可以使某些钼合金组分形成的所述第二坯料的致密度达到 100% 。

[0038] 对于仅经过热等静压工艺无法实现坯料致密度达到 100% 的情况,可以在所述热等静压成型和冷等静压成型步骤之间增加高温烧结步骤,以提高合金组分的烧结效果,进一步提高坯料的致密度。

[0039] 在一些实施方案中,所述挤压成型为降温挤压,所述挤压成型的开始温度 $1100\sim 1400^\circ\text{C}$ (例如 1150°C 、 1200°C 、 1300°C),所述挤压成型的结束温度 $900\sim 1100^\circ\text{C}$ (例如 950°C 、 1000°C 、 1050°C)。在进行每道次挤压前,将所述第二坯料放入马弗炉中,空气或氩气气氛加热,保温温度 $1100\sim 1400^\circ\text{C}$,保温时间 $30\sim 120$ 分钟(例如 40 分钟、 60 分钟、 80 分钟、 100 分钟),出炉后开始所述每道次挤压。

[0040] 所述降温挤压具体为后一道次挤压前的加热保温温度低于前一道次挤压前的加热保温温度;

[0041] 优选地,后一道次挤压前的加热保温温度在前一道次挤压前的加热保温温度的基

基础上降低大于0小于等于100℃(例如10℃、20℃、40℃、50℃、60℃、80℃)；

[0042] 优选地,所述挤压的每道次挤压变形率15~25%(例如17%、19%、21%、23%),所述挤压成型的总变形量40-80%(例如50%、60%、70%)。

[0043] 将挤压开始温度控制在1100-1400℃范围内,挤压成型的效果较好。挤压开始温度过高时,镍会融化,并且导致氧化严重,挤压开始温度较低时,挤压成型过程中坯料易开裂。将挤压成型结束温度控制在900-1100℃(例如1050℃、1100℃、1150℃),以保证成型性能,避免开裂。

[0044] 将每道次挤压变形率控制在15~25%,可以充分利用材料的变形性能,变形率过大时,会造成挤压变形过程中坯料开裂,同时将道次降温控制在100℃以内,以维持材料良好的强度和可塑性,避免开裂。

[0045] 在一些实施方案中,所述退火处理在氩气气氛下进行,退火温度1000~1300℃(例如1050℃、1100℃、1150℃、1200℃、1250℃),退火保温时间60~120分钟(例如70分钟、80分钟、90分钟、100分钟、110分钟)。

[0046] 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,晶粒细小的铝合金管靶材。当退火温度低于1000℃时,会导致靶材的组织不均匀,当退火温度高于1300℃会导致晶粒异常长大,出现混晶,这均会影响靶材后续溅射镀膜的效果。

[0047] 在一些实施方案中,经所述退火处理后,可获得晶粒尺寸 $\leq 100\mu\text{m}$ (例如60 μm 、70 μm 、80 μm 、90 μm),晶粒度4-5级的均匀细晶靶材。

[0048] 本申请制备的铝合金管靶材晶粒细小,溅射速率比晶粒粗大的靶的溅射速率快。而且靶材的晶粒尺寸相差较小(分布均匀),靶溅射沉积的薄膜的厚度分布更均匀。用本申请制备的铝合金管靶材溅射所得的薄膜的质量可得到大幅度的改善。

[0049] 本申请第二方面提供了采用上述方法制备的铝合金管靶材。

[0050] 在一些实施方案中,铝合金管靶材的晶粒尺寸 $\leq 100\mu\text{m}$ (例如60 μm 、70 μm 、80 μm 、90 μm),晶粒度4-5级。

[0051] 本申请第三方面提供了上述铝合金管靶材的应用。铝合金管靶材通过溅射的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,所述电子部件为平面显示器、薄膜太阳能或半导体装置等。

[0052] 与现有技术相比,本申请的有益效果是:

[0053] 1) 在添加铈元素后,增加了靶材的塑韧性,提高靶材的变形加工能力。

[0054] 2) 铝合金管靶材经过后续制备过程中的挤压成型,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。

[0055] 3) 本申请通过添加少量的铈与其他成分配合,有效起到改善靶材性能和加工能力的作用。

[0056] 4) 本申请制备的铝合金管靶材晶粒细小,溅射速率比晶粒粗大的靶的溅射速率快。而且,靶材晶粒尺寸相差较小(分布均匀),靶溅射沉积的薄膜的厚度分布更均匀。用本申请制备的铝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

[0057] 图1为本申请实施例制备的铝合金管靶材的微观组织形貌示意图。

具体实施方式

[0058] 以下实施例对本申请的内容做进一步的详细说明,本申请的保护范围包括但不限于下述各实施例。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用药品或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。

[0059] Re元素在钼中会发挥“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,通过在钼合金管靶材中添加Re元素,还可以提高靶材的变形性能,可以通过挤压等变形方式,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。

[0060] 以下通过具体实施例对本申请进行详细说明。

[0061] 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。

[0062] 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》。

[0063] 以下实施例所指成品率为挤压变形后得到的合格管坯数量/进行挤压变形的热压坯的数量*100%。

[0064] 实施例1:

[0065] 一种钼合金管靶及制备方法,包含如下步骤:

[0066] 步骤1:将纯度3N5的纯Mo粉,粒度 $3.5\mu\text{m}$;纯度3N的Ni粉,粒度 $3.2\mu\text{m}$;纯度3N的TiH₂粉,粒度 $3.4\mu\text{m}$;纯度4N的铼粉,粒度 $4\mu\text{m}$,按照靶材中各元素质量比Mo:Ni:Ti:Re=60:20:18:2,配置140Kg原料。其中铪的添加为在部分原料钼粉中加入全部氢化钛粉末中,然后在氢气气氛中于 800°C 还原4h,获得还原后的钼钛合金粉末(钼钛合金粉末中钼元素和钛元素的质量比为1:1),然后再将钼钛合金粉末添加入其余要混合的粉末中;

[0067] 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,混合时间13h,转速为200r/min;

[0068] 步骤3:将步骤2得到的混合后的粉末放入不锈钢制作的管状模具中,进行冷等静压成形,压制压力200MPa,保压时间10分钟;

[0069] 步骤4:将步骤3得到的CIP管状压坯进行整形,使坯料几何尺寸规则完整;

[0070] 步骤5:将步骤4整形后的压坯放入包套中,抽气至 10^{-1}Pa ,保持抽气5h,密封;

[0071] 步骤6:将步骤5的包套进行热等静压(HIP),保温温度为 920°C ,压力120MPa,保温保压时间4h;

[0072] 步骤7:将步骤6的包套机加工去除,保证管靶外圆面平整,无凸起,管坯外径180mm,内径140mm;

[0073] 步骤8:将步骤7得到的管坯放入马弗炉中,空气气氛加热,挤压开始温度 1350°C ,保温时间90分钟,每道次挤压变形率15~25%,每道次挤压前的保温温度相比前一道次降温 50°C ,每道次挤压前的保温时间均为90min,挤压变形结束温度为 980°C 左右,管坯尺寸为外径120mm,内径100mm;

[0074] 步骤9:将步骤8所得管坯机加工内外表面,得到外径115mm,内径105mm的管坯;

[0075] 步骤10:将步骤9获得的管坯进行Ar气氛下退火处理,退火温度 1100°C ,保温时间90分钟,得到晶粒尺寸 $66\mu\text{m}$ - $92\mu\text{m}$,晶粒度4级的均匀细晶管材,具体可参见图1。

[0076] 本实施例得到的管靶材无裂纹,成品率100%。

[0077] 实施例2:

[0078] 一种钼合金管靶及制备方法,包含如下步骤:

[0079] 步骤1:将纯度3N5的纯Mo粉,粒度 $3.8\mu\text{m}$;纯度3N的Ni粉,粒度 $2.4\mu\text{m}$;纯度3N的 TiH_2 粉,粒度 $3.0\mu\text{m}$;纯度4N的铌粉,粒度 $3.5\mu\text{m}$,按照靶材中各元素质量比Mo:Ni:Ti:Re=73:15:10:2,配置200Kg原料,其中钛的添加为在部分原料钼粉中加入全部氢化钛粉末中,在氢气气氛中于 750°C 还原4h,获得还原后的钼钛合金粉末(钼钛合金粉末中钼元素和钛元素的质量比为2:1),将钼钛合金粉末添加入其余要混合的粉末中;

[0080] 步骤2:将步骤1的得到的粉末,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,混合时间15h,转速为200r/min;

[0081] 步骤3:将步骤2得到的混合后的粉末放入不锈钢制作的管状模具中,进行冷等静压成形,压制压力200MPa,保压时间8分钟;

[0082] 步骤4:将步骤3得到的CIP管状压坯进行整形,使坯料几何尺寸规则完整;

[0083] 步骤5:将步骤4整形后的压坯放入包套中,抽气至 10^{-2}Pa ,保持抽气4h,密封;

[0084] 步骤6:将步骤5的包套进行热等静压(HIP),保温温度为 940°C ,压力150MPa,保温保压时间3h;

[0085] 步骤7:将步骤6的包套机加工去掉,以保证管靶外圆面平整,无凸起,管坯外径200mm,内径120mm;

[0086] 步骤8:将步骤7得到的管坯放入马弗炉中,空气气氛加热,挤压开始温度 1300°C ,保温时间90分钟,每道次挤压变形率15~25%,每道次挤压前保温温度相比前一道次降温 50°C ,每道次挤压前的保温时间均为90min,挤压变形结束温度为 1050°C 左右,管坯尺寸为外径150mm,内径130mm;

[0087] 步骤9:将步骤8所得管坯机加工内外表面,得到外径145mm,内径135mm的管坯;

[0088] 步骤10:将步骤9获得的管坯进行Ar气氛下退火处理,退火温度 1250°C ,保温时间90分钟,得到晶粒尺寸 $60\mu\text{m}$ - $85\mu\text{m}$,晶粒度5级的均匀细晶管材。

[0089] 本实施例得到的管状靶材无裂纹,成品率100%。

[0090] 实施例3:

[0091] 一种钼合金管靶及制备方法,包含如下步骤:

[0092] 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 $3.5\mu\text{m}$;纯度3N的 TiH_2 粉,粒度 $3.5\mu\text{m}$;纯度4N的铌粉,粒度 $3.5\mu\text{m}$,按照靶材中各元素质量比Mo:Ni:Ti:Re=70:15:10:5,配置70Kg,其中钛的添加为在部分钼粉中加入40%质量比的氢化钛,在氢气气氛中于 800°C 还原3h,获得还原后的钼钛合金粉末,将钼钛合金粉末添加入其余要混合的粉末中;

[0093] 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,混合时间16h,转速为200r/min;

[0094] 步骤3:将步骤2得到的混合后的粉末放入不锈钢制作的管状模具中,进行冷等静压成形,压制压力150MPa,保压时间15分钟;

[0095] 步骤4:将步骤3得到的CIP管状压坯进行整形,使坯料几何尺寸规则完整;

[0096] 步骤5:将步骤4整形后的压坯放入包套中,抽气至 10^{-1}Pa ,保持抽气6h,密封;

[0097] 步骤6:将步骤5的包套进行热等静压(HIP),保温温度为 920°C ,压力170MPa,保温保压时间3h;

[0098] 步骤7:将步骤6的包套机加工去掉,保证管靶外圆面平整,无凸起,管坯外径

240mm,内径100mm;

[0099] 步骤8:将步骤7得到的管坯放入马弗炉中,空气气氛加热,挤压开始温度1350℃,保温时间120分钟,每道次挤压变形率15~25%,每道次挤压前保温温度相比前一道次降温50℃,每道次挤压前的保温时间均为90min,挤压变形结束温度为1080℃左右,管坯尺寸为外径160mm,内径130mm;

[0100] 步骤9:将步骤8所得管坯机加工内外表面,得到外径155mm,内径135mm的管坯;

[0101] 步骤10:将步骤9所得的管坯进行Ar气氛下退火处理,退火温度1250℃,保温时间60分钟,得到晶粒尺寸55μm-80μm,晶粒度5级的均匀细晶管材。

[0102] 本实施例得到的管状靶材无裂纹,成品率100%。

[0103] 实施例4:

[0104] 一种钼合金管靶及制备方法,包含如下步骤:

[0105] 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TiH₂粉,粒度3.2μm;纯度4N的铌粉,粒度2.8μm,按照靶材中各元素质量比Mo:Ni:Ti:Re=74:15:10:1,配置150Kg;其中钛的添加为在部分原料钼粉中加入全部氢化钛粉末中,然后在氢气气氛中于800℃还原4h,获得还原后的钼钛合金粉末(钼钛合金粉末中钼元素和钛元素的质量比为2:1),将钼钛合金粉末添加入其余要混合的粉末中;

[0106] 步骤2:将步骤1的得到的粉末,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,混合时间16h,转速为200r/min;

[0107] 步骤3:将步骤2得到的混合后的粉末放入不锈钢制作的管状模具中,进行冷等静压成形,压制压力200MPa,保压时间10分钟;

[0108] 步骤4:将步骤3得到的CIP管状压坯进行整形,使坯料几何尺寸规则完整;

[0109] 步骤5:将步骤4整形后的压坯放入包套中,抽气至10⁻²Pa,保持抽气4h,密封;

[0110] 步骤6:将步骤5的包套进行热等静压(HIP),保温制度为930℃,压力150MPa,保温保压时间4h;

[0111] 步骤7:将步骤6的包套机加工去掉,保证管靶外圆面平整,无凸起,管坯外径220mm,内径100mm;

[0112] 步骤8:将步骤7得到的管坯放入马弗炉中,空气气氛加热,挤压开始温度1350℃,保温时间90分钟,每道次挤压变形率15~25%,每道次挤压前保温温度相比前一道次降温50℃,每道次挤压前的保温时间均为90min,挤压变形结束温度为1080℃左右,管坯尺寸为外径165mm,内径135mm;

[0113] 步骤9:将步骤8所得管坯机加工内外表面,得到外径160mm,内径140mm的管坯;

[0114] 步骤10:将步骤9的管坯进行Ar气氛下退火处理,退火温度1200℃,保温时间100分钟,得到晶粒尺寸70μm-100μm,晶粒度4级的均匀细晶管材。

[0115] 本实施例得到的管靶材无裂纹,成品率100%。

[0116] 实施例5

[0117] 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TiH₂粉,粒度3.4μm;纯度4N的铌粉,粒度4μm;Cr的原料为铬粉,粒度3.5μm,按照靶材中各元素质量比Mo:Ni:Ti:Re:Cr=60:20:16:2:2,配置140Kg原料;其中钛的添加为在部分原料钼粉中加入全部氢化钛粉末中,然后在氢气气氛中于800℃还原4h,获得还原后的钼钛合金粉末

(钼钛合金粉末中钼元素和钛元素的质量比为1:1),将钼钛合金粉末添加入其余要混合的粉末中;

[0118] 后续步骤同实施例1。

[0119] 得到的靶材晶粒尺寸 $55\mu\text{m}$ - $85\mu\text{m}$,晶粒度5级。

[0120] 本实施例得到的管状靶材无裂纹,成品率100%。

[0121] 对比例1

[0122] 除挤压成型工艺参数不同于实施例1以外,其余制备方法与实施例1相同。本对比例的挤压成型工艺中道次变形量为30%。

[0123] 在挤压成型的第一道次,坯料出现表面裂纹,在挤压成型的第二道次,坯料开裂。

[0124] 对比例1制备的钼合金管靶材开裂较多,需机加工去除开裂部位,影响材料的利用率。

[0125] 对比例2

[0126] 除未添加铼元素外,其余制备方法与实施例1相同。

[0127] 对比例2制备的钼合金管靶材变形困难,在挤压第一道次即发生严重开裂,无法进行变形处理。

[0128] 对比例3

[0129] 该对比例按照靶材中各元素质量比 $\text{Mo}:\text{Ni}:\text{Ti}:\text{Re}=69:15:10:6$,配置140Kg原料;其余与实施例3相同。

[0130] 对比例3制备的钼合金管靶材,成本大大提高,而且铼含量过高,反而增加了变形的困难程度,变形过程中坯料表面出现裂纹。

[0131] 同时,Re含量较多时,Re可与其它元素形成合金相,影响后续镀膜效果。

[0132] 部分晶粒尺寸超过 $100\mu\text{m}$,晶粒均匀性差。

[0133] 本对比例的管靶材产生裂纹,成品率50%。

[0134] 对比例4

[0135] 与实施例1相同,区别在于挤压开始温度 1500°C 。

[0136] 对比例4的挤压开始温度过高,坯料中镍局部融化,并且导致表面氧化严重,坯料的热塑性变差,在挤压过程中,造成坯料开裂。

[0137] 对比例5

[0138] 与实施例1相同,区别仅在于本对比例的挤压工艺中,每道次加热保温温度在前一次加热保温温度基础上降温 120°C 。

[0139] 本对比例得到的管状靶材晶粒尺寸为 $90\mu\text{m}$ - $160\mu\text{m}$,晶粒均匀性差。

[0140] 本实施例得到的管靶材产生裂纹,成品率小于50%。

[0141] 对比例6

[0142] 与实施例1相同,区别仅在于退火温度为 1350°C 。

[0143] 对比例6制备的钼合金管靶材晶粒尺寸较大,为 $120\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$,晶粒度1-3级,出现混晶,局部有较大晶粒。

[0144] 以上对本申请进行了详述。对于本领域技术人员来说,在不脱离本申请的宗旨和范围,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申请。虽然本申请给出了特殊的实施例,应该理解为,可以对本申请作进一步的改进。

总之,按本申请的原理,本申请欲包括任何变更、用途或对本申请的改进,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。

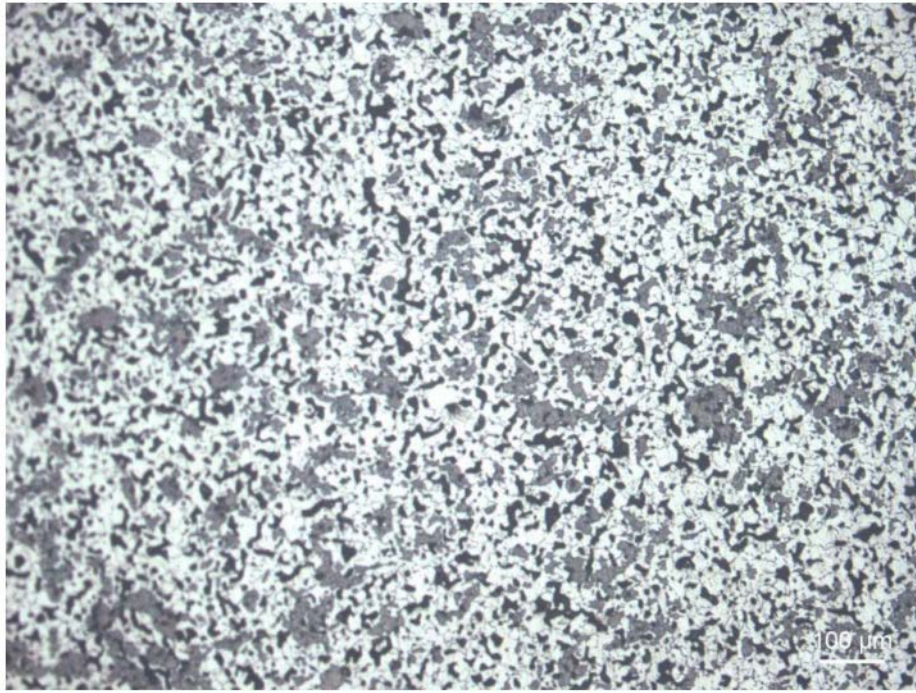


图1