



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105648407 B

(45)授权公告日 2018.07.31

(21)申请号 201610054493.6

G22C 27/04(2006.01)

(22)申请日 2016.01.27

B22F 3/10(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105648407 A

(56)对比文件

CN 104525948 A, 2015.04.22,

CN 102041402 A, 2011.05.04,

(43)申请公布日 2016.06.08

CN 102337418 A, 2012.02.01,

(73)专利权人 郑州大学

CN 104561915 A, 2015.04.29,

地址 450001 河南省郑州市高新区科学大道100号

US 4004174 A, 1977.01.18,

JP 昭55-158244 A, 1980.12.09,

(72)发明人 吴小超 李庆奎 吴勇本 郑远勋
罗宁 王武

审查员 张擎

(74)专利代理机构 郑州联科专利事务所(普通合伙) 41104

代理人 时立新

(51) Int. Cl.

G23C 14/34(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种高致密度钼铌合金靶材及其制备工艺

(57)摘要

本发明公开了一种高致密度钼铌合金靶材及其制备工艺,首先按重量百分比计量称取以下组分:铌粉5%~15%,氢化锆0.1%~0.8%,余量为钼粉,研磨、混匀后采用冷等静压压制成型,再进行真空烧结,或者在氢气气氛中预烧结后再进行真空烧结,最后机加工,即得。本发明利用氢化锆的活化作用,采用普通的粉末冶金工艺直接制备高致密度的钼铌合金溅射靶材,工艺简单,成本低;同时避免了气孔造成的微粒飞溅,保证了镀膜质量;克服了熔炼铸造工艺组织粗大、成分不均,热压、热等静压工艺的渗碳、成本高,锻造或轧制加工流程长、成品率低的缺点。

1. 一种高致密度钼铌合金靶材,其特征在于,由按重量百分比计量的以下组分组成:铌粉5%~15%,氢化锆0.1%~0.8%,余量为钼粉;

所述高致密度钼铌合金靶材的制备工艺,包括以下步骤:

(1) 将按重量百分比称量的各组分研磨、混匀,得到混合粉末;

(2) 将步骤(1)所得的混合粉末压制成型,得到压制坯;其中,压制压力为150~300兆帕;

(3) 将步骤(2)所得的压制坯直接进行真空烧结,或者在氢气气氛中预烧结后再进行真空烧结,得到烧结坯;其中,真空烧结的保温温度为1900~2150℃,保温时间为2~8小时,保温结束后随炉冷却至120℃以下,再出炉冷却至室温;

(4) 将步骤(3)所得的烧结坯进行机加工,即得。

2. 根据权利要求1所述高致密度钼铌合金靶材,其特征在于:步骤(3)中所述预烧结的升温速度不大于10℃/分钟。

3. 根据权利要求1所述高致密度钼铌合金靶材,其特征在于:步骤(3)中所述真空烧结的升温速度不大于10℃/分钟,升温过程中真空度保持在 1×10^{-2} Pa以下。

一种高致密度钼铌合金靶材及其制备工艺

技术领域

[0001] 本发明属于稀有金属技术领域,具体涉及一种添加氢化锆的高致密度钼铌合金靶材及其制备工艺。

背景技术

[0002] 溅射是利用离子源产生的离子,在真空中加速聚集成高速离子流轰击固体表面,使固体表面的原子离开靶材并沉积在基材表面,从而形成纳米(或微米)薄膜,被轰击的固体称为溅射靶材。溅射镀膜是集成电路、平板显示器(包括液晶显示器和触摸屏等)、薄膜太阳能电池和发光二极管(LED)等领域制备功能薄膜的基本手段,溅射靶材就成为了这些领域不可缺少的基础材料。

[0003] 随着对电子产品综合性能和使用环境要求的不断提高,对溅射靶材的性能也提出了越来越高的要求。虽然钼已成为较为理想的平面显示器、薄膜太阳能电池的电极和配线材料以及半导体的阻挡层材料,但在应用中,发现钼在耐腐蚀性(变色)和密着性(膜的剥离)方面仍存在问题。研究和实践表明,在钼溅射靶材中加入铌等合金元素,可使溅射后溅射薄膜的比阻抗、应力、耐腐蚀性等各种性能达到均衡,愈来愈受到青睐。目前,钼铌合金溅射靶材已在触摸屏(手机、公共领域显示器等)、液晶显示器等功能薄膜制备中开始应用,显示了显著的优点和广阔的应用前景。

[0004] 通常,钼铌合金溅射靶材所采用的制备工艺包括:

[0005] 1)熔炼铸造工艺

[0006] 将一定配比的钼、铌原料熔炼,再将合金熔液浇注于模具中,得到铸锭,再经热处理、锻造、挤压和轧制等制成靶材。此工艺存在的问题是:铸锭难免存在铸造缺陷,如缩孔、缩松、夹杂、偏析等,且铸锭晶粒粗大,造成镀膜效率降低和薄膜质量下降,如果进一步加工,成品率低、成本高;由于钼、铌皆属高熔点金属,通常需采用真空电弧熔炼或真空电子束熔炼,设备条件要求高,成本高;很难获得成分均匀的钼铌合金靶材,即使采用二次重熔等工艺,成分均匀性也很难达到要求,造成膜层成分均匀性降低。

[0007] 2)粉末冶金工艺

[0008] 对于钼铌合金靶材的制备,常用的粉末冶金工艺包括:①将一定量的钼粉和铌粉混合后,经压制成形、真空烧结得到钼铌合金靶材。由于铌与氧的结合力较强,且在烧结过程中钼粉中的氧杂质也被铌所吸收,造成来自钼粉和铌粉中的氧杂质挥发困难,阻止烧结致密化,因此此种工艺得到的靶材相对密度仅有80~89%,气孔率大,在溅射过程中产生微粒飞溅,进而显著降低溅射镀膜的质量。②将一定量的钼粉和铌粉混合,经压制成形后进行真空热压或热等静压获得钼铌合金靶材。此种工艺得到的靶材相对密度可以达到90~97%,但由于使用石墨模具而引起渗碳、所用设备复杂、昂贵。③将一定量的钼粉和铌粉混合,经压制成形后烧结,再经热等静压获得钼铌合金靶材。此种工艺得到的靶材相对密度可达到98%以上,但流程长、操作复杂、成本高。④采用“工艺①”制得烧结坯后,再经锻造或轧制加工,得到高密度的靶材。但由于烧结坯密度低等问题,加工成品率低,而且工艺复杂,制备成本

高。

[0009] 显然,粉末冶金工艺具有容易获得均匀细晶结构、节约原材料、生产效率高等优点,若能通过技术措施,采用“工艺①”的常规粉末冶金工艺直接制备高致密度的钼铌合金靶材,具有重要的意义。

发明内容

[0010] 基于现有技术的不足,本发明提供了一种高致密度钼铌合金靶材及其制备工艺,通过在钼铌合金压制坯中添加适量的氢化锆,以达到采用简单、低成本的制备工艺获得高致密度钼铌合金靶材的目的。

[0011] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案为:

[0012] 一种高致密度钼铌合金靶材,由按重量百分比计量的以下组分组成:铌粉5%~15%,氢化锆0.1%~0.8%,余量为钼粉。

[0013] 上述高致密度钼铌合金靶材的制备工艺,包括以下步骤:

[0014] (1)将按重量百分比称量的各组分研磨、混匀,得到混合粉末;

[0015] (2)将步骤(1)所得的混合粉末压制成型,得到压制坯;其中,压制压力为150~300兆帕;

[0016] (3)将步骤(2)所得的压制坯直接进行真空烧结,或者在氢气气氛中预烧结后再进行真空烧结,得到烧结坯;其中,真空烧结的保温温度为1900~2150℃,保温时间为2~8小时,保温结束后随炉冷却至120℃以下,再出炉冷却至室温;

[0017] (4)将步骤(3)所得的烧结坯进行机加工,即得。

[0018] 优选地,步骤(3)中所述预烧结的升温速度不大于10℃/分钟。

[0019] 优选地,步骤(3)中所述真空烧结的升温速度不大于10℃/分钟,升温过程中真空度保持在 1×10^{-2} Pa以下。

[0020] 其中,钼粉、铌粉及氢化锆(ZrH_2)均为普通市售产品,钼粉的费氏粒度为2.4~4.5 μ m,钼粉的碳含量为100 ppm以下,铌粉的费氏粒度为5~20微米(μ m),铌粉的碳含量为6000 ppm以下,钼粉及铌粉的氧含量均为2500ppm以下; ZrH_2 的纯度为工业纯以上,费氏粒度1~10 μ m。

[0021] 本发明的有益效果为:利用 ZrH_2 的活化作用,采用粉末冶金工艺直接制备高致密度的钼铌合金溅射靶材,工艺简单,成本低;同时,避免了气孔造成的微粒飞溅,保证了镀膜质量;克服了熔炼铸造工艺组织粗大、成分不均,热压、热等静压工艺的渗碳、成本高,锻造或轧制加工流程长、成品率低的缺点。所制得的高致密度钼铌合金靶材可应用于触摸屏薄膜电极层等功能薄膜制备。

具体实施方式

[0022] 以下通过优选实施例对本发明进一步详细说明,但本发明的保护范围并不局限于此。

[0023] 实施例1

[0024] 一种高致密度钼铌合金靶材,由按重量百分比计量的以下组分组成:铌粉9.97%,氢化锆0.3%,余量为钼粉。

[0025] 其中,钼粉、铌粉及氢化锆 (ZrH_2) 均为普通市售产品,钼粉选用登封市钨钼材料厂牌号为FMo-1的产品,钼粉的费氏粒度分别为 $2.6\mu m$,钼粉的碳含量为30ppm,钼粉的氧含量为800ppm;铌粉选用株洲硬质合金集团有限公司牌号为FNb-1的产品,铌粉的费氏粒度分别为 $8\mu m$,铌粉的碳含量为130ppm,铌粉的氧含量为1500ppm; ZrH_2 选自上海水田材料科技有限公司的产品,化学纯,费氏粒度 $2\mu m$ 。

[0026] 上述高致密度钼铌合金靶材的制备工艺,包括以下步骤:

[0027] (1) 将按重量百分比的各组分加入球磨机中,研磨48小时、混合均匀,得到混合粉末;

[0028] (2) 将步骤(1)所得的混合粉末采用冷等静压压制成型,得到压制坯;其中,压制压力为150兆帕;

[0029] (3) 将步骤(2)所得的压制坯在真空炉中烧结,控制升温速度不大于 $6^\circ C/min$,并使升温过程中真空度不大于 $8 \times 10^{-3} Pa$,升温至 $1950^\circ C$ 进行保温,保温阶段真空度为 $1 \times 10^{-3} Pa$ 以下,保温4小时后随炉冷却,冷却过程中真空度为 $1 \times 10^{-3} Pa$ 以下,冷却至 $80^\circ C$ 出炉,得到烧结坯;

[0030] (4) 将步骤(3)所得的烧结坯进行机加工,即得。

[0031] 作为比较,采用与实施例1中上述相同的钼粉、铌粉及制备工艺来制备钼铌合金靶材;其中,钼粉与铌粉的质量比为9:1,不添加 ZrH_2 。

[0032] 采用排水法分别测定上述钼铌合金靶材的密度,测试并计算得到钼铌合金靶材的密度及相对密度(实际密度/理论密度),如表1所示。

[0033] 实施例2

[0034] 一种高致密度钼铌合金靶材,由按重量百分比计量的以下组分组成:铌粉9.96%,氢化锆0.4%,余量为钼粉。

[0035] 其中,钼粉、铌粉及氢化锆 (ZrH_2) 均为普通市售产品,钼粉选用洛阳永卓钨钼材料有限公司牌号为FMo-1的产品,钼粉的费氏粒度分别为 $3.2\mu m$,钼粉的碳含量为50ppm,钼粉的氧含量为1200ppm;铌粉选自东方钽业股份有限公司牌号为FNb-1的产品,铌粉的费氏粒度分别为 $10\mu m$,铌粉的碳含量为500ppm,铌粉的氧含量为2000ppm; ZrH_2 选自锦州昊天钛粉加工有限公司的产品,化学纯,费氏粒度 $3.0\mu m$ 。

[0036] 上述高致密度钼铌合金靶材的制备工艺,包括以下步骤:

[0037] (1) 将按重量百分比的各组分加入球磨机中,研磨40小时、混合均匀,得到混合粉末;

[0038] (2) 将步骤(1)所得的混合粉末采用冷等静压压制成型,得到压制坯;其中,压制压力为180兆帕;

[0039] (3) 将步骤(2)所得的压制坯在真空炉中烧结,控制升温速度不大于 $6^\circ C/min$,并使升温过程中真空度不大于 $8 \times 10^{-3} Pa$,升温至 $2000^\circ C$ 进行保温,保温阶段真空度为 $1 \times 10^{-3} Pa$ 以下,保温5小时后随炉冷却,冷却过程中真空度为 $1 \times 10^{-3} Pa$ 以下,冷却至 $80^\circ C$ 出炉,得到烧结坯;

[0040] (4) 将步骤(3)所得的烧结坯进行机加工,即得。

[0041] 作为比较,采用与实施例2中上述相同的钼粉、铌粉及制备工艺来制备钼铌合金靶材;其中,钼粉与铌粉的质量比为9:1,不添加 ZrH_2 。

[0042] 采用排水法分别测定上述钼铌合金靶材的密度,测试并计算得到钼铌合金靶材的密度及相对密度,如表1所示。

[0043] 实施例3

[0044] 一种高致密度钼铌合金靶材,由按重量百分比计量的以下组分组成:铌粉5.982%,氢化锆0.3%,余量为钼粉。

[0045] 其中,钼粉、铌粉及氢化锆(ZrH_2)均为普通市售产品,钼粉选用登封市钨钼材料厂牌号为FMo-1的产品,钼粉的费氏粒度分别为 $2.6\mu m$,钼粉的碳含量为30ppm,钼粉的氧含量为800ppm;铌粉选用株洲硬质合金集团有限公司牌号为FNb-1,铌粉的费氏粒度分别为 $8\mu m$,铌粉的碳含量为130ppm,铌粉的氧含量为1500ppm; ZrH_2 选用上海水田材料科技有限公司的产品,化学纯,费氏粒度 $2\mu m$ 。

[0046] 上述高致密度钼铌合金靶材的制备工艺,包括以下步骤:

[0047] (1)将按重量百分比的各组分加入V型混料机中,混合46小时,得到混合粉末;

[0048] (2)将步骤(1)所得的混合粉末采用冷等静压压制成型,得到压制坯;其中,压制压力为150兆帕;

[0049] (3)将步骤(2)所得的压制坯在真空炉中烧结,控制升温速度不大于 $4^\circ C/min$,并使升温过程中真空度不大于 $5 \times 10^{-3} Pa$,升温至 $1900^\circ C$ 进行保温,保温阶段真空度为 $1 \times 10^{-3} Pa$ 以下,保温5小时后随炉冷却,冷却过程中真空度为 $1 \times 10^{-3} Pa$ 以下,冷却至 $80^\circ C$ 出炉,得到烧结坯;

[0050] (4)将步骤(3)所得的烧结坯进行机加工,即得。

[0051] 作为比较,采用与实施例3中上述相同的钼粉、铌粉及制备工艺来制备钼铌合金靶材;其中,钼粉与铌粉的质量比为47:3,不添加 ZrH_2 。

[0052] 采用排水法分别测定上述钼铌合金靶材的密度,测试并计算得到钼铌合金靶材的密度及相对密度,如表1所示。

[0053] 实施例4

[0054] 一种高致密度钼铌合金靶材,由按重量百分比计量的以下组分组成:铌粉5.964%,氢化锆0.6%,余量为钼粉。

[0055] 其中,钼粉、铌粉及氢化锆(ZrH_2)均为普通市售产品,钼粉选用登封市钨钼材料厂牌号为FMo-2的产品,钼粉的费氏粒度分别为 $4.2\mu m$,钼粉的碳含量为36ppm,钼粉的氧含量为1800ppm;铌粉选用株洲硬质合金集团有限公司牌号为FNb-1的产品,铌粉的费氏粒度分别为 $15\mu m$,铌粉的碳含量为220ppm,铌粉的氧含量为530ppm; ZrH_2 选用锦州昊天钛粉加工有限公司的产品, ZrH_2 为工业纯,费氏粒度 $5\mu m$ 。

[0056] 上述高致密度钼铌合金靶材的制备工艺,包括以下步骤:

[0057] (1)将按重量百分比的各组分加入V型混料机中,混合12小时,得到混合粉末;

[0058] (2)将步骤(1)所得的混合粉末采用冷等静压压制成型,得到压制坯;其中,压制压力为200兆帕;

[0059] (3)将步骤(2)所得的压制坯在真空炉中烧结,控制升温速度不大于 $4^\circ C/min$,并使升温过程中真空度不大于 $5 \times 10^{-3} Pa$,升温至 $2100^\circ C$ 进行保温,保温阶段真空度为 $1 \times 10^{-3} Pa$ 以下,保温6小时后随炉冷却,冷却过程中真空度为 $1 \times 10^{-3} Pa$ 以下,冷却至 $80^\circ C$ 出炉,得到烧结坯;

[0060] (4)将步骤(3)所得的烧结坯进行机加工,即得。

[0061] 作为比较,采用与实施例3中上述相同的钼粉、铌粉及制备工艺来制备钼铌合金靶材;其中,钼粉与铌粉的质量比为47:3,不添加 ZrH_2 。

[0062] 采用排水法分别测定上述钼铌合金靶材的密度,测试并计算得到钼铌合金靶材的密度及相对密度,如表1所示。

[0063] 实施例5

[0064] 一种高致密度钼铌合金靶材,由按重量百分比计量的以下组分组成:铌粉9.96%,氢化锆0.4%,余量为钼粉。

[0065] 其中,钼粉、铌粉及氢化锆(ZrH_2)均为普通市售产品,钼粉选用洛阳永卓钨钼材料有限公司牌号为FMo-1的产品,钼粉的费氏粒度分别为 $3.2\mu m$,钼粉的碳含量为50ppm,钼粉的氧含量为1200ppm;铌粉选用东方钽业股份有限公司牌号为FNb-1的产品,铌粉的费氏粒度分别为 $10\mu m$,铌粉的碳含量为500ppm,铌粉的氧含量为2000ppm; ZrH_2 选用锦州昊天钛粉加工有限公司的产品,化学纯,费氏粒度 $3.0\mu m$ 。

[0066] 上述高致密度钼铌合金靶材的制备工艺,包括以下步骤:

[0067] (1)将按重量百分比的各组分加入球磨机中,研磨40小时、混合均匀,得到混合粉末;

[0068] (2)将步骤(1)所得的混合粉末采用冷等静压压制成型,得到压制坯;其中,压制压力为180兆帕;

[0069] (3)将步骤(2)所得的压制坯在中频炉中氢气气氛下预烧结,控制升温速度不大于 $3^\circ C/min$,在 $1000^\circ C$ 保温2小时,冷却至 $100^\circ C$ 出炉。然后在真空炉中烧结,控制升温速度不大于 $5^\circ C/min$,并使升温过程中真空度不大于 $6 \times 10^{-3} Pa$,升温至 $2000^\circ C$ 进行保温,保温阶段真空度为 $1 \times 10^{-3} Pa$ 以下,保温5小时后随炉冷却,冷却过程中真空度为 $1 \times 10^{-3} Pa$ 以下,冷却至 $80^\circ C$ 出炉,得到烧结坯;

[0070] (4)将步骤(3)所得的烧结坯进行机加工,即得。

[0071] 作为比较,采用与实施例2中上述相同的钼粉、铌粉及制备工艺来制备钼铌合金靶材;其中,钼粉与铌粉的质量比为9:1,不添加 ZrH_2 。

[0072] 采用排水法分别测定上述钼铌合金靶材的密度,测试并计算得到钼铌合金靶材的密度及相对密度,如表1所示。

[0073] 表1 各实施例中钼铌合金靶材的密度和相对密度

[0074]

编号		密度 (g/cm ³)	相对密度 %
实施例 1	本发明	9.89	98.7
	对比例	8.76	87.4
实施例 2	本发明	9.84	98.2
	对比例	8.61	85.9
实施例 3	本发明	9.92	99.0
	对比例	8.82	88.0
实施例 4	本发明	9.90	98.8
	对比例	8.79	87.7
实施例 5	本发明	9.85	98.3
	对比例	8.64	86.2

[0075] 从上表可以看出,采用本发明所述的制备工艺,添加有ZrH₂钼铌合金靶材的相对密度较未添加ZrH₂钼铌合金靶材显著提高,本发明制得的钼铌合金靶材相对密度可以提高至98%以上,在工艺简单、低成本制备的同时,显著降低了气孔率,从而制得高致密度钼铌合金靶材,有利于获得高质量的溅射膜层。