

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：95134557

※ 申請日期：95.9.19

※IPC 分類：C22C 14/34 (2006.01)

C22C 28/00 (2006.01)

C22F 1/16 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

管狀靶 / TUBULAR TARGET

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

攀時歐洲公司 / PLANSEE SE

代表人：(中文/英文)

1. 威爾納 寇佛倫茲 / KOFELLENZ, WERNER

2. 葛爾哈德 萊西特弗利德 / LEICHTFRIED, GERHARD

住居所或營業所地址：(中文/英文)

奧地利路特市 A-6600 米托瓦攀時街 71 號

Metallwerk Plansee-Straße 71, A-6600 Reutte, Austria

國 籍：(中文/英文)

奧地利 / Austria

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 彼得 亞班森 / ABENTHUNG, PETER

2. 葛爾哈德 萊西特弗利德 / LEICHTFRIED, GERHARD

3. 卡爾 修伯 / HUBER, KARL

4. 彼得 波基克 / POLCIK, PETER

5. 哈諾 雷克納 / LACKNER, HARALD

6. 克里斯遜 威瓦欽尼克 / WERATSCHNIG, CHRISTIAN

國 籍：(中文/英文)

1.2.3.5.6. 奧地利 / Austria

4. 德國 / Germany

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項第一款或第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

奧地利、2005.10.14、GM699/2005

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 五、中文發明摘要：

本發明乃關於製造管狀靶的方法，該靶是由 Mo 或 Mo 合金所構成，而每公克的氧含量小於 50 微克、密度大於理論密度的 99%、平均晶粒尺寸小於 100 微米，並且該靶連接於支撐管，而其製造是以擠製來進行。

## 六、英文發明摘要：

The invention relates to a method for producing a tubular target which consists of Mo or an Mo alloy which has an oxygen content of less than 50  $\mu\text{g/g}$ , a density of greater than 99% of the theoretical density and an average grain size of less than 100  $\mu\text{m}$  and which is connected to a supporting tube, the production being performed by extrusion.

**七、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第(無)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

**八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

無

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明乃關於製造管狀靶的方法，該靶包括鈿或鈿合金管以及非磁性材料的支撐管，而鈿或鈿合金管的每公克氧含量小於 50 微克、密度大於理論密度的 99%、橫向於軸向的平均晶粒尺寸小於 100 微米。

### 【先前技術】

靶乃理解為意指陰極原子化系統中要被濺鍍的材料。旋轉式管狀靶是已知的，例如描述於美國專利第 4,422,916 和 4,356,073 號。在濺鍍期間，管狀靶繞著位在管裡的磁控管而旋轉。管狀靶主要用於產生大面積的塗佈。管狀靶的旋轉達到了均勻侵蝕濺鍍材料的效果。管狀靶因而對於靶材的利用率很高，以及具有很長的靶壽命，這在昂貴的塗佈材料(像是使用鈿)的情形下特別重要。所以，平面靶的利用率大約是 15 到 40%，而管狀靶的利用率大約是 75 到 90%。

由於管裡的熱傳更順遂，所以靶在管狀靶內空間所進行的冷卻要比在平面靶的情況更有效率，這就可以有更高的塗佈速率。為了確保即使靶在高利用率下也沒有冷卻水流出來，也為了增加機械負荷能力和便於固定在濺鍍系統中，管狀靶經常是連接於支撐管。在此情況下，支撐管必須是非磁性材料，以便不會與決定侵蝕區域的磁場發生交互作用。

如上所言，每當要塗佈大面積的基材時，使用管狀靶

便是有利的。在以鉬當成靶材的情形中，舉例而言，LCD-TFT 的製造和玻璃塗佈便須要大面積地塗佈鉬。

已有人描述了許多製造方法以製造管狀靶。這些許多方法採取液相的途徑，例如連續的和離心的鑄造。後者乃敘述於德國專利第 19953470 號。鑑於鉬的高熔點以及尋找合適模材所造成的問題，這些製造方法無法用於鉬及其合金。

也可以藉由繞著核心纏繞厚帶並焊接接觸區域來製造管狀靶。然而，焊縫會有粗大很多的微結構和孔洞(此導致不均勻的侵蝕)，因而有不同的層厚。再者，於鉬的情況中，焊接區域非常脆，因此有碎裂的風險。

從美國專利第 4,356,073 號知道另一種管狀靶。在此例中，其製造方法是將濺鍍材料以電漿噴塗的方式沉積在背襯管上。即使使用真空電漿噴塗技術，然而也無法製造具有適當低氣體含量之完全緻密的管狀靶。用於 Cr 和 Sn 的電化學沉積也不適合鉬及其合金。

於歐洲專利第 0500031 號中，乃描述以熱均壓來製造管狀靶。在此情形下，將背襯管訂位在罐中，如此於管和模子之間產生中介空間，而靶材粉末即填充於此。關閉罐子之後，其接受熱均壓的緻密作業。在此情形下，相關於完成之管狀靶的粉末份量乃高得不恰當。

美國專利第 6,878,250 和 6,946,039 號描述使用 ECAP(equal channel angular pressing, 等通道角度加壓)來製造濺鍍靶。在具有比較高  $k_f$  值的鉬合金情形中，此方法

會導致工具高度磨耗。

### 【發明內容】

因此，本發明的目的是提供一種製造管狀靶的方法，其一方面是不昂貴的，另一方面是所製造的產品能於濺鍍過程中均勻的侵蝕、不容易造成局部增加的濺鍍速率、不會導致基材或沉積層的任何汙染。

此目的是以申請專利範圍的獨立項所達成。

為了達成適當精細的晶粒結構、燒結活性和最後的密度，使用顆粒尺寸依據 Fisher 為 0.5 到 10 微米的金屬粉末。為了製造純的 Mo 管狀靶，有利的是使用金屬純度大於 99.9 重量%的 Mo 粉末。如果是由 Mo 合金來製造管狀靶，則使用粉末混合物或預先合金化的粉末，然而顆粒尺寸也類似地位在 0.5 到 10 微米的範圍。粉末乃填入可撓性模子裡，當中已經置入了核心。核心決定了管胚的內徑，而允許在加壓作業和燒結收縮期間變得緊密。慣用的工具鋼是適合做為核心材料。在將可撓性模子填充以金屬粉末並且以防止液體滲入的方式關閉可撓性模子之後，便將其定位於冷均壓的壓力容器裡。緊密化發生於 100 到 500MPa 的壓力。之後，從可撓性模子裡取出緊密生胚，並且移除核心。接下來，緊密生胚在溫度範圍從 1600°C 到 2500°C 的還原氣氛或真空下燒結。低於 1600°C 則達不到適當的緻密程度。高於 2500°C 則開始出現不想要的晶粒粗大現象。所選的燒結溫度乃視粉末顆粒尺寸而定。由顆粒尺寸依據 Fisher 為

0.5 微米之粉末所製造的緊密生胚，可以在燒結溫度低到  $1600^{\circ}\text{C}$  燒結成密度大於理論密度的 95%；而由顆粒尺寸依據 Fisher 為 10 微米之粉末所製造的緊密生胚，則需要大約  $2500^{\circ}\text{C}$  的燒結溫度。如果加壓過程的尺寸正確度不太夠(通常也是如此)，則燒結毛胚可再做機械加工。在此情況下，燒結毛胚的外徑是由擠製機的容器內徑所決定。為了能夠使擠製毛胚毫無問題地定位於擠製機的容器中，燒結毛胚的外徑乃稍微小於容器的內徑。內徑轉而是由心軸的直徑所決定。

為了減少擠製期間鉬的排出漏失，有利的是將末端鋼件機械繫固於鉬管胚的一端。例如可以藉由螺釘或鉚釘連接來進行此機械繫固。在此情形下，管胚之末端鋼件的外徑和內徑對應於鉬管胚的外徑和內徑。

為了擠製，管胚乃加熱至溫度  $T$ ，在此  $\text{DBTT} < T < (T_s - 800^{\circ}\text{C})$ 。DBTT 在此應理解為意指韌脆轉變溫度 (ductile brittle transition temperature)。在較低的溫度下，會逐漸發生碎裂。溫度上限則是鉬合金的熔點 ( $T_s$ ) 減掉  $800^{\circ}\text{C}$ 。此確保在擠製作業期間不會發生不想要的晶粒粗大現象。在此情況下，可以於對流氣體或電加熱爐(例如旋轉窯爐)中進行起始加熱，以允許選擇氣流控制，使得  $\lambda$  值為中性或負的。為了獲得較高的擠製溫度，可以進行感應式再加熱。在起始加熱作業之後，管胚則在玻璃粉末混合物中滾動。之後，管胚定位於擠製機的容器中，而在心軸上加壓經過模具成為個別的内或外徑。

如果擠製管於還原氣氛或真空下、在溫度  $T$  ( $700^{\circ}\text{C} < T < 1600^{\circ}\text{C}$ ) 接受一恢復或再結晶退火過程，這是有利的。如果溫度低於此下限，則減少應力的效果就顯得微不足道。溫度大於  $1600^{\circ}\text{C}$  則會發生晶粒粗大的現象。擠製管乃機械加工於管的外側、末端表面、以及有利的是管的內側。

以此方式製造的鉬管連接至非磁性材料的支撐管。支撐管的外徑大約對應於鉬管的內徑。此外，支撐管延伸超過鉬管的兩端。值得一提的是銅合金、沃斯田鐵相的鋼、鈦或鈦合金乃特別適合支撐管的材料。

適合的連接方法是導致材料接合的方法以及導致形式匹配連接的方法。然而，有一個條件是：鉬管和支撐管之間的接觸面積是理論上可能面積的至少 30%。如果此面積更小，則會嚴重阻礙熱量的移除。同時也要考慮鉬的熱膨脹係數很小。因此，連接的溫度必須選擇是儘可能的低。舉例而言，如果鉬管和支撐管之間的連接是以鍛造法來進行，其中支撐管乃定位於鉬管中並且在心軸上鍛造，則必須選擇約  $500^{\circ}\text{C}$  到  $800^{\circ}\text{C}$  之最低可能的形成溫度。此外，若支撐管的材料具有低的降服強度也是有利的，以便可以減少由於塑性流動所造成的應力。

在依據本發明之進一步的方法中，鉬管胚乃與支撐管胚共同擠製。在此情形下，鉬管的製造乃再次基於平均顆粒尺寸依據 Fisher 為 0.5 到 10 微米的金屬粉末。管胚則再次於使用核心的可撓性模子中對金屬粉末加以冷均壓來製造，以及在  $1600^{\circ}\text{C}$  到  $2500^{\circ}\text{C}$  的範圍燒結。

燒結之後，管胚則做機械加工。在管胚裡面則定位了沃斯田鐵相的鋼的支撐管胚。在管胚的一或二末端件處，藉由機械連接(例如螺釘或鉚釘連接)而接上鋼管末端件。在此情形下，管末端件具有大約等同管胚的內徑和外徑。管末端件的厚度範圍最好是在10到100公厘。支撐管胚則轉而繫固於管末端件。此繫固最好是以焊接連接來進行。

支撐管胚的外徑可以大約對應於鉬管胚的內徑，或者可以選擇使得鉬管胚和支撐管胚之間產生一間隙。鋼粉(最好是沃斯田鐵相的鋼)乃填充於此界定的間隙。以此方式所製造的複合管體再加熱至 $900^{\circ}\text{C}$ 到 $1350^{\circ}\text{C}$ 的形成溫度。只有可於此溫度下適當變形的鉬合金管狀靶能夠以此方式製出。由於鋼的緣故，無法選擇更高的擠製溫度。

以此方式製造的複合管胚在心軸上擠製(共同擠製)，藉此製造出複合管。還可以選擇的是之後再進行退火過程，此退火溫度最好大約是在 $800^{\circ}\text{C}$ 到 $1300^{\circ}\text{C}$ 。

使用填充鋼粉之間隙的效果在於改善共同擠製期間支撐管和鉬管之間的接合。3公厘到20公厘的間隙寬度證明是有利的。

於擠製和共同擠製的情況中，使用玻璃粉末做為潤滑劑則有使管狀靶產生傑出表面的效果，藉此機械加工可以減少至最少的程度。此外，此確保管狀靶沒有孔洞，也沒有晶界碎裂。已經發現：在擠製過程期間40到80%是有利的形成程度範圍。在此情況下，形成程度乃決定如下：(擠製前的起始截面減掉擠製後的截面)/起始截面 $\times 100$ 。

在擠製 / 共同擠製過程之後，把擠製管加以筆直化可以是有利的。這可以在心軸上進行鍛造而為之。

此外，鉬管或複合管管長各處的壁厚度也可以由後續的鍛造過程加以變化。在此情形下，有利的是可以使壁厚度在管末端的區域做得比較厚。管末端的區域也是使用期間有最大侵蝕的區域。

表面品質和尺寸公差是由適當的機械加工所設定。

依據本發明的方法乃確保：鉬合金每公克的氧含量小於 50 微克，最好每公克小於 20 微克；密度大於理論密度的 99%，最好大於理論密度的 99.8%；而橫向於軸向的平均晶粒尺寸小於 100 微米，最好小於 50 微米。平均晶粒尺寸乃橫向於軸向來決定，這是因為在變形之非再結晶的微結構中，晶粒係於軸向上伸展，因此於軸向上精確決定晶粒尺寸就很困難。以所述的兩方法可以製造出金屬純度大於 99.99 重量%的鉬管狀靶。在此情形下，金屬純度應理解成意指沒有氣體(O、H、N)和 C 的鉬管狀靶純度。鎢也並未考慮於此數值中，其對於此應用而言並不重要。

對於依據本發明的管狀靶而言，若要用於 TFT-LCD 製造領域，則包含 0.5 到 30 重量%之 V、Nb、Ta、Cr 和 / 或 W 的鉬合金也特別適合。

### 【實施方式】

底下以範例來更詳細地解釋本發明。

範例：

MoO<sub>3</sub> 粉末於 600°C 和 1000°C 的二階段還原過程中還原，以得到顆粒尺寸 3.9 微米的 Mo 金屬粉末。在關閉於一端之直徑 420 公厘的橡膠管中，直徑 141 公厘的鋼心軸定位於中心。鉬金屬粉末則填充於鋼核心和橡膠壁之間的中介空間。

接下來以橡膠蓋把管的開放端關上。關閉的橡膠管則定位於冷均壓機中，並且以 210MPa 的壓力加以緊密。

緊密生胚的密度為理論密度的 64%。外徑大約 300 公厘。以此方式所製造的緊密生胚在溫度 1900°C 的間接燒結爐中燒結。燒結密度為理論密度的 94.9%。

燒結作業之後，對管胚的各面進行機械加工，使之外徑為 243 公厘、內徑 123 公厘、長度 1060 公厘。擠製是於 2500 噸的間接擠製機中進行。管胚於氣體加熱的旋轉窯爐中加熱到 1100°C 的溫度。在此情況下，設定  $\lambda$  值以使氣氛稍為呈還原性的，藉此避免鉬的氧化。於旋轉窯中起始加熱之後，擠製毛胚則感應加熱至 1250°C 的溫度，並且在鬆填的玻璃粉末中滾動，如此使玻璃粉末附著於管外面各處。

接下來是在心軸上加壓，藉此獲得長度 2700 公厘、外徑 170 公厘、內徑 129 公厘的擠製管。

沃斯田鐵相之鋼製成的支撐管乃定位於擠製管裡，此支撐管的壁厚度為 6 公厘。此組件於溫度 500°C、三鉗鍛造機的心軸上加以筆直，而有輕微的變形，藉此在鉬管和支撐管之間產生接合。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

## 十、申請專利範圍：

1. 一種製造管狀靶的方法，此靶包括鈿或鈿合金管以及非磁性材料的支撐管，而鈿或鈿合金管的每公克氧含量小於 50 微克、密度大於理論密度的 99%、橫向於軸向的平均晶粒尺寸小於 100 微米，其特徵在於此方法包括至少以下製造步驟：

- 由平均顆粒尺寸依據 Fisher 為 0.5 到 10 微米的 Mo 或 Mo 合金來製造金屬粉末；

- 金屬粉末置於使用核心的可撓性模子中，再以壓力  $p$  來冷均壓，以製造呈管胚形式的緊密生胚，其中  $100\text{MPa} < p < 500\text{MPa}$ ；

- 於溫度  $T$ 、還原氣氛或真空下燒結緊密生胚以製造管胚，其中  $1600^\circ\text{C} < T < 2500^\circ\text{C}$ ；

- 加熱管胚至形成溫度  $T$  並且於心軸上擠製，以製造管，其中韌脆轉變溫度 ( $\text{DBTT}$ )  $< T < (\text{熔點} (T_s) - 800^\circ\text{C})$ ；

- 將管接合於支撐管；

- 機械加工。

2. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其特徵在於：燒結管胚受到機械加工。

3. 根據申請專利範圍第 2 項的方法，其特徵在於：與管胚具有大約相同內外徑的鋼管末端件乃繫固於管胚的至少一端。

4. 根據申請專利範圍第 1 到 3 項任一項的方法，

其特徵在於：擠製管於還原氣氛或真空、在  $800^{\circ}\text{C} < T < 1600^{\circ}\text{C}$  的退火溫度  $T$  下加以退火。

5. 根據申請專利範圍第 1 到 3 項任一項的方法，其特徵在於：支撐管由銅合金所構成。

6. 根據申請專利範圍第 1 到 3 項任一項的方法，其特徵在於：支撐管由 Cu-Cr-Zr、沃斯田鐵相的鋼、鈦或鈦合金所構成。

7. 根據申請專利範圍第 1 到 3 項任一項的方法，其特徵在於：支撐管藉由接合過程而連接於鈿或鈿合金管，此導致支撐管有塑性變形。

8. 根據申請專利範圍第 7 項的方法，其特徵在於：支撐管藉由形成過程而連接於鈿或鈿合金管。

9. 一種製造管狀靶的方法，此靶包括鈿或鈿合金管以及非磁性材料的支撐管，而鈿或鈿合金管的每公克氧含量小於 50 微克、密度大於理論密度的 99%、橫向於軸向的平均晶粒尺寸小於 100 微米，其特徵在於此方法包括至少以下製造步驟：

- 由平均顆粒尺寸依據 Fisher 為 0.5 到 10 微米的 Mo 或 Mo 合金來製造金屬粉末；
- 金屬粉末置於使用核心的可撓性模子中，再以壓力  $p$  來冷均壓，以製造呈管胚形式的緊密生胚，其中  $100\text{MPa} < p < 500\text{MPa}$ ；
- 於溫度  $T$ 、還原氣氛或真空下燒結緊密生胚以製造管胚，其中  $1600^{\circ}\text{C} < T < 2500^{\circ}\text{C}$ ；

- 加工管胚而接合至少一鋼管末端件，藉此將位於管胚裡的沃斯田鐵相之鋼胚的支撐管加以固定；
- 加熱至形成溫度  $T$  並且於心軸上共同擠製，以製造複合管，其中  $900 < T < 1350^{\circ}\text{C}$ ；
- 機械加工。

10. 根據申請專利範圍第 9 項的方法，其特徵在於：複合管於還原氣氛或真空、在  $800^{\circ}\text{C} < T < 1300^{\circ}\text{C}$  的退火溫度  $T$  下加以退火。

11. 根據申請專利範圍第 9 或 10 項的方法，其特徵在於：管胚和支撐管胚之間存在 0.2 到 1 公厘的間隙。

12. 根據申請專利範圍第 9 或 10 項的方法，其特徵在於：管胚和支撐管胚之間存在 3 到 20 公厘的間隙，其填充以鋼粉。

13. 根據申請專利範圍第 1 到 3、9、10 項任一項的方法，其特徵在於：使用玻璃粉末以於擠製期間加以潤滑。

14. 根據申請專利範圍第 1 到 3、9、10 項任一項的方法，其特徵在於：擠製期間的形成程度為 40 到 80%。

15. 根據申請專利範圍第 1 到 3、9、10 項任一項的方法，其特徵在於：擠製管或複合管藉由鍛造法而在心軸上加以筆直。

16. 根據申請專利範圍第 1 到 3、9、10 項任一項的方法，其特徵在於：擠製管或複合管藉由鍛造法而在心

軸上變形，使得管壁厚度在管長各處有所不同。

17. 根據申請專利範圍第 16 項的方法，其特徵在於：擠製管或複合管的變形方式使得管在朝向管末端處具有較大的壁厚度。

18. 根據申請專利範圍第 1 到 3、9、10 項任一項的方法，其特徵在於：鉬管由純鉬所構成，其排除鎢的金屬純度大於 99.99 重量%。

19. 根據申請專利範圍第 1 到 3、9、10 項任一項的方法，其特徵在於：鉬管由鉬合金所構成，其包含 0.5 到 30 重量%的 V、Nb、Ta、Cr 和 / 或 W。

20. 根據申請專利範圍第 1 到 3、9、10 項任一項的方法，其特徵在於：管狀靶乃用於製造 LCD-TFT 平面螢幕。

21. 根據申請專利範圍第 1 到 3、9、10 項任一項的方法，其特徵在於：管狀靶乃用於玻璃塗佈。

## 十一、圖式：

無