



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105714253 B

(45)授权公告日 2017. 11. 24

(21)申请号 201610133824.5

B22F 3/04(2006.01)

(22)申请日 2016.03.10

B22F 3/15(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105714253 A

(43)申请公布日 2016.06.29

(73)专利权人 洛阳爱科麦钨钼科技股份有限公司

地址 471000 河南省洛阳市新安县洛新工业园区双湘路

(72)发明人 耿宏安

(74)专利代理机构 洛阳公信知识产权事务所
(普通合伙) 41120

代理人 苗强

(51) Int. Cl.

C23C 14/34(2006.01)

(56)对比文件

CN 102321871A ,2012.01.18,全文.

CN 103302295A ,2013.09.18,全文.

CN 103320756A ,2013.09.25,全文.

CN 104439247A ,2015.03.25,全文.

US 2005/0069449A1 ,2005.03.31,全文.

US 005534353A ,1996.07.09,全文.

CN 1660526A ,2005.08.31,全文.

CN 103071793A ,2013.05.01,全文.

审查员 郭威

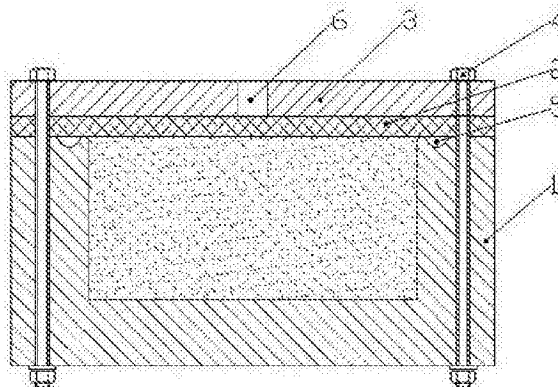
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

大尺寸、细晶钨钼合金溅射靶材的制备方法

(57)摘要

大尺寸、细晶钨钼合金溅射靶材的制备方法,包括利用钢模和橡胶板结合进行冷等静压成型的步骤、烧结的步骤、校平整形的步骤、热等静压处理的步骤、轧制的步骤、机加工的步骤。生产出的靶材的晶粒尺寸小于50微米,且晶粒大小的变化维持在20%以内,在靶材平面方向和厚度方向上,晶粒均为均匀分布;靶材的相对密度>97%;而且,可以生产长度2m左右、宽度1.3m左右的大尺寸溅射靶材。



1. 大尺寸、细晶钼钽合金溅射靶材的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一、将钼粉和钽粉进行预处理后分别进行筛分,筛分后钼粉和钽粉的费氏粒度之比为1.6:1,将筛分后的钼粉和钽粉按照90~94:6~10的质量比球磨混合16h以上,制得钼钽混合粉料,备用;

步骤二、根据所需压坯的目标尺寸,称取形成一个压坯所需的钼钽混合粉料的质量或容积,并制造成型内腔与钼钽混合粉料等体积的冷等静压模具,利用送粉器使钼钽混合粉料自由落入冷等静压模具的成型内腔中,冷等静压工艺条件为:在150~200MPa下保压5~10min;经过加工得到一序压坯,备用;

步骤三、脱模,取出一序压坯,将一序压坯置于炉体中,以30~40°C/min的升温速率升温至2150~2200°C,并在该温度下保温8~9h后,随炉自然冷却至室温,取出坯体,备用;

步骤四、将坯体置于校平模中进行校平后,将坯体置于整形模中进行整形,备用;

步骤五、将坯体经表面处理后进行热等静压处理,得到二序坯体,备用;其中,热等静压工艺为:800~1000°C下预烧30min,然后升温升压至1450~1500°C、180~200MPa,保温保压1~3h;

步骤六、在1400°C下沿二序坯体的纵向方向进行轧制,当二序坯体的一次变形量为20~60%时,在1200°C下沿二序坯体的横向方向进行轧制,当二序坯体的二次变形量为70%时,将二序坯体在1250°C下保温2h,备用;

步骤七、对二序坯体进行机加工,使其外形达到目标外形尺寸,与背板连接,制成钼钽合金靶材。

2. 根据权利要求1所述的大尺寸、细晶钼钽合金溅射靶材的制备方法,其特征在于:步骤一中的预处理方法为:将钼粉和钽粉在真空条件下进行退火处理2h,退火温度为1300°C。

3. 根据权利要求1所述的大尺寸、细晶钼钽合金溅射靶材的制备方法,其特征在于:步骤二中的冷等静压模具包括钢模(1)、铺设在钢模(1)开口部位的橡胶板(2)以及平铺在橡胶板(2)上的压板(3),其中,钢模(1)、橡胶板(2)和压板(3)三者之间通过螺栓(4)连接,且钢模(1)与螺栓(4)之间、钢模(1)与橡胶板(2)之间均设有密封垫,位于螺栓(4)内侧的钢模(1)上端与橡胶板(2)的连接部位设有半圆形的凹槽(5),凹槽(5)内嵌设有橡胶密封圈,所述的压板(3)上设有用于向压板(3)与橡胶板(2)之间注入冷等静压介质的注入孔(6)。

4. 根据权利要求3所述的大尺寸、细晶钼钽合金溅射靶材的制备方法,其特征在于:钢模(1)上端的内折角为倒圆角,橡胶板(2)的厚度为5~10mm,压板(3)的厚度为10~15mm,注入孔(6)的孔径为10mm。

5. 根据权利要求1所述的大尺寸、细晶钼钽合金溅射靶材的制备方法,其特征在于:步骤五中的坯体表面处理的工艺为:将钼粉和钽粉分别球磨至100~200nm,混合后,将混合料用水弥散成粉浆,利用热喷涂将粉浆喷涂到坯体表面,坯体表面的涂层厚度为100~300微米。

6. 根据权利要求1所述的大尺寸、细晶钼钽合金溅射靶材的制备方法,其特征在于:步骤五中的热等静压工艺为:将经过表面处理的坯体置于1000°C下预烧30min,然后升温升压至1500°C、200MPa,保温保压3h。

大尺寸、细晶钼钽合金溅射靶材的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及靶材技术领域,具体涉及一种大尺寸、细晶钼钽合金溅射靶材的制备方法。

背景技术

[0002] 溅射是制备薄膜材料的主要技术之一。用加速的离子轰击固体表面,离子和固体表面原子交换动量,使固体表面的原子离开固体并沉积在基底表面,这一过程称为溅射。被轰击的固体是用溅射法沉积薄膜的源材料,通常称为靶材。

[0003] 用靶材溅射沉积的薄膜致密度高,与基材之间的附着性好。溅射薄膜材料无论在半导体集成电路、记录介质、平面显示以及工件表面涂层等方面都得到了广泛的应用。因此,对溅射靶材这一具有高附加值的材料需求逐年增加。近年来,我国电子信息产业飞速发展,集成电路、光盘及显示器生产线均有大量合资或独资企业出现,我国已逐渐成为了世界上薄膜靶材的最大需求地区之一。但迄今为止,中国仍没有专门生产靶材的专业大公司,大量靶材仍从国外进口。特别是对于合金靶材,合金温度高塑性低,不能利用轧制生产。利用粉末冶金成型时,即将钼粉进行冷等静压处理后,进行烧结、轧制、机加工后与背板绑定,制成的靶材在溅射镀膜的过程中,溅射靶受轰击时,由于靶材内部孔隙内存在的气体突然释放,造成大尺寸的靶材颗粒或微粒飞溅,或成膜之后膜材受二次电子轰击造成微粒飞溅。由于国内靶材产业的滞后发展,目前中国靶材市场很大部分被国外公司占领。随着微电子等高科技产业的高速发展,中国的靶材市场将日益扩大,为中国靶材制造业的发展提供了机遇和挑战。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种晶粒细小、相对密度 $>97\%$ 的大尺寸、细晶钼钽合金溅射靶材的制备方法。

[0005] 本发明为实现上述目的所采用的技术方案为:大尺寸、细晶钼钽合金溅射靶材的制备方法,包括以下步骤:

[0006] 步骤一、将钼粉和钽粉进行预处理后分别进行筛分,筛分后钼粉和钽粉的费氏粒度之比为 $1.6:1$,将筛分后的钼粉和钽粉按照 $90\sim 94:6\sim 10$ 的质量比球磨混合 16h 以上,制得钼钽混合粉料,备用;

[0007] 步骤二、根据所需压坯的目标尺寸,称取形成一个压坯所需的钼钽混合粉料的质量或容积,并制造成型内腔与钼钽混合粉料等体积的冷等静压模具,利用送粉器使钼钽混合粉料自由落入冷等静压模具的成型内腔中,冷等静压工艺条件为:在 $150\sim 200\text{MPa}$ 下保压 $5\sim 10\text{min}$;经过加工得到一序压坯,备用;

[0008] 步骤三、脱模,取出一序压坯,将一序压坯置于炉体中,以 $30\sim 40^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $2150\sim 2200^\circ\text{C}$,并在该温度下保温 $8\sim 9\text{h}$ 后,随炉自然冷却至室温,取出坯体,备用;

[0009] 步骤四、将坯体置于校平模中进行校平后,将坯体置于整形模中进行整形,备用;

[0010] 步骤五、将坯体经表面处理后进行热等静压处理,得到二序坯体,备用;其中,热等静压工艺为:800~1000℃下预烧30min,然后升温升压至1450~1500℃、180~200MPa,保温保压1~3h;

[0011] 步骤六、在1400℃下沿二序坯体的纵向方向进行轧制,当二序坯体的一次变形量为20~60%时,在1200℃下沿二序坯体的横向方向进行轧制,当二序坯体的二次变形量为70%时,将二序坯体在1250℃下保温2h,备用;

[0012] 步骤七、对二序坯体进行机加工,使其外形达到目标外形尺寸,与背板连接,制成钼钽合金靶材。

[0013] 进一步地,步骤一中的预处理方法为:将钼粉和钽粉在真空条件下进行退火处理2h,退火温度为1300℃。

[0014] 本发明中,步骤二中的冷等静压模具包括钢模、铺设在钢模开口部位的橡胶板以及平铺在橡胶板上的压板,其中,钢模、橡胶板和压板三者之间通过螺栓连接,且钢模与螺栓之间、钢模与橡胶板之间均设有密封垫,位于螺栓内侧的钢模上端与橡胶板的连接部位设有半圆形的凹槽,凹槽内嵌设有橡胶密封圈,所述的压板上设有用于向压板与橡胶板之间注入冷等静压介质的注入孔。

[0015] 进一步地,钢模上端的内折角为倒圆角,橡胶板的厚度为5~10mm,压板的厚度为10~15mm,注入孔的孔径为10mm。

[0016] 进一步地,步骤五中的坯体表面处理的工艺为:将钼粉和钽粉分别球磨至100~200nm,混合后,将混合料用水弥散成粉浆,利用热喷涂将粉浆喷涂到坯体表面,坯体表面的涂层厚度为100~300微米。利用纳米晶钼粉和钽粉对坯体进行表面处理,消除了坯体表面诸如气孔、裂纹之类的缺陷,提高最终产品的致密度。

[0017] 进一步地,步骤五中的热等静压工艺为:将经过表面处理的坯体置于1000℃下预烧30min,然后升温升压至1500℃、200MPa,保温保压3h。

[0018] 本发明在热等静压之后进行交叉方向的轧制,纵横向组织相互搭接交错,晶粒排布更为均匀,能有效地避免各向受力不均匀时产生缺陷,而且,交叉轧制裂纹的走向与轧向的同步性小,且扩展路径有效长度长,对裂纹的进一步扩展起阻滞作用。

[0019] 有益效果:1、本发明利用钢模和橡胶板结合进行冷等静压成型,通过压板上设置的注入孔向压板与橡胶板之间匀速注入冷等静压介质,该模具解决了密封问题,突破了钢模和冷等静压成型之间的界限,克服传统冷等静压压坯尺寸精度差的缺陷,不仅能够达到传统钢模压制产品的要求,还可以生产大型工件。

[0020] 2、冷等静压成型后进行烧结,以30~40℃/min的升温速率升温至2150~2200℃,能够使晶粒的流动性最佳,不易形成气泡和偏析缺陷;该温度和升温速率的搭配,避免了坯体在后续机加工过程中出现轧裂的问题;而且,通过实验能够证实,超过该温度范围,易导致坯体边缘破裂的情况。坯体烧结之前,将纳米晶态的钼粉和钽粉热喷涂到其表面,以弥散状态分布,提高了产品的抗裂性;本发明采用冷等静压、烧结和热等静压处理相结合的方式,对钼钽粉进行处理,使产品内部的位错密度高,位错相互交截形成割阶,提高产品的强度和硬度。生产出的靶材的晶粒尺寸小于50微米,且晶粒大小的变化维持在20%以内,在靶材平面方向和厚度方向上,晶粒均为均匀分布;靶材的相对密度>97%;而且,可以生产长度2m左右、宽度1.3m左右的大尺寸溅射靶材。

[0021] 3、本发明在热等静压处理之前,利用冷等静压和烧结的方式进行处理,有助于钼钽粉末颗粒在烧结过程中的扩散、流动,缩短了烧结周期,还能够有效抑制靶材内晶粒尺寸的长大。将烧结后的坯体进行热等静压处理,由于在高温下用气体如Ar作为压力介质进行加压烧结,靶材不易被还原。本发明热等静压过程无需使用包套,经前序处理,已得到均匀的、各向同性的微观组织结构,经热等静压和轧制,坯料内部的气孔及缺陷被压实,消除了内部气孔,且使晶粒均匀,各向同性好,轧制后的相对密度接近理论值的99%以上。同时,热等静压成型使经过冷等静压形成的坯体的纤维组织再次断开,重新结晶,避免出现组织分层、晶粒分布不均和晶粒大小不均匀的情况,得到的组织均匀细小,晶粒尺寸小于50微米。

附图说明

[0022] 图1为本发明中的冷等静压模具。

[0023] 附图标记:1、钢模,2、橡胶板,3、压板,4、螺栓,5、凹槽,6、注入孔。

具体实施方式

[0024] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明,以使本领域的技术人员可以更好的理解本发明并能予以实施,但所举实施例不作为对本发明的限定。

[0025] 大尺寸、细晶钼钽合金溅射靶材的制备方法,包括以下步骤:步骤一、将钼粉和钽粉进行预处理后分别进行筛分,筛分后钼粉和钽粉的费氏粒度之比为1.6:1,将筛分后的钼粉和钽粉按照90~94:6~10的质量比球磨混合16h以上,制得钼钽混合粉料,备用;

[0026] 步骤二、根据所需压坯的目标尺寸,称取形成一个压坯所需的钼钽混合粉料的质量或容积,并制造成型内腔与钼钽混合粉料等体积的冷等静压模具,利用送粉器使钼钽混合粉料自由落入冷等静压模具的成型内腔中,冷等静压工艺条件为:在150~200MPa下保压5~10min;经过加工得到一序压坯,备用;

[0027] 步骤三、脱模,取出一序压坯,将一序压坯置于炉体中,以30~40℃/min的升温速率升温至2150~2200℃,并在该温度下保温8~9h后,随炉自然冷却至室温,取出坯体,备用;

[0028] 步骤四、将坯体置于校平模中进行校平后,将坯体置于整形模中进行整形,备用;

[0029] 步骤五、将坯体经表面处理后进行热等静压处理,得到二序坯体,备用;其中,热等静压工艺为:800~1000℃下预烧30min,然后升温升压至1450~1500℃、180~200MPa,保温保压1~3h;

[0030] 步骤六、在1400℃下沿二序坯体的纵向方向进行轧制,当二序坯体的一次变形量为20~60%时,在1200℃下沿二序坯体的横向方向进行轧制,当二序坯体的二次变形量为70%时,将二序坯体在1250℃下保温2h,备用;

[0031] 步骤七、对二序坯体进行机加工,使其外形达到目标外形尺寸,与背板连接,制成钼钽合金靶材。

[0032] 其中,步骤二中的冷等静压模具如图1所示,包括钢模1、铺设在钢模1开口部位的橡胶板2以及平铺在橡胶板2上的压板3,其中,钢模1、橡胶板2和压板3三者之间通过螺栓4连接,且钢模1与螺栓4之间、钢模1与橡胶板2之间均设有密封垫,位于螺栓4内侧的钢模1上端与橡胶板2的连接部位设有半圆形的凹槽5,凹槽5内嵌设有橡胶密封圈,所述的压板3上设有用于向压板3与橡胶板2之间注入冷等静压介质的注入孔6;钢模1上端的内折角为倒圆

角,橡胶板2的厚度为5~10mm,压板3的厚度为10~15mm,注入孔6的孔径为10mm。

[0033] 实施例1

[0034] 大尺寸、细晶钼钽合金溅射靶材的制备方法,包括以下步骤:步骤一、将钼粉和钽粉进行预处理后分别进行筛分,筛分后钽粉的费氏粒度为9.6微米,钼粉的费氏粒度为6微米,将筛分后的钼粉和钽粉按照94:6的质量比球磨混合16h,制得钼钽混合粉料,备用;其中,预处理方法为:将钼粉和钽粉在真空条件下进行退火处理2h,退火温度为1300℃。

[0035] 步骤二、根据所需压坯的目标尺寸,称取形成一个压坯所需的钼钽混合粉料的质量或容积,并制造成型内腔与钼钽混合粉料等体积的冷等静压模具,利用送粉器使钼钽混合粉料自由落入冷等静压模具的成型内腔中,冷等静压工艺条件为:在200MPa下保压5min;经过加工得到一序压坯,备用;

[0036] 步骤三、脱模,取出一序压坯,将一序压坯置于炉体中,以40℃/min的升温速率升温至2165℃,并在该温度下保温8.5h后,随炉自然冷却至室温,取出坯体,备用;

[0037] 步骤四、将坯体置于校平模中进行校平后,将坯体置于整形模中进行整形,备用;

[0038] 步骤五、将坯体经表面处理后进行热等静压处理,得到二序坯体,备用;其中,热等静压工艺为:1000℃下预烧30min,然后升温升压至1450℃、190MPa,保温保压3h;其中,坯体表面处理的工艺为:将钼粉和钽粉分别球磨至100nm,混合后,将混合料用水弥散成粉浆,利用热喷涂将粉浆喷涂到坯体表面,坯体表面的涂层厚度为100微米。

[0039] 步骤六、在1400℃下沿二序坯体的纵向方向进行轧制,当二序坯体的一次变形量为60%时,在1200℃下沿二序坯体的横向方向进行轧制,当二序坯体的二次变形量为70%时,将二序坯体在1250℃下保温2h,备用;

[0040] 步骤七、对二序坯体进行机加工,使其外形达到目标外形尺寸,与背板连接,制成钼钽合金靶材。

[0041] 实施例2

[0042] 大尺寸、细晶钼钽合金溅射靶材的制备方法,包括以下步骤:步骤一、将钼粉和钽粉进行预处理后分别进行筛分,筛分后钽粉的费氏粒度为16微米,钼粉的费氏粒度为10微米,将筛分后的钼粉和钽粉按照90:10的质量比球磨混合20h,制得钼钽混合粉料,备用;其中的预处理方法为:将钼粉和钽粉在真空条件下进行退火处理2h,退火温度为1300℃。

[0043] 步骤二、根据所需压坯的目标尺寸,称取形成一个压坯所需的钼钽混合粉料的质量或容积,并制造成型内腔与钼钽混合粉料等体积的冷等静压模具,利用送粉器使钼钽混合粉料自由落入冷等静压模具的成型内腔中,在成型内腔外壁涂抹甘油或酒精,冷等静压工艺条件为:在170MPa下保压8min;经过加工得到一序压坯,备用;

[0044] 步骤三、脱模,取出一序压坯,将一序压坯置于炉体中,以36℃/min的升温速率升温至2150℃,并在该温度下保温9h后,随炉自然冷却至室温,取出坯体,备用;

[0045] 步骤四、将坯体置于校平模中进行校平后,将坯体置于整形模中进行整形,备用;

[0046] 步骤五、将坯体经表面处理后置于1000℃下预烧30min,然后升温升压至1500℃、200MPa,保温保压3h,得到二序坯体,备用;其中的坯体表面处理的工艺为:将钼粉和钽粉分别球磨至200nm,混合后,将混合料用水弥散成粉浆,利用热喷涂将粉浆喷涂到坯体表面,坯体表面的涂层厚度为200微米。

[0047] 步骤六、在1400℃下沿二序坯体的纵向方向进行轧制,当二序坯体的一次变形量

为20%时,在1200℃下沿二序坯体的横向方向进行轧制,当二序坯体的二次变形量为70%时,将二序坯体在1250℃下保温2h,备用;

[0048] 步骤七、对二序坯体进行机加工,使其外形达到目标外形尺寸,与背板连接,制成钼钽合金靶材。

[0049] 实施例3

[0050] 大尺寸、细晶钼钽合金溅射靶材的制备方法,包括以下步骤:步骤一、将钼粉和钽粉进行预处理后分别进行筛分,筛分后钽粉的费氏粒度为24微米,钼粉的费氏粒度为15微米,将筛分后的钼粉和钽粉按照92:8的质量比球磨混合25h,制得钼钽混合粉料,备用;其中的预处理方法为:将钼粉和钽粉在真空条件下进行退火处理2h,退火温度为1300℃。

[0051] 步骤二、根据所需压坯的目标尺寸,称取形成一个压坯所需的钼钽混合粉料的质量或容积,并制造成型内腔与钼钽混合粉料等体积的冷等静压模具,利用送粉器使钼钽混合粉料自由落入冷等静压模具的成型内腔中,冷等静压工艺条件为:在150MPa下保压10min;经过加工得到一序压坯,备用;

[0052] 步骤三、脱模,取出一序压坯,将一序压坯置于炉体中,以30℃/min的升温速率升温至2200℃,并在该温度下保温8h后,随炉自然冷却至室温,取出坯体,备用;

[0053] 步骤四、将坯体置于校平模中进行校平后,将坯体置于整形模中进行整形,备用;

[0054] 步骤五、将坯体经表面处理后进行热等静压处理,得到二序坯体,备用;其中,热等静压工艺为:800℃下预烧30min,然后升温升压至1470℃、180MPa,保温保压1h;其中的坯体表面处理的工艺为:将钼粉和钽粉分别球磨至160nm,混合后,将混合料用水弥散成粉浆,利用热喷涂将粉浆喷涂到坯体表面,坯体表面的涂层厚度为300微米。

[0055] 步骤六、在1400℃下沿二序坯体的纵向方向进行轧制,当二序坯体的一次变形量为45%时,在1200℃下沿二序坯体的横向方向进行轧制,当二序坯体的二次变形量为70%时,将二序坯体在1250℃下保温2h,备用;

[0056] 步骤七、对二序坯体进行机加工,使其外形达到目标外形尺寸,与背板连接,制成钼钽合金靶材。

[0057] 本发明制备的溅射靶材相对密度较高,在使用过程中,靶材的靶面在溅射过程中不易产生结瘤,并且有效抑制了飞弧现象,降低了成型的薄膜中杂质缺陷出现的几率。且高密度靶材的靶内不会出现大量空洞,进而保证溅射过程中薄膜的纯度和成分均匀性。

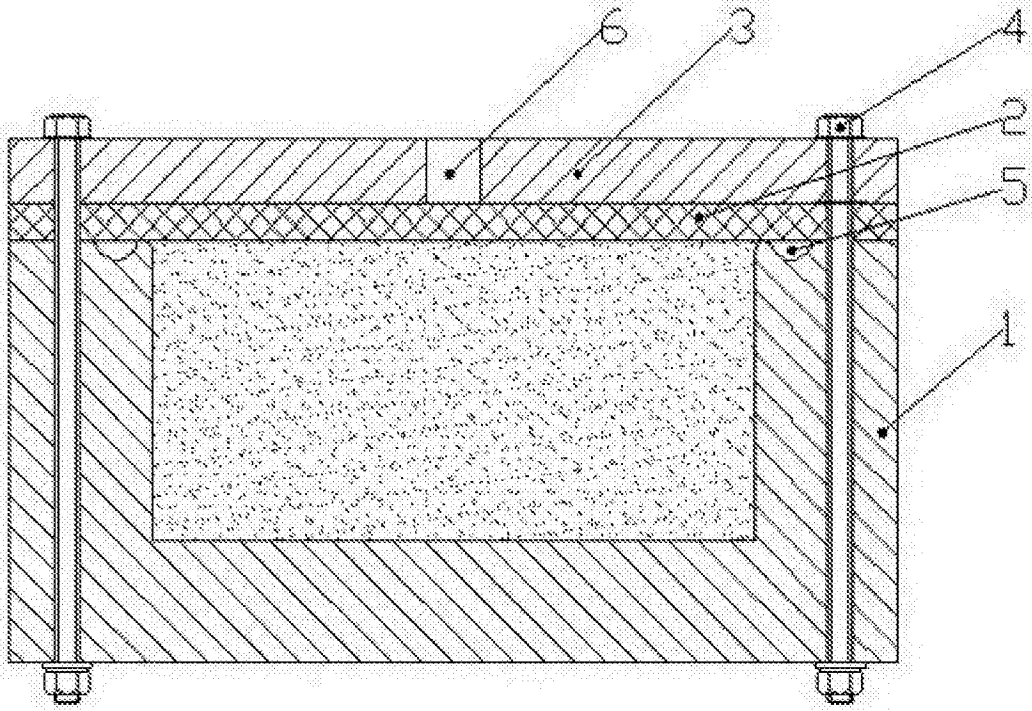


图1