



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106282941 A

(43) 申请公布日 2017. 01. 04

(21) 申请号 201510347623. 0

(22) 申请日 2015. 06. 23

(30) 优先权数据

104116168 2015. 05. 21 TW

(71) 申请人 中国钢铁股份有限公司

地址 中国台湾高雄市

(72) 发明人 陈荣志 张瑞东

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 姚亮

(51) Int. Cl.

G23C 14/34(2006. 01)

B22F 3/14(2006. 01)

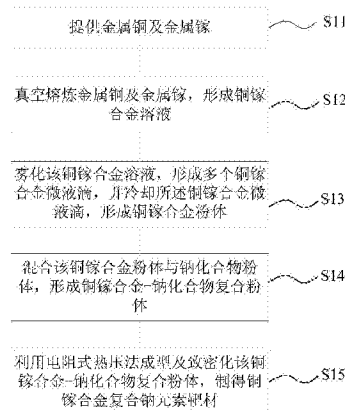
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法

(57) 摘要

本发明提供了一种铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法,包括以下步骤:(a) 提供金属铜及金属镓;(b) 真空熔炼金属铜及金属镓,形成铜镓合金溶液;(c) 雾化该铜镓合金溶液,形成多个铜镓合金微液滴,并冷却上述铜镓合金微液滴,形成铜镓合金粉体;(d) 混合该铜镓合金粉体与钠化合物粉体,形成铜镓合金-钠化合物复合粉体;及(e) 利用电阻式热压法成型及致密化该铜镓合金-钠化合物复合粉体,制得铜镓合金复合钠元素靶材。



1. 一种铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法,包括以下步骤:
 - (a) 提供金属铜及金属镓;
 - (b) 真空熔炼金属铜及金属镓,形成铜镓合金溶液;
 - (c) 雾化所述铜镓合金溶液,形成多个铜镓合金微液滴,并冷却所述铜镓合金微液滴,形成铜镓合金粉体;
 - (d) 混合所述铜镓合金粉体与钠化合物粉体,形成铜镓合金-钠化合物复合粉体;及
 - (e) 利用电阻式热压法成型及致密化所述铜镓合金-钠化合物复合粉体,制得铜镓合金复合钠元素靶材。
2. 如权利要求1所述的铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法,其中,步骤(a)还包括对金属铜进行以下步骤:
 - (a1) 利用盐酸溶液去除金属铜表面的氧化物及污染物;
 - (a2) 清除金属铜表面残留的盐酸溶液;及
 - (a3) 干燥金属铜。
3. 如权利要求2所述的铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法,其中,步骤(a1)的盐酸溶液的体积浓度为95%以上。
4. 如权利要求2所述的铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法,其中,步骤(a2)是以去离子水清除金属铜表面残留的盐酸溶液。
5. 如权利要求1所述的铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法,其中,步骤(a)的金属铜及金属镓的纯度大于99.95%。
6. 如权利要求1所述的铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法,其中,步骤(a)的金属铜与金属镓的总重量之和的百分比以100%计,金属镓的重量百分比为5至32%,其余的重量百分比为金属铜。
7. 如权利要求1所述的铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法,其中,步骤(b)的真空熔炼是在真空感应熔炼炉或真空电弧熔炼炉中进行。
8. 如权利要求1所述的铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法,其中,步骤(b)的真空熔炼温度为900至1100℃。
9. 如权利要求1所述的铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法,其中,步骤(b)的真空熔炼真空度为 10^3 托以上。
10. 如权利要求1所述的铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法,其中,步骤(c)是以高压惰性气体喷击方式雾化所述铜镓合金溶液。
11. 如权利要求10所述的铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法,其中,所述惰性气体是为氩气。
12. 如权利要求10所述的铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法,其中,所述惰性气体的喷击压力为20至30大气压。
13. 如权利要求1所述的铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法,其中,步骤(c)是以氮气喷击方式冷却所述铜镓合金微液滴。
14. 如权利要求1所述的铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法,其中,步骤(c)是以自然冷却方式冷却所述铜镓合金微液滴。
15. 如权利要求1所述的铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法,其中,步骤(d)是在相

对湿度小于 50% 的大气环境下进行。

16. 如权利要求 1 所述的铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法, 其中, 步骤 (e) 的电阻式热压法包括:

在所述铜镓合金 - 钠化合物复合粉体中通入电流, 使铜镓合金产生电阻热而加热所述铜镓合金 - 钠化合物复合粉体; 及

对所述铜镓合金 - 钠化合物复合粉体进行热压成型及致密化处理。

17. 如权利要求 16 所述的铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法, 其中, 所述铜镓合金 - 钠化合物复合粉体是置于成型模具中。

18. 如权利要求 1 所述的铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法, 其中, 步骤 (e) 的成型及致密化温度为 550 至 650°C, 且持温时间为 10 至 30 分钟。

19. 如权利要求 1 所述的铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法, 其中, 步骤 (e) 所述的铜镓合金 - 钠化合物复合粉体的成型压力为 40 至 50MPa。

20. 如权利要求 1 所述的铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法, 其中, 步骤 (e) 是在相对湿度小于 50% 的大气环境下进行。

铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法

技术领域

[0001] 本发明是关于一种靶材的制造方法,特别是关于一种铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法。

背景技术

[0002] 熟知的铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法主要以粉末冶金热压 (Hot Pressing, HP) 及热均压 (Hot Isostatic Pressing, HIP) 工艺为主。然而,不论是粉末冶金热压或热均压,其粉体的烧结热源皆来自外部加热器,而外部加热器所产生的热需经由热传导或热辐射传入粉体中,才能对粉体进行烧结致密化,因此,使用外部加热器所需的烧结时间相当长,易造成高挥发性的钠化合物烧失,使得靶材的成分控制不易。

[0003] 此外,熟知的粉末冶金热压或热均压会对粉体进行真空封罐,受限於封罐容器的形状,靶材成品得料率相对较低,因此会增加靶材生产成本。

[0004] 熟知的铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法如下列现有技术专利文献分析。

[0005] 1. 台湾地区 201139702A1

[0006]

作法:	CuGa 与 Na ₂ S 干式混粉后,在真空或惰性气氛下进行热压或热均压烧结,其烧结温度为 500 至 800°C、烧结时间为 1 至 4 小时及热(均)压压力为 300 kgf/cm ² 。
缺点:	1. 在真空或惰性气氛下进行热压烧结,由于烧结时间较长(1 至 4 小时),导致高挥发性的钠化合物容易烧失,故靶材成分不易控制,且靶材容易产生孔洞缺陷。 2. 粉体先在常温下、以 1500 kgf/cm ² 的压力加压形成靶胚,接着将靶胚装入不锈钢容器进行真空封罐后,再将不锈钢容器放置于热均压设备中进行热均压烧结 1 至 4 小时。此制造方法的工序繁杂,且量产性差。

[0007] 2. US 7935558B1

[0008]

作法:	以电弧喷涂(twin wire arc spray)工艺进行CuGa+Na化合物靶材制作。
缺点:	1. 电弧喷涂工艺昂贵,且量产性不足。 2. 电弧喷涂工艺容易夹杂气体缺陷,且靶材密度较差。

[0009] 基于上述分析,有必要提供一种创新且具进步性的铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法,以解决上述熟知的缺陷。

发明内容

[0010] 本发明提供一种铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法,包括以下步骤:(a) 提供金属铜及金属镓;(b) 真空熔炼金属铜及金属镓,形成铜镓合金溶液;(c) 雾化该铜镓合金

溶液,形成多个铜镓合金微液滴,并冷却上述铜镓合金微液滴,形成铜镓合金粉体;(d)混合该铜镓合金粉体与钠化合物粉体,形成铜镓合金-钠化合物复合粉体;及(e)利用电阻式热压法成型及致密化该铜镓合金-钠化合物复合粉体,制得铜镓合金复合钠元素靶材。

[0011] 在所述铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法中,优选的,所述步骤(a)还包括对金属铜进行以下步骤:

[0012] (a1) 利用盐酸溶液去除金属铜表面的氧化物及污染物;

[0013] (a2) 清除金属铜表面残留的盐酸溶液;及

[0014] (a3) 干燥金属铜。

[0015] 优选的,所述盐酸溶液的体积浓度为95%以上,且是以去离子水清除金属铜表面残留的盐酸溶液。

[0016] 在所述铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法中,优选的,所述金属铜及金属镓的纯度大于99.95%。

[0017] 在所述铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法中,优选的,所述金属铜与金属镓的总重量之和的百分比以100%计,金属镓的重量百分比为5至32%,其余的重量百分比为金属铜。

[0018] 在所述铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法中,优选的,所述步骤(b)的真空熔炼是在真空感应熔炼炉或真空电弧熔炼炉中进行。

[0019] 在所述铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法中,优选的,所述真空熔炼温度为900至1100℃,且真空熔炼真空度在 10^3 托以上。

[0020] 在所述铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法中,优选的,所述步骤(c)是以高压惰性气体喷击方式雾化该铜镓合金溶液。更优选的,所述惰性气体是为氩气,且惰性气体的喷击压力为20至30大气压。

[0021] 在所述铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法中,优选的,所述步骤(c)是以氮气喷击方式冷却该铜镓合金微液滴。

[0022] 在所述铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法中,优选的,所述步骤(c)是以自然冷却方式冷却该铜镓合金微液滴。

[0023] 在所述铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法中,优选的,所述步骤(d)是在相对湿度小于50%的大气环境下进行。

[0024] 在所述铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法中,优选的,所述步骤(e)的电阻式热压法包括:

[0025] 在所述铜镓合金-钠化合物复合粉体中通入电流,使铜镓合金产生电阻热而加热该铜镓合金-钠化合物复合粉体;及

[0026] 对该铜镓合金-钠化合物复合粉体进行热压成型及致密化处理。

[0027] 在所述铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法中,优选的,所述铜镓合金-钠化合物复合粉体是置于成型模具中。

[0028] 在所述铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法中,优选的,所述步骤(e)的成型及致密化温度为550至650℃,且持温时间为10至30分钟。

[0029] 在所述铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法中,优选的,所述步骤(e)的铜镓合金-钠化合物复合粉体的成型压力为40至50MPa。

[0030] 在所述铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法中,优选的,所述步骤(e)是在相对湿度小于50%的大气环境下进行。

[0031] 本发明是利用电阻式热压法将电流直接通入铜镓合金-钠化合物复合粉体中,使铜镓合金产生电阻热而直接加热铜镓合金-钠化合物复合粉体,因无需经由热传导或热辐射将热传入粉体中,故升温速率快、烧结时间短,并可避免高挥发性的钠化合物烧失,靶材的成分控制相对容易。此外,本发明无需对铜镓合金-钠化合物复合粉体进行真空封罐,仅需利用特定形状的模具即可形成特定形状的靶材,故靶材成品得料率较高,靶材生产成本可因此降低。

附图说明

[0032] 图1为本发明铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法流程图。

具体实施方式

[0033] 为了能够更清楚了解本发明的技术手段,可依照说明书的内容予以实施,并且为了让本发明所述目的、特征和优点能够更明显易懂,以下特别列举优选实施例,并配合附图,作如下详细说明。

[0034] 图1显示本发明铜镓合金复合钠元素靶材的制造方法流程图。参考图1的步骤S11,提供金属铜及金属镓。在此步骤中,金属铜是可为块状或条状,金属镓高于29.8°C为液状,且金属铜及金属镓的纯度大于99.95%。此外,金属铜与金属镓的总重量之和的百分比以100%计,优选的,金属镓的重量百分比为5至32%,其余的重量百分比为金属铜。

[0035] 另外,为避免金属铜表面的氧化物及污染物影响靶材质量,可另对金属铜进行以下步骤:

[0036] 利用盐酸溶液移除金属铜表面的氧化物及污染物,优选的,盐酸溶液的体积浓度为95%以上;

[0037] 以去离子水清除金属铜表面残留的盐酸溶液;及

[0038] 干燥金属铜。

[0039] 参考步骤S12,真空熔炼金属铜及金属镓,形成铜镓合金溶液。此步骤的真空熔炼是可在真空感应熔炼炉或真空电弧熔炼炉中进行,且优选的,真空熔炼温度为900至1100°C,真空熔炼真空度为 10^3 托(torr)以上。

[0040] 参考步骤S13,雾化该铜镓合金溶液,形成多个铜镓合金微液滴,并冷却上述铜镓合金微液滴,形成铜镓合金粉体。此步骤是以高压惰性气体(例如:氩气)喷击方式雾化该铜镓合金溶液,优选的,该惰性气体的喷击压力为20至30大气压(atm)。

[0041] 另外,在此步骤中,可以是氮气喷击方式或自然冷却方式冷却上述铜镓合金微液滴。

[0042] 参考步骤S14,混合该铜镓合金粉体与钠化合物粉体,形成铜镓合金-钠化合物复合粉体。在此步骤中,该钠化合物粉体的纯度应大于99.99%,且所述的钠化合物可为如下的其中一种:氧化钠(Na_2O)、硫化钠(Na_2S)、硒化钠(Na_2Se)、硒酸钠(Na_2SeO_4)、亚硒酸钠(Na_2SeO_3)、硫酸钠(Na_2SO_4)及亚硫酸钠(Na_2SO_3)。

[0043] 另外,由于此步骤是干式混粉步骤,因此,优选的混合时间为1至2小时,且应在相

对湿度小于 50% 的大气环境下进行混合, 以避免粉体吸湿潮解。

[0044] 参考步骤 S15, 利用电阻式热压法成型及致密化该铜镓合金 - 钠化合物复合粉体, 制得铜镓合金复合钠元素靶材。此步骤的电阻式热压法包括:

[0045] 在该铜镓合金 - 钠化合物复合粉体中通入电流, 使铜镓合金产生电阻热而加热该铜镓合金 - 钠化合物复合粉体; 及

[0046] 对该铜镓合金 - 钠化合物复合粉体进行热压成型及致密化, 优选的, 该铜镓合金 - 钠化合物复合粉体是置于成型模具中。

[0047] 另外, 在此步骤中, 成型及致密化温度应控制在 550 至 650°C, 而持温时间应控制在 10 至 30 分钟, 以制得致密的靶材, 且成型及致密化全程的时间应小于 60 分钟, 以避免高挥发性的钠化合物烧失, 并使靶材的成分控制更加容易。此外, 该铜镓合金 - 钠化合物复合粉体的成型压力应控制在 40 至 50MPa, 且优选的, 成型及致密化过程应在相对湿度小于 50% 的大气环境下进行, 以避免该铜镓合金 - 钠化合物复合粉体吸湿潮解。

[0048] 本发明利用电阻式热压法将电流直接通入铜镓合金 - 钠化合物复合粉体中, 使铜镓合金产生电阻热而直接加热铜镓合金 - 钠化合物复合粉体, 因无需经由热传导或热辐射将热传入粉体中, 故升温速率快、烧结时间短, 并可避免高挥发性的钠化合物烧失, 靶材的成分控制相对容易。此外, 本发明无需对铜镓合金 - 钠化合物复合粉体进行真空封罐, 仅需利用特定形状的模具即可形成特定形状的靶材, 故靶材成品得料率较高, 靶材生产成本可因此降低。

[0049] 另外, 本发明所制得的铜镓合金复合钠元素靶材具有细致且均匀的微观组织, 可应用于铜钢镓硒薄膜太阳能电池的薄膜溅镀工艺。

[0050] 现以下列实施例对本发明予以详细说明, 但并不意味本发明仅局限于此等实施例所揭示的内容。

[0051] 实施例 1

[0052] 实施例 1 是以 77% 铜 - 15% 镓 - 8% 亚硒酸钠 (重量百分比, wt. %) 靶材制作为例。首先在原料准备步骤中, 按照 77% 铜 - 15% 镓的重量百分比比例, 准备纯度 99.95% 以上的铜块及纯度 99.95% 以上的金属镓 (液态或固态, 视环境温度而定), 并将铜块置于体积浓度 95% 以上的盐酸溶液中, 以超音波震动方式去除铜块表面的氧化物及油污后, 再置于去离子水中, 以超音波震动方式去除残留在铜块表面的盐酸溶液, 之后予以烘干。

[0053] 在真空熔炼、雾化合金溶液步骤中, 将金属铜及金属镓放入真空感应熔炼炉的坩锅中并抽真空, 待真空度达到 10^3 torr 以上后, 该感应熔炼炉开始升温至 1050°C, 待该坩锅中的金属铜及金属镓完全熔化后, 持温 10 分钟, 确保金属铜与金属镓完全熔解而形成铜镓合金溶液, 并在感应线圈所提供的磁场搅拌下, 使熔融的铜镓合金溶液成分混合更均匀。之后, 将熔融、成分均匀的铜镓合金溶液从该真空感应熔炼炉的坩锅中倒出, 并用 28 大气压 (atm) 的高压氩气喷击, 使熔融铜镓合金溶液雾化成多个铜镓合金微液滴, 并在该真空感应熔炼炉的腔体中利用氮气喷击冷却上述铜镓合金微液滴, 使上述铜镓合金微液滴固化成粉粒, 便可得到成分均匀的铜镓合金粉体。

[0054] 在相对湿度 30% 的大气环境下进行干式混粉及成型、致密化步骤, 按照重量百分比取 92% 的铜镓合金粉体与 8% 的亚硒酸钠粉体, 以不加溶剂的干式混粉方式充分混合 1 小时之后, 放入石墨成型模具中, 并对铜镓合金 - 亚硒酸钠复合粉体直接通入电流, 利用铜

镓合金本身所产生的电阻热直接对铜镓合金-亚硒酸钠复合粉体进行加热烧结,同时施以40MPa的压力,在650℃及持温10分钟条件下,即可制得致密的铜镓合金复合钠元素靶材。

[0055] 参考表1,其列出了实施例1与传统石墨热压工艺的比较。表1的结果显示实施例1的工艺时间缩短很多,且制得的铜镓合金复合钠元素靶材的相对密度较高。此外,实施例1的靶材钠元素烧失率仅1.4%,表示钠元素不易烧失。

[0056] 表1. 实施例1与传统石墨热压工艺的比较

[0057]

	成型温度(°C)	成型压力(MPa)	持温时间(分钟)	成型、致密化全程时间(分钟)	靶材相对密度(%)	靶材钠含量(wt.%)	靶材钠元素烧失率 ^[1] (%)
实施例1	650	40	10	30	99.8	2.10	1.4
传统热压工艺-1	650	40	10	310	89.6	1.94	8.9
传统热压工艺-2	650	40	120	420	95.7	1.87	12.2

注[1]: 靶材钠元素烧失率(%)=[(原添加钠含量(2.13 wt.%) - 靶材钠含量)/原添加钠含量(2.13 wt.%)]×100%。

[0058] 实施例2

[0059] 实施例2是以71%铜-19%镓-10%亚硒酸钠(重量百分比,wt.%)靶材制作为例。首先在原料准备步骤中,按照71%铜-19%镓的重量百分比比例,准备纯度99.95%以上的铜块及纯度99.95%以上的金属镓(液态或固态,视环境温度而定),并将铜块置于体积浓度95%以上的盐酸溶液中,以超音波震动方式去除铜块表面的氧化物及油污后,再置于去离子水中,以超音波震动方式去除残留在铜块表面的盐酸溶液,之后予以烘干。

[0060] 在真空熔炼、雾化合金溶液步骤中,将金属铜及金属镓放入真空感应熔炼炉的坩锅中并抽真空,待真空度达到 10^3 torr以上后,该感应熔炼炉开始升温至1000℃,待该坩锅中的金属铜及金属镓完全熔化后,持温10分钟,确保金属铜与金属镓完全熔解而形成铜镓合金溶液,并在感应线圈所提供的磁场搅拌下,使熔融的铜镓合金溶液成分混合更均匀。之后,将熔融、成分均匀的铜镓合金溶液从该真空感应熔炼炉的坩锅中倒出,并用20大气压(atm)的高压氩气喷击,使熔融铜镓合金溶液雾化成多个铜镓合金微液滴,并在该真空感应熔炼炉的腔体中自然冷却上述铜镓合金微液滴,使上述铜镓合金微液滴固化成粉粒,便可得到成分均匀的铜镓合金粉体。

[0061] 在相对湿度30%的大气环境下进行干式混粉及成型、致密化步骤,按照重量百分比取90%的铜镓合金粉体与10%的亚硒酸钠粉体,以不加溶剂的干式混粉方式充分混合2小时之后,放入工具钢成型模具中,并对铜镓合金-亚硒酸钠复合粉体直接通入电流,利用铜镓合金本身所产生的电阻热直接对铜镓合金-亚硒酸钠复合粉体进行加热烧结,同时施以50MPa的压力,在550℃及持温30分钟条件下,即可制得致密的铜镓合金复合钠元素靶材。

[0062] 参考表2,其列出了实施例2与粉未经封罐(canning)后实施热均压工艺的比较。

表 2 的结果显示实施例 2 与热均压工艺都可制作出相对密度大于 99%、钠元素烧失率小于 3% 的铜镓合金复合钠元素靶材。然而,实施例 2 所需的工艺时间较短、成型压力较低,且利用特定形状的模具即可形成特定形状的靶材,故靶材成品得料率较高(高达 95% 以上),进而可降低靶材生产成本。

[0063] 表 2. 实施例 2 与粉未经封罐(canning)后实施热均压工艺的比较

[0064]

	成型温度(°C)	成型压力(MPa)	持温时间(分钟)	成型、致密化全程时间(分钟)	靶材相对密度(%)	靶材钠含量(wt.%)	靶材钠元素烧失率 ^[2] (%)	靶材成品得料率 ^[3] (%)
实施例2	550	50	30	50	99.2	2.62	1.5	97
热均压工艺	550	150	30	450	99.4	2.63	1.1	85

注[2]: 靶材钠元素烧失率(%)=[(原添加钠含量(2.66 wt.%) - 靶材钠含量)/原添加钠含量(2.66 wt.)]×100%。
 注[3]: 靶材成品得料率(%)=(靶材成品加工后的重量/靶胚未加工前的重量)×100%。
 靶材成品尺寸为150 mm×100 mm×15 mm。

[0065] 上述实施例仅为说明本发明的原理及其功效,并非限制本发明,因此所属技术领域的一般技术人员对上述实施例进行修改及变化仍不脱离本发明的精神。本发明的权利范围应如上述的权利要求所列。

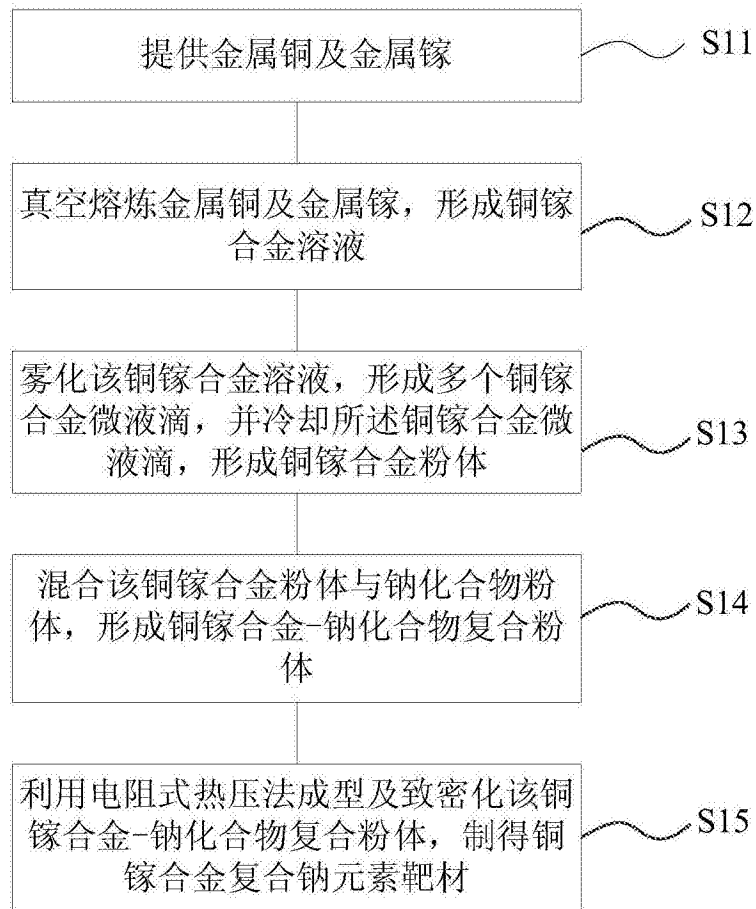


图 1