

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 327 157
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89200156.1

(51) Int. Cl.4: **H01H 1/02**

(22) Anmeldetag: 25.01.89

(30) Priorität: 01.02.88 DE 3802869

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.08.89 Patentblatt 89/32(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB LI NL(71) Anmelder: **Philips Patentverwaltung GmbH**
Wendenstrasse 35 Postfach 10 51 49
D-2000 Hamburg 1(DE)

(84) DE

Anmelder: **N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken**
Groenewoudseweg 1
NL-5621 BA Eindhoven(NL)

(84) CH FR GB LI NL AT

(72) Erfinder: **Dimigen, Heinz, Dr.rer.nat.**
Olshausenstrasse 5
D-2000 Hamburg 52(DE)
Erfinder: **Hübsch, Hubertus**
Lentersweg 61
D-2000 Hamburg 63(DE)
Erfinder: **Kobs, Klaus, Dipl.-Ing.**
In de Simp 5
D-2080 Pinneberg(DE)(74) Vertreter: **Nehmzow-David, Fritzi-Maria et al**
Philips Patentverwaltung GmbH
Wendenstrasse 35 Postfach 10 51 49
D-2000 Hamburg 1(DE)(54) **Kontaktwerkstoff und Verfahren zu dessen Herstellung.**

(57) Kontaktwerkstoff in Form einer Schicht aus Chalkogeniden von Übergangsmetallen der Gruppen IVa bis VIa des Periodischen Systems der Elemente (PSE) auf einem Substrat, wobei die Struktur der Schicht durch Teilchenbeschuss modifiziert ist, sowie Verfahren zur Herstellung eines solchen Kontaktwerkstoffes.

EP 0 327 157 A2

Kontaktwerkstoff und Verfahren zu dessen Herstellung

Die Erfindung betrifft einen Kontaktwerkstoff in Form einer Schicht aus Chalkogeniden von Übergangsmetallen der Gruppen IVa bis VIa des Periodischen Systems der Elemente (PSE) auf einem Substrat sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Die spezifischen Einsatzbedingungen elektrischer Kontakte und die daraus resultierenden Werkstoffanforderungen haben zur Folge, daß für die meisten Kontaktsysteme vorzugsweise Kontaktwerkstoffe auf Edelmetallbasis eingesetzt werden. Der technische Fortschritt, insbesondere in der Elektronik und Elektrotechnik, erfordert nun eine Bereitstellung von Edelmetallen in ständig steigenden Mengen, der nur ein begrenztes und stark rückläufiges Aufkommen an Edelmetallen auf dem Weltmarkt gegenübersteht. Der Einsatz und die Weiterentwicklung von Kontaktwerkstoffen sind deshalb vor allem bestimmt von der Notwendigkeit zur Substitution von Edelmetallen, was durch Herabsetzung des Legierungsanteils, durch geometrische Minimierung des Kontaktvolumens und durch Entwicklung neuer Kontaktwerkstoffe, die ohne Edelmetalle auskommen, erreicht werden kann. Aus diesem Grund werden heute z.B. Kontaktwerkstoffe auf Basis hochschmelzender Metalle wie Wolfram, Molybdän und Rhenium eingesetzt, die sich neben ihren hohen Schmelzpunkten durch hohe Härte und Festigkeit auszeichnen, was eine hohe Verschleiß- und Abbrandfestigkeit der aus ihnen hergestellten Kontakte zur Folge hat. Mit dem Einsatz von reinen hochschmelzenden Metallen als Kontaktwerkstoff sind jedoch gewisse Probleme verbunden.

Reine Wolframkontakte sind im Hinblick auf ihre Strombelastbarkeit infolge der geringen elektrischen Wärmeleitfähigkeit nur begrenzt einsetzbar, außerdem ist Wolfram gegenüber Sauerstoff oberhalb einer Temperatur von 400 °C unbeständig und es bilden sich beim Schalten an Luft oxidische Fremdschichten, die zu einem Fremdschichtwiderstand und damit zu einer Erhöhung des Kontaktwiderstandes führen. Für eine sichere Kontaktgabe sind deshalb Kontaktkräfte von wenigstens 1 N erforderlich, oder es ist eine reibende Betätigung der Kontakte vorzusehen. Die Herstellung des Ausgangshalbzeugs für Wolframkontakte erfolgt pulvermetallurgisch durch Pressen und Sintern von Pulver, aufgrund der geringen Duktilität und der hohen Festigkeit ist die mechanische Bearbeitung von Wolfram jedoch schwierig. Molybdän erreicht, bedingt durch seine physikalischen Eigenschaften, nicht die herausragenden Kontakteigenschaften von Wolfram. Es wird als billigeres Metall jedoch für solche Fälle bevorzugt, die den Einsatz von Wolfram nicht unbedingt erforderlich machen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Kontaktwerkstoffe auf Basis von Übergangsmetallen der Gruppen IVa bis VIa des PSE bereitzustellen, aus denen auf wirtschaftliche Weise Dünn- und Dickschichtkontakte beliebiger Konfiguration herstellbar sind, die die oben genannten Nachteile nicht aufweisen und die den besonderen Vorzug haben, daß sie sehr niedrige Gleitreibungskoeffizienten aufweisen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Struktur der Schicht durch Teilchenbeschuß modifiziert ist.

Nach vorteilhaften Weiterbildungen des Kontaktwerkstoffes gemäß der Erfindung sind die Chalkogenide, vorzugsweise der Übergangsmetalle Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und/oder Wolfram, aus den Chalkogenen Schwefel, Selen und/oder Tellur gebildet, wobei vorteilhafterweise in die Chalkogenid-Schicht Ionen einer Implantationsenergie im Bereich von 0,5 keV bis 400 keV und einer Dosis im Bereich von 10^{15} bis $n \times 10^{18}/\text{cm}^2$ implantiert sind. Nach weiteren vorteilhaften Ausgestaltungen des Kontaktwerkstoffes gemäß der Erfindung sind Inertgasionen, vorzugsweise Stickstoffionen, oder Edelgasionen, vorzugsweise Argonionen, in die Chalkogenid-Schicht implantiert.

Ein Verfahren zur Herstellung eines Kontaktwerkstoffes in Form einer durch Chemical oder Physical Vapour Deposition auf einem Substrat abgeschiedenen Schicht aus Chalkogeniden von Übergangsmetallen der Gruppen IVa bis VIa des Periodischen Systems der Elemente (PSE) ist dadurch gekennzeichnet, daß die Struktur der Schicht durch Teilchenbeschuß modifiziert wird.

Schichten aus Chalkogeniden von Übergangsmetallen besitzen sehr niedrige Gleitreibungskoeffizienten, weisen jedoch einen relativ hohen Kontaktwiderstand R_K auf, so daß sie als Kontaktwerkstoff nicht gut geeignet sind. Überraschenderweise wurde jedoch gefunden, daß die Werte für den Kontaktwiderstand R_K um bis zu drei Größenordnungen verringert werden können, wenn die Struktur der Chalkogenid-Schichten während oder nach Aufbringen auf ein Substrat modifiziert wird, was vorteilhafterweise durch einen Teilchenbeschuß, vorzugsweise durch Ionenimplantation, erreicht werden kann.

Dieser Effekt beruht nicht auf einer Dotierung des Schichtmaterials mit Fremdionen, wie es z.B. aus der Halbleitertechnologie bekannt ist. Die Verringerung des Kontaktwiderstandes der erfindungsgemäßen Schichten ergibt sich auch bei Beschuß mit Ionen von Elementen, die gemeinhin nicht zu Dotierungszwecken eingesetzt werden, z.B. Edelgas- oder Inertgasionen. Es kann angenommen werden, daß die Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit oder die Herabsetzung des Kontaktwiderstandes von Chalkogenid-

Schichten eine Folge von Strukturveränderungen der Schichten nach einem Teilchenbeschuß ist. Nach einem Beschuß mit z.B. hochenergetischen Ionen zeigte sich bei Untersuchungen an im Rahmen der vorliegenden Erfindung hergestellten Schichten eine Erhöhung der Dichte der Schichten um bis zu 40 %.

Nach einer vorteilhaften Weiterbildung des Verfahrens gemäß der Erfindung wird der Teilchenbeschuß während des Aufbringens der Schicht durchgeführt. Für diesen Fall ergibt sich der Vorteil, daß auch Schichten größerer Dicke, vorzugsweise einer Schichtdicke im Bereich von 0,1 bis 10 μm , in ihrer Struktur modifiziert werden können, wozu vorteilhafterweise niederenergetische Ionen einer Implantationsenergie im Bereich von 0,5 keV bis 100 keV und einer Dosis im Bereich von 10^{15} bis $n \times 10^{18}/\text{cm}^2$, vorzugsweise einer Dosis im Bereich von 3×10^{15} bis $10^{16}/\text{cm}^2$, eingesetzt werden.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens gemäß der Erfindung wird der Teilchenbeschuß nach Aufbringen der Schicht durchgeführt. Dieses Verfahren ist besonders geeignet, wenn Schichten geringerer Dicke, vorzugsweise im Bereich von einer Monolage bis 2 μm , in ihrer Struktur modifiziert werden sollen.

Vorteilhafterweise erfolgt dies mittels Implantation von höherenergetischen Ionen einer Implantationsenergie im Bereich von 50 keV bis 400 keV und einer Dosis im Bereich von 10^{15} bis $n \times 10^{18}/\text{cm}^2$, vorzugsweise einer Dosis im Bereich von 3×10^{15} bis $10^{16}/\text{cm}^2$.

Nach vorteilhaften Weiterbildungen der Erfindung werden Inertgasionen, vorzugsweise Stickstoffionen, oder Edelgasionen, vorzugsweise Argonionen, in die Chalkogenid-Schicht implantiert.

Nach weiteren vorteilhaften Ausgestaltungen des Verfahrens gemäß der Erfindung wird die Chalkogenid-Schicht durch Kathodenzerstäubung hergestellt, wobei der Abscheidungsprozess vorteilhafterweise Magnetfeld-unterstützt, also unter Einsatz eines Magnetrons, durchgeführt werden kann. Die Chalkogenid-Schichten können jedoch auch mittels anderer Verfahren, die zum Abscheiden von dünnen oder dicken Schichten bekannt sind, abgeschieden werden. Zu denken ist hier insbesondere an eine Abscheidung mittels Chemical Vapour Deposition, wie Plasma-unterstützte Abscheidung aus der Gasphase, an reaktive Kathodenzerstäubung, an Plasma-unterstützte Abscheidung aus der Gasphase, an Aufdampfverfahren, an Ionenplattierungsverfahren mit einer hohen Vorspannung am Substrat oder an eine Ionisierung des abzuscheidenden Schichtmaterials im Lichtbogen, gegebenenfalls in einer reaktiven Gasphase aus z.B. Schwefelwasserstoffgas oder Schwefel in der Gasphase.

Die mit der Erfindung erzielbaren Vorteile bestehen insbesondere darin, daß Kontaktwerkstoffe bereitgestellt werden, die keine Edelmetalle benötigen, aus denen auf wirtschaftlich günstige Weise Kontakte beliebiger Konfiguration hergestellt werden können und die besonders niedrige Gleitreibungskoeffizienten, auch im Vakuum, aufweisen, was für die Herstellung von z.B. Kontakten, die einer mechanischen Schiebe- oder Schleifbeanspruchung ausgesetzt werden sollen, sehr günstig ist.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Kontaktwerkstoffe und der aus ihnen hergestellten Kontaktschichten ist, daß ihr Kontaktwiderstand weniger als bei Kontakten aus reinen unedlen Metallen durch einen Fremdschichtwiderstand infolge Ausbildung von Fremd- oder Deckschichten durch z.B. oxidierende Einwirkung des umgebenden Mediums in unerwünschter Weise erhöht wird.

Die erfindungsgemäßen Schichten zeigen eine besonders gute Haftfestigkeit auf Stahlsubstraten, haftverbessernde Zwischenschichten sind hier nicht erforderlich.

Ein weiterer erheblicher Vorteil aus ökonomischer Sicht ist darin zu sehen, daß sowohl der für die Herstellung der Chalkogenid-Schichten vorzugsweise vorgesehene Kathodenzerstäubungsprozeß als auch der für die Strukturveränderung der Chalkogenid-Schichten vorzugsweise vorgesehene Ionenimplantationsprozeß mit kommerziell erhältlichen Maschinen ausführbar ist.

Im folgenden werden Ausführungsbeispiele der Erfindung beschrieben und in ihrer Wirkungsweise erläutert.

Zur Ausbildung der Chalkogenid-Schichten kommen Chalkogenide der Übergangsmetalle Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und/oder Wolfram in Betracht, wobei es sich nicht um stöchiometrische Chalkogenide handeln muß. Es wurden z.B. dünne MoS_x -Schichten mit $x = 1,5$ bis 2,1 in Schichtdicken im Bereich von 0,11 bis 0,43 μm im Hinblick auf ihre Gleitreibungskoeffizienten und ihre Kontaktwiderstände untersucht.

Als Ausführungsbeispiel wird die Herstellung einer $\text{MoS}_{1,8}$ -Schicht auf einem Substrat aus 100 Cr₆-Stahl mittels HF-Kathodenzerstäubung bei einer Leistung von 6 W/cm² beschrieben. Zur Herstellung von derartigen Schichten werden folgende Parameter eingesetzt:

1. Ionenätzen des Substrates in einer Argonatmosphäre über eine Dauer von 10 min;
2. $\text{MoS}_{1,8}$ -Abscheidung durch Kathodenzerstäubung eines Targets der Zusammensetzung $\text{MoS}_{2,2}$ in einer Atmosphäre aus Argon eines Drucks von 3×10^{-2} mbar.

Die Abscheidedauer betrug zur Herstellung einer 0,11 μm dicken Schicht 6 min, zur Herstellung einer 0,43

μm dicken Schicht 20 min.

Nach Beendigung des Abscheidungsprozesses wurden die erhaltenen Schichten unter Anwendung einer Hochstrom-Ionenimplantationsanlage mit Argon- oder Stickstoffionen beschossen:

5

10

15

20

Implantationsparameter für Argon:		
Schichtdicke	Implantationsenergie	150 keV
0,43	Dosis	$3 \times 10^{15}/\text{cm}^2$
μm :	Implantationsenergie	400 keV
	Dosis	$1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$
Implantationsparameter für Stickstoff:		
Schichtdicke	Implantationsenergie	150 keV
0,11 μm :	Dosis	$1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$
0,43 μm :	Implantationsenergie	100 keV
	Dosis	$1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$
	Implantationsenergie	150 keV
	Dosis	$3 \times 10^{15}/\text{cm}^2$
	Implantationsenergie	150 keV
	Dosis	$1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$

25

Anstelle von Argon- oder Stickstoffionen können z.B. auch Silicium- oder Wasserstoffionen in die Chalkogenid-Schichten implantiert werden. Die Implantationsparameter sind im Rahmen des vorliegenden Verfahrens vom Fachmann ohne Schwierigkeiten ermittelbar.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Werte für den Reibungskoeffizienten μ und die Werte für den Kontaktwiderstand R_K vor und nach einer Ionenimplantation für unterschiedliche Chalkogenid-Schichten angegeben.

Die Werte für den jeweiligen Kontaktwiderstand wurden mittels einer Gegenelektrode aus Gold gemessen.

30

35

40

45

50

55

Tabelle

Kontaktwerkstoff	MoS _{1,5}	MoS _{1,8}	MoS _{2,1}
Schichtdicke [μm]	0,43	0,11 0,43	0,31
Gleitreibungskoeffizient μ in trockener Atmosphäre ($< 0,1\%$ relative Feuchte)	0,03	0,02 0,02	0,02
Kontaktwiderstand R_K vor Strukturumwandlung [Ω]	100 bis 1000	140 bis 1000	600 bis 1000
Kontaktwiderstand R_K nach Strukturumwandlung mittels Ionenimplan- tation [Ω]			
a)		0,3	
b)		1,3	
c)	4,7	0,3	
d)		2,5	0,1
e)		0,2 0,5	

Implantationsparameter

Ionenart

Implantationsenergie [keV]Dosis/ cm^2

a)	Ar	150	3×10^{15}
b)	Ar	400	1×10^{16}
c)	N	100	1×10^{16}
d)	N	150	3×10^{15}
e)	N	150	1×10^{16}

Ansprüche

1. Kontaktwerkstoff in Form einer Schicht aus Chalkogeniden von Übergangsmetallen der Gruppen IVa bis VIa des Periodischen Systems der Elemente (PSE) auf einem Substrat, -
 5 dadurch gekennzeichnet,
 daß die Struktur der Schicht durch Teilchenbeschuß modifiziert ist.
2. Kontaktwerkstoff nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
 daß die Chalkogenide aus den Chalkogenen Schwefel, Selen und/oder Tellur gebildet sind.
- 10 3. Kontaktwerkstoff nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
 daß der Kontaktwerkstoff aus Chalkogeniden der Übergangsmetalle Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und/oder Wolfram gebildet ist.
4. Kontaktwerkstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3,
 15 dadurch gekennzeichnet,
 daß in die Chalkogenid-Schicht Ionen einer Implantationsenergie im Bereich von 0,5 keV bis 400 keV und einer Dosis im Bereich von $10^{15}/\text{cm}^2$ bis $n \times 10^{18}/\text{cm}^2$ implantiert sind.
5. Kontaktwerkstoff nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
 20 daß in die Chalkogenid-Schicht Ionen einer Implantationsenergie im Bereich von $3 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ bis $10^{16}/\text{cm}^2$ implantiert sind.
6. Kontaktwerkstoff nach Anspruch 4 oder 5,
dadurch gekennzeichnet,
 daß Inertgasionen, vorzugsweise Stickstoffionen, in die Chalkogenid-Schicht implantiert sind.
- 25 7. Kontaktwerkstoff nach Anspruch 4 oder 5,
dadurch gekennzeichnet,
 daß Edelgasionen, vorzugsweise Argonionen, in die Chalkogenid-Schicht implantiert sind.
8. Kontaktwerkstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
 30 daß die Chalkogenid-Schicht eine Dicke im Bereich von einer Monolage bis $10 \mu\text{m}$ hat.
9. Kontaktwerkstoff nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
 daß die Chalkogenid-Schicht eine Dicke im Bereich von 0,1 bis $10 \mu\text{m}$, vorzugsweise 0,1 bis $2 \mu\text{m}$, hat.
10. Verfahren zur Herstellung eines Kontaktwerkstoffes in Form einer durch Chemical oder Physical
 35 Vapour Deposition auf einem Substrat abgeschiedenen Schicht aus Chalkogeniden von Übergangsmetallen der Gruppen IVa bis VIa des Periodischen Systems der Elemente (PSE) gemäß den Ansprüchen 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
 daß die Struktur der Schicht durch Teilchenbeschuß modifiziert wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10,
 40 dadurch gekennzeichnet,
 daß der Teilchenbeschuß während des Aufbringens der Schicht durchgeführt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
 daß der Teilchenbeschuß nach Aufbringen der Schicht durchgeführt wird.
- 45 13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
 daß die Schicht durch Kathodenzerstäubung hergestellt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet,
 50 daß der Kathodenzerstäubungsprozeß Magnetfeld-unterstützt durchgeführt wird.
15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
 daß die Chalkogenide aus den Chalkogenen Schwefel, Selen und/oder Tellur gebildet werden.
16. Verfahren nach Anspruch 15,
 55 dadurch gekennzeichnet,
 daß Chalkogenide der Übergangsmetalle Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und/oder Wolfram gebildet werden.

17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 16,
dadurch gekennzeichnet,
daß Ionen einer Implantationsenergie im Bereich von 0,5 bis 400 keV und einer Dosis im Bereich von $10^{15}/\text{cm}^2$ bis $n \times 10^{18}/\text{cm}^2$ in die Chalkogenid-Schicht implantiert werden.
- 5 18. Verfahren nach Anspruch 17,
dadurch gekennzeichnet,
daß Ionen einer Dosis im Bereich von $3 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ bis $10^{16}/\text{cm}^2$ in die Chalkogenid-Schicht implantiert werden.
- 10 19. Verfahren nach den Ansprüchen 11 und 18,
dadurch gekennzeichnet,
daß Ionen einer Implantationsenergie im Bereich von 0,5 bis 100 keV in die Chalkogenid-Schicht implantiert werden.
20. Verfahren nach den Ansprüchen 12 und 18,
dadurch gekennzeichnet,
15 daß Ionen einer Implantationsenergie im Bereich von 50 keV bis 400 keV in die Chalkogenid-Schicht implantiert werden.
21. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 17 bis 20,
dadurch gekennzeichnet,
daß Inertgasionen, vorzugsweise Stickstoffionen, in die Chalkogenid-Schicht implantiert werden.
- 20 22. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 17 bis 20,
dadurch gekennzeichnet,
daß Edelgasionen, vorzugsweise Argonionen, in die Chalkogenid-Schicht implantiert werden.
23. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 22,
dadurch gekennzeichnet,
25 daß die Chalkogenid-Schicht mit einer Dicke im Bereich einer Monolage bis $10 \mu\text{m}$ abgeschieden wird.
24. Verfahren nach den Ansprüchen 11 und 23,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Chalkogenid-Schicht mit einer Dicke im Bereich von 0,1 bis $10 \mu\text{m}$ abgeschieden wird.
- 30 25. Verfahren nach den Ansprüchen 12 und 23,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Chalkogenid-Schicht mit einer Dicke im Bereich von einer Monolage bis $2 \mu\text{m}$ abgeschieden wird.

35

40

45

50

55