

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：951384P2

※申請日期：95.10.19

※IPC 分類：C22C 27/04, 27/00, 1/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C23C 14/34 (2006.01)

製造鉬鈦濺鍍靶座及靶材之方法

G02F 1/133 (2006.01)

METHODS OF MAKING MOLYBDENUM TITANIUM SPUTTERING  
PLATES AND TARGETS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

史達克公司

H. C. STARCK INC.

指定 為應受送達人

代表人：(中文/英文) (簽章)

1. 勞倫斯/MCHUGH, LAWRENCE F.

2. 何華德/GOLDBERG, HOWARD V.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國麻州紐頓市工業區 45 號

45 INDUSTRIAL PLACE, NEWTON, MA 02461, USA

國籍：(中文/英文)

美國/USA

三、發明人：(共 7 人)

姓名：(中文/英文)

1. 葛都斯/GAYDOS, MARK E.

2. 古柏翰/KUMAR, PRABHAT

3. 米史帝/MILLER, STEVE

4. 米爾斯/MILLS, NORMAN C.

5. 羅薩克/ROZAK, GARY

6. 許爾斯/SHIELDS, JOHN A.  
7. 吳榮禎/WU, RONG-CHEIN RICHARD

國籍：(中文/英文)

1.-7.均為美國/U.S.A.

#### 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：

美國；西元 2005 年 10 月 20 日；11/255,018

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。

6. 許爾斯/SHIELDS, JOHN A.

7. 吳榮禎/WU, RONG-CHEIN RICHARD

國籍：(中文/英文)

1.-7.均為美國/U.S.A.

#### 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：

美國；西元 2005 年 10 月 20 日；11/255,018

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。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於具有低粒子排放之鉬鈦濺鍍靶材。該靶材可接合在一起以產生用於製造某些類型之薄膜的大面積靶材，例如用以製造平面顯示器如薄膜電晶體液晶顯示器(TFT-LCDs)者。

### 【先前技術】

濺鍍為一種在半導體及光電產業中製造各種製程所用之金屬層之技術。在濺鍍期間所形成之膜的特性係與濺鍍靶材本身的特性相關，如各別晶粒的尺寸以及與具有分佈特徵之第二(secondary)相的形成。一般期望製造出可提供膜均勻度、在濺鍍期間產生最少粒子及具有所欲電子特性的濺鍍靶材。

各種濺鍍技術被使用來完成基板表面上的膜沈積。沈積金屬膜如平面顯示裝置上的金屬膜，可藉由磁控濺鍍設備或其他濺鍍技術來形成。磁控濺鍍設備誘發氣體電漿離子轟擊靶材，使靶材材料的表面原子被濺射並沈積在基板表面上成為膜或層。習知技術使用平面碟形或矩形之濺鍍源來作為靶材，被濺射之原子沿著視線軌道(line-of-sight trajectory)移動以沈積至晶圓之上部上，該晶圓的沈積面係平行於靶材之腐蝕面。亦可使用管狀濺鍍靶材，如同在審理中之美國專利申請案號10/931,203中所述者。

所欲之靶材可能會包含無法利用習知手段(如軋軋 rolling)所製造出之材料或材料組合。在該些情況下，熱均靜壓(HIP)粉末來製造靶材。理想之靶材係以單一步驟所製成。然而，HIP機

台之粉末填充密度及尺寸的物理限制必須接合較小的片段，以製造大濺鍍靶材。對於單相靶材而言可使用習知處理如焊接，而對於多相材料或無論如何皆需避免合金形成的情況下，固態邊對邊接合(solid-state edge to edge bonding)為較佳之選擇。

半導體及 TFT-LCDs 中之內連線係由鋁而朝向銅發展，因此需要新的擴散阻障件。鈦提供優異的黏著特性，而鉬貢獻其緻密的阻障穩定性。積體電路(用於半導體及平面顯示器)使用 Mo-Ti 來作為鋁、銅及鋁合金之下層或罩蓋層，以減少小丘(hillocks)的形成，並於光微影製程期間控制反射比及提供對於化學攻擊的保護能力。

編號 5, 234, 487 之美國專利中闡述了具有極少或無  $\beta$  (Ti, W) 合金相之鎢鈦濺鍍靶材的製造方法。編號 5, 896, 553 之美國專利中闡述了一種實質上全單相  $\beta$  (Ti, W) 之鈦鎢濺鍍靶材。上述之兩專利皆未揭露使用其他材料來代替鎢。

公開號為 20050189401 之美國專利申請案中揭露了一種濺鍍靶材之大 Mo 鑄錠(billet)或坯條(bar)之製造方法，其中使包含 Mo 之兩或更多母材(bodies)彼此相鄰放置(例如，彼此交疊)，而在相鄰母材間的孔隙或接合處具有 Mo 粉末金屬。熱均靜壓該些相鄰母材，以在相鄰母材間之各個金屬與 Mo 粉末層與金屬之接合處形成擴散接合，俾形成可被加工或由其他方式形成，以提供大濺鍍靶材的鑄錠(billet)或坯條(bar)。此已公開之專利申請案揭露了接合主要側表面的方法，而未揭露靶座之邊緣與邊緣接合的方法。

**【發明內容】**

本發明在一態樣中，提供一種實質上  $\beta(\text{Ti}, \text{Mo})$  相不存在之鈿鈦濺鍍靶材的製備方法，此方法包含下列步驟：

- (a) 提供鈿及鈦之粉末，其中基於鈿及鈦粉末的總原子%，該鈦粉末佔約 5-95 原子%之量，而剩餘者為鈿粉末；
- (b) 混合該鈿及鈦粉末以產生混合粉末；
- (c) 選擇性地固結(consolidating)該混合粉末；
- (d) 密封(encapsulation)該經固結之粉末；及
- (e) 壓實(Compacting)並同時加熱該經密封(encapsulated)的粉末以產生第一 MoTi 靶座。

此方法更可包含下列步驟：

- (f) 移除該第一靶座上之部分密封(encapsulation)；
- (g) 沿著該第一靶座及第二 MoTi 靶座的邊緣，將該第一靶座接合至該第二 MoTi 靶座，以產生經接合之靶座；及
- (h) 壓實(Compacting)並同時加熱該經接合之靶座以產生經接合之靶材板。該經接合之靶座之面積至少為 55 吋乘 67 吋。

在一額外的態樣中，本發明提供一種具有單一  $\beta(\text{Ti}, \text{Mo})$  相之鈿鈦濺鍍靶材的製備方法，此方法包含下列步驟：

- (a) 提供鈿及鈦之粉末，其中基於鈿及鈦粉末的總原子%，該鈦粉末佔約 5-95 原子%之量，而剩餘者為鈿粉末；
- (b) 混合該鈿及鈦粉末以產生混合粉末；
- (c) 選擇性地固結該混合粉末；
- (d) 密封(encapsulating)該經固結之粉末；及
- (e) 壓實(compacting)並同時加熱該經密封的粉末，以產生具

有單一  $\beta(\text{Ti}, \text{Mo})$  相之 MoTi 靶座。

在更另一態樣中，本發明提供一種接合了兩或更多濺鍍靶座以製造大面積濺鍍靶材的方法，此方法包含：

(a) 清理該兩或更多靶座之每一者的一邊緣；

5 (b) 選擇性地，在待接合之該兩或更多靶座之至少一者的一邊緣上提供一接合材料；

(c) 密封(encapsulating)該兩或更多之靶座；及

(d) 壓實(Compacting)並同時加熱該兩或更多之靶座，以產生大面積濺鍍靶座，

10 其中該大面積濺鍍靶座之面積至少為 55 吋乘以 67 吋。

本發明亦提供一種鉬鈦濺鍍靶材，其面積至少為 55 吋乘以 67 吋。

在額外之態樣中，本發明更提供一種實質上不具有  $\beta(\text{Ti}, \text{Mo})$  合金相的鉬鈦濺鍍靶材；及具有單一  $\beta(\text{Ti}, \text{Mo})$  合金相的鉬鈦濺鍍靶材。由下列之圖示、詳細敘述及申請專利範圍，本發明之  
15 上述及其他態樣將愈形清晰。

### 【實施方式】

在說明書及申請專利範圍中所用(包含在實例中所使用)之所有數值，除了另外特別指定者外，皆可解讀為前加註有「約」  
20 一詞，即使未特別顯示出此詞者亦然。又，任何在此所列舉之數值範圍應當包含所有納入於其中的子範圍。

在本發明之一實施例中，製造一種具有實質上零  $\beta(\text{Ti}, \text{Mo})$  合金相的 Mo 及 Ti 濺鍍靶材。此處所用之「實質上零」意指自約 15%(體積)或更少之  $\beta(\text{Ti}, \text{Mo})$ 。根據本發明之 Mo-Ti 靶材之

較佳者，由 SEM-EDS 分析測定出包含自微量至 12 體積%數量之非期望  $\beta(\text{Ti}, \text{Mo})$ ，最佳者包含自微量至 10 體積%數量之非期望  $\beta(\text{Ti}, \text{Mo})$ 。另一種合金形成的測定方法為藉由 X 光繞射技術。上述靶材具有之密度，約為理論密度的 95% 或更大。

5 在本發明之另一態樣中，製造一種具有實質上全單一  $\beta(\text{Ti}, \text{Mo})$  合金之 Mo 及 Ti 濺鍍靶材。靶材之微結構 SEM-EDS 分析係用以判斷該靶材微結構是否由 Mo 及 Ti 的多重相所構成，或由單一  $\beta(\text{Ti}, \text{Mo})$  相所形成。

在圖 4 中所示之 Mo-Ti 的相圖係取自於 Massalski, Binary  
10 Alloy Phase Diagrams Vol. 2, Ed T. B. Massalski, ASM  
International Metals Park, Ohio, pp. 1640，顯示出為了在 Mo-Ti 合金之處理期間避免  $\beta(\text{Ti}, \text{Mo})$  相形成，處理溫度應等於或低於偏析(monotectoid)溫度  $695^{\circ} \pm 20^{\circ} \text{C}$ 。因此在濺鍍靶材中減少  $\beta(\text{Ti}, \text{Mo})$  形成的一種方法，為在防止靶材溫度超過此偏析溫度  
15 的方式下製造及使用該靶材。實際上，由於較高的溫度可提供較佳的固結(consolidation)，所以形成靶材的溫度將會略高。

或者如相圖中所示，在平衡條件下使用高於  $695^{\circ} \text{C}$  之溫度，將會導致單一相合金形成。

根據欲自濺鍍靶材所製造之膜的所欲特性，鈦與鉬的含量  
20 會改變。通常基於鉬及鈦粉末的總原子%，該鈦粉末佔約 5-95 原子%之量，而剩餘者為鉬粉末。對於某些應用而言，粉末會包含 40-60 原子%的鈦，而剩餘者為鉬；對於其他應用而言，粉末會包含 50 原子%的鈦及 50 原子%的鉬。

鉬及鈦粉末的粒子尺寸可根據本發明之原理來作改變。當

期望獲得具有實質上零合金相之靶材時，鉬粉末之平均粒子尺寸範圍係介於 2 至 150 微米，最佳為 10-30 微米。鈦粉末之平均粒子尺寸範圍係介於 40 至 150 微米，較佳為 40-60 微米。鉬及鈦兩者皆應為高純度粉末，鉬及鈦粉末兩者具有至少 99.5% 之純度。

當期望獲得單一合金相靶材時，使用較小之粒子尺寸。鉬粉末之較佳平均粒子尺寸介於 0.1 至 25 微米間，較佳為少於 5 微米。對於鈦粉末而言，所欲之較佳平均粒子尺寸介於 5 至 50 微米間，最佳為 25 至 35 微米。

根據在此項技藝中為人所熟知之粉末混合技術來混合鉬及鈦粉末。例如，可將鉬及鈦粉末放置於乾容器中並使乾容器沿著中軸旋轉以進行混合。混合持續一段時間，足以獲得完全混合且均勻分散之粉末。亦可使用球磨機或類似的設備來達成混合步驟。本發明並不限於任何特定的混合技術，可選擇其他能夠充分混合鉬及鈦初始粉末的混合技術。

接著，選擇性地在預壓實(compacting)步驟中固結經混合的粉末，達到自理論密度之 60 至 85% 的密度。此固結處理可藉由任何熟知粉末冶金技術者所知之方法來達成，例如藉由冷均壓、滾壓(rolling)或模具壓實(die compaction)。所使用之時間長度及壓力值可依據在此步驟中所欲達到之固結程度來改變。對於某些類型的靶材而言，例如管狀靶材，可不需此步驟。

在預固結步驟後，在例如低碳鋼罐(mild steel can)中密封(encapsulating)該經固結之粉末。密封(encapsulation)處理亦可由任何可提供無內連表面孔隙之壓實(compact)工件的方法所完

成，如藉由燒結、熱噴塗及類似者。此處所用之「密封(encapsulating)」一詞係指熟知此項技藝者所知之任何能夠提供無內連表面孔隙之壓實(compact)工件的方法。較佳之密封(encapsulating)方法係藉由使用鋼罐。

5 在密封(encapsulation)後，經密封(encapsulated)之工件在熱與壓力下被壓實。在此領域中有各種壓實(compacting)方法為人所熟知，包含但不限制為：惰性氣體單軸熱壓、真空熱壓及熱均靜壓及快速單向壓實(compaction)，Cerecon<sup>TM</sup>處理。較佳地係如本領域中為人所熟知之方法，在 75 至 300 MPa 壓力(較佳為 100 至 175 MPa)及 725 ° 至 925 °C 之溫度(較佳為 750 ° 至 850 °C)下，將經密封(encapsulated)之工件持續熱均靜壓 2 至 16 小時(最佳為 4-8 小時)而成為所欲之靶材形狀。只要維持適當的溫度、壓力及時間條件，可使用其他之熱壓方法以產生本發明之 Mo-Ti 濺鍍靶材。

15 在最後之壓實(compaction)步驟後，可將靶座加工為所欲之尺寸及形狀，並可如此領域中為人所知地，選擇性地將靶座接合至支撐板以產生最終的濺鍍靶材。

本發明之已完成的濺鍍靶材之密度大於約 90% 的理論密度，而最佳為至少 95% 的理論密度。

20 當所欲者為較大濺鍍靶材時，可以邊緣對邊緣的方式將本發明之兩或更多靶座接合在一起。在其他實施例中，可使用以下將敘述之接合方法來接合不同材料所製成的靶座，以製造較大的濺鍍靶材。此類材料包含但不限制為：Ti-W、Zr-Mo、Al-Nd、Nb-Mo、Al-Si、Ni-Ti、Fe-Ti、Fe-Tb、Al-Zr、Nb-Ti 及其他鋁、

鉻、鈮、鋳、鐵及鈿合金，及類似者。根據靶材中之材料成分，可使用其他接合材料。

當接合具有實質上零  $\beta$ (Ti, Mo)合金相的靶座時，吾人期望完成接合同時，仍維持離散之元素相，且並不大幅增加合金(在此情況下為 MoTi)的量。因此，接合條件應在高到足以影響接合，但卻不至於高到促進合金形成的溫度。接合媒介的類型亦為控制合金形成的因素。在 Mo-Ti 系統的情況下，可行的接合材料包含鈦粉末、鈦薄膜、箔、泡沫(foam)、延展金屬、鈦與鈿之混合粉末，或鈿粉末，或上述者之組合。亦可利用本領域中為人所熟知的焊接方法來將兩或更多靶座焊接在一起。

本發明之接合方法可應用至與濺鍍無關之系統中，在該系統中存在有難施行滾壓(rolling)或焊接之易碎或低強度相(例如，有序介金屬合金或拉弗斯相(laves phases))。例如，當鈦與 Fe、Ni 及 Co 接合時會形成許多此類的相。

在本發明之接合方法中，加工並清理靶座的邊緣或欲接合的部分，以呈現出適合接合的表面。通常靶座為厚度介於 1/2 至 36 吋的薄板，因此待接合之表面之厚度不會超過 36 吋。更通常，待接合之表面之厚度介於 4 至 8 吋。若接合材料並非粉末，則以不會留下殘留物的方法來完成清理。接合係藉著將接合材料放置到加工過之表面間，並將上述組零件放置到容器中(例如，低碳鋼罐(mild steel can))而達成，該容器能夠被緊密封，並能夠耐受在真空泵浦中所產生的溫度及壓力來進行建置。可加熱該容器及組零件以協助移除氣體及水氣。接著將容器緊密封並放置到 HIP 容器以進行固結。

使用如上所述的壓力及溫度(75 至 300 MPa, 較佳為 100 至 175 MPa, 於 700 °C 至 950 °C 之溫度下, 較佳為 750 °C 至 850 °C) 持續進行 2 至 16 小時(較佳為 4 至 8)小時完成固結處理。在 HIP 後, 以機械裝置或酸消化(acid digestion)法移除容器。

5 本發明之大面積靶座的較佳面積至少為 55 吋(1400 mm)乘以 67 吋(1700 mm), 有時達至少 60 吋乘以至少 95 吋。

### 實例

無論如何, 下列實例意在說明本發明而非限制本發明。

#### 實例 1-備製靶材

10 為了選擇 HIP 條件, 供應商 A 及供應商 B 製造了次級尺寸之樣品。供應商 A 之樣品完成品具有約 0.5 吋之直徑且長 5 吋。供應商 B 之樣品具有約 2 吋之直徑且長 3 吋。

#### 粉末混合

15 在 V 型攪拌器中均勻混合鈦粉末(由 Micron Metals 販售之 Grade Ti-050, 100/325mesh)及鈿粉末(由 H.C. Starck 販售之 MMP-7, -100 mesh)以使 Ti 佔 33.3 重量%。調整混合時間以獲得均勻分佈。在攪拌器中混合或釋出期間, 並未使用保護環境。

#### CIP

20 在供應商 A 處混合之粉末係於 19,000 psi 下進行冷均靜壓 (CIP)而達約 60%的理論密度(約 4.3 g/cc)。供應商 B 之樣品係於 30,000 psi 下進行 CIP 而達到自 64%至 70%的理論密度(4.6 至 5 g/cc)。

#### 密封(encapsulating)、除氣&HIP

將經 CIP 之結體(compact)放置到鋼罐(C1018, 沿心軸拉的

無縫管 drawn-over-mandrel seamless tubing, 1/8 吋壁)中，而結體(compact)與罐壁間具有 Mo 箔阻障件。在動態真空下將罐封之結體(compact)持續加熱至約 200 °C，直到其可達到 10 $\mu$  之內壓且不大於 100 $\mu$ /分鐘之漏率為止。接著利用包含壓接

5 (crimping)、切割(cutting)及融合(fusing)其排放管之末端(cut end)的處理，以此領域中為人所熟知之方法密封鋼罐。

在 15,000psi 及不同的溫度下對經除氣及密封之罐組件進行熱均壓(HIP)四小時。供應商 A 採 680 °C、750 °C、825 °C、950 °C 及 1038 °C，而供應商 B 採用 690 °C、825 °C、925 °C 及 1040 °C。

### 結果

自各個測試鑄錠(billet)裁切樣本並以金相檢驗(metallographic examination)及 SEM-EDS 來評估其密度、微結構及硬度。在表 1 中概述了密度結果。以阿基米德法所測量，來自供應商 B 的密度依循了預期特性，然而供應商 A 之經 HIP 之樣本的密度係低於預期且呈現出非均勻性之變形。

表 1: 在 15,000 下持續進行 4 小時 HIP 後的密度(g/cc)

	680 °C	690 °C	750 °C	825 °C	925 °C	950 °C	1038 °C	1040 °C
供應 商 A		6.73		7.14	7.22		7.27	
供應 商 B	6.2		6.5	6.52		6.99		7.10

金相檢驗(metallographic examination)顯示出埋置於鈦基質中的 Mo 粒子的微結構。圍繞著 Ti 粒子的為溶解於 Ti 中的 Mo 合金相。圖 2A-2D 顯示了隨著 HIP 溫度，增加合金相之發展實例。使用掃描式電子顯微鏡(SEM-EDS)上之能量散佈分析儀

5 (Energy Dispersive Spectroscopy)進行樣本的相分析以決定合金組成。在第二電子模式下所擷取之影像突顯原子數的對比。鈦表現最暗、鉬表現最亮而合金相之灰色係介於此兩者之間。雖然在該些影像中無法輕易地看出，但在合金相中存在著組成的

● 梯度，本發明人發現最高之 Mo 含量圍繞著 Mo 的斑塊(patch)而最低的 Mo 含量係與 Ti 斑塊相鄰。最亮灰色相係於鉬中。自

10 690°C 之樣本僅顯示 Mo 及 Ti。在 825°C 下，有第三相存在。最亮灰色為 Mo、最暗灰色為 Ti，而圍繞著 Ti 的為含 10 重量% 至 20 重量% Mo 之合金相。在 925°C 下，僅剩下極少的純 Ti，而在 1038°C 下的微結構包含 Mo 及具有約重量 25% Mo 與 Ti

15 之合金。

● 微結構及密度對 HIP 溫度的圖顯示出第一 HIP 的最佳溫度可在 720°C 至 780°C 之範圍中。在 725°C、750°C 及 780°C 下進行了三個額外樣本測試，皆在 15,000 psi 下持續 8 小時。評估此

些樣本的密度、微結構、硬度及合金相組成。該些測試的結果

20 顯示出緻密性(densification)的改善，其緻密性優於自之前 4 小時測試之密度對溫度圖所預測出的結果。上述該些測試的 SEM 相片係顯示於圖 3A-3D 中。為了比較，在 750°C 及 15,000 psi 下進行四小時 HIP 產生了 7.07 g/cc 之密度。

表 2:在 15000 psi 下進行 8 小時的緻密性結果

HIP 溫度	725°C	750°C	780°C
密度 (g/cc)	7.05	7.11	7.14

同時，供應商 A 在 19000 psi 下對 MoTi 塊材(block)進行 CIP 而達 6.8 吋乘 6¾吋乘 17¼吋且約 65%密度(4.78 g/cc)，並在 15,000 psi 及 750°C 下對其進行四小時之 HIP 而最終達約 5¾吋乘 5½吋乘 15½吋的尺寸(其最小尺寸為 5.679 吋乘 5.425 吋乘 15.406 吋)。

自粉末來製造超過 1550 mm 規模的單片(monolithic)靶材係超出目前機台的能力且需要接合部件。可藉由第二次的 HIP 操作來完成接合，但必須審慎選擇條件以防止合金相形成。在 750°C 及 15,000 psi 下進行 4 小時 HIP 後，將樣本在 825°C 及 15,000 psi 下進行 4 小時的再 HIP。圖 4A-4B 顯示自額外 HIP 循環所得到的典型微結構。825 °C 之樣本之 MoTi 合金相的相對比例較 750 °C 之樣本更高，但經再 HIP 之微結構的品質係相似於圖 2 中之 825 °C 的樣本。與僅在 825 °C 及 15,000 psi 下進行 4 小時之單次 HIP 循環後的密度(7.14 g/cc)相較，在 825 °C 下經再 HIP 之樣本的密度增加至 7.20 至 7.22 g/cc。

### 實例 2-接合

以每一者佔 50 原子百分比之比例混合後之 Mo 及 Ti 粉末被冷均靜壓至約 65%至 75%的理論密度，以形成約 6 吋乘 6 吋乘 20 吋之塊材(block)，並可使用此領域中為人所熟知之方法來將該塊材密封(encapsulating)至鋼罐中。在 15,000 psi 及 750 °C 下

對充滿了粉末之鋼罐進行 4 小時熱均壓。自鋼罐取出經固結之結體(compact)並將其裁切為約 5 ½ 吋乘 5 ½ 吋乘 1 吋之薄片。將欲接合之表面加工至平坦，並將薄片間置有接合材料之 8 片薄片以前述之方式密封(encapsulated)至鋼罐中。定位(oriented)不銹鋼罐中的該些薄片，以形成約 2 吋厚的夾層。經檢驗之接合劑為：以各 50 原子百分比混合的 Mo 及 Ti 粉末、Ti 粉末(在 0.15 至 0.17 吋的厚度下完成)、及 Ti 箔(厚度為 0.035 吋)。一組薄片間並未使用任何材料。在 15,000 psi 及 825 °C 下對薄片組進行熱均壓。

在熱均靜壓後，自鋼罐中取出薄片組。五個樣品，每一者係分別自接合後之薄片組裁切出 1/2 吋乘 1/4 吋乘 1 ¼ 吋的體積。接合處係位於每一樣品的長度中間位置。根據 ASTM B528(美國材料及試驗學會標準 B528)評估所有該些樣品之接合區域的橫向抗彎強度(transverse rupture strength)。此外，自於相同條件下經熱均壓的塊材製造出有五個樣品的樣品組。該些樣品無接合，係用以提供 Mo-Ti 金屬基質複合物的強度量測。下列表 3 顯示出該些結果的總覽。

表 3

接合材料	平均值/ksi	標準差/ksi
Mo+Ti 粉末, 50 a/o	116.0	6.03
Ti 粉末	167.5	3.88
無	111.4	13.70
Ti 箔	136.0	11.08
Mo-Ti 基質	168.1	6.81

在每一條件中 n=5		
------------	--	--

### 實例 3-薄膜沈積

磁控濺鍍係用來作為將鉬鈦薄膜沈積至基板(如玻璃、矽晶圓及不銹鋼鋼材)上的方法。

5 1. 預燒(Burn-In)：以如下方式來進行預燒程序：施加至靶材之能量自 0W 上升至 100W，在定能量下維持 10 分鐘，在 50 分鐘期間內升高至 1000W，接著在 1000W 定能量下維持 2 小時。

10 2. 沈積程序及參數：在沈積前，於丙酮與乙醇之超音波浴中連續地沖洗矽、不銹鋼(AISI 304)、鈉鈣玻璃及康寧 1737 玻璃基板以進行化學清理。接著在氮氣中吹乾基板並將其載入沈積室中。

15 泵抽沈積室以將壓力降至低於  $5 \times 10^{-6}$  Torr，並以氬氣充填至  $6.5 \times 10^{-3}$  Torr 以進行基板之濺射蝕刻。在此步驟中將 100 kHz 與 400 V 之負電壓脈衝施加至基板 30 分鐘，加速射向基板之氬離子。

在濺射清理基板後，將氬流量降低至  $2 \times 10^{-3}$  Torr(2 mTorr) 並在 500 W(DC)下濺射清理靶材 5 分鐘。

在氣體壓力及時間改變後的不同條件下以能量模式(將固定能量施加至靶材)在基板上施行沈積。圖 4 表列了所使用之參數。

20 圖 4：基板在 0V 下接地，在 1000W 下進行沈積之參數

時間	氣體壓力 (mTorr)				
	1	2	3	4	5
1 小時	x	x	X	x	X

~2 分鐘	x		x		x
-------	---	--	---	--	---

3. 基板源間距(SSS)：SSS 維持在 5 吋。

4. 沈積速率：將 Mo-Ti 包覆層沈積至 Si 及康寧 1737 玻璃上的速率係由 SEM 所量測到的膜橫剖面厚度所決定。

5 表 5：在 0V(接地)下之沈積膜的沈積速率( $\mu\text{m}/\text{h}$ )

	氣體壓力(m Torr)					平均	標準差
	1	2	3	4	5		
將靶材 Mo-Ti 沈積至 Coring 1737 上 ( $\mu\text{m}/\text{h}$ )	5.85	6.04	6.43	6.28	6.55	6.23	0.255
將靶材 Mo-Ti 沈積至 Si 上 ( $\mu\text{m}/\text{h}$ )	5.66	5.64	6.5	6.5		6.08	0.425

5. 微結構：由 SEM 觀察到，Mo-Ti 包覆層隨著沈積壓力減少而變得更緻密。在康寧 1737 玻璃基板上的包覆層比 Si 基板上者更緻密。

10 6. 黏著性(膠帶測試, Tape test)：由膠帶測試(Tape test)來測量 Mo-Ti 包覆層的黏著性。可能是因為較佳之化學鍵結及較小之總應力，在康寧 1737 玻璃上厚度約 200 nm 的 Mo-Ti 包覆層表現出之黏著性遠較佳於不銹鋼及鈉鈣玻璃基板上厚度約 5 $\mu\text{m}$  之包覆層。

15 表 6a: 在 Corning 1737 玻璃基板上厚度約 200 nm 之 Mo-Ti

包覆層的膠帶測試(Tape test)結果

	1 mTorr	3 mTorr	5 mTorr
靶材 Mo-Ti	5B	5B	5B

表 6b：不銹鋼及鈉鈣玻璃基板上厚度約 5 $\mu$ m 之 Mo-Ti 包覆層的膠帶測試(Tape test)結果

	1 mTorr	2 mTorr	3 mTorr	4 mTorr	5 mTorr
不銹鋼上之靶材 Mo-Ti	0B	0B	1B	0B	1B
soda lime 玻璃 上之靶材 Mo-Ti	0B	0B	0B	0B	0B

5

所施行之黏著性膠帶測試(Tape test)係基於下列的 ASTM 標準：

ASTM 標準 D : 3359-02 : 「藉由膠帶測試(Tape test)量測黏著性的標準測試方法」

10

ASTM 標準 B 905-00 : 「藉由機械化的膠帶測試(Tape test)評估金屬及無機包覆層之黏著性的標準方法」

7. 蝕刻率：藉由在 25 °C 下將包覆層浸沒至鐵氰化物溶液中 30 分鐘來測量 Si 基板上之 Mo-Ti 包覆層的蝕刻率。Mo-Ti 包覆層的蝕刻率係低於 Mo-NbZr 及純 Mo 包覆層的蝕刻率。

15

表 7：將在 1000W 及 0V 偏壓(接地)下 1 小時所製造出之鉬包覆層在 25 °C 之鐵氰化物溶液中所測得之蝕刻率。

沈積壓力(m Torr)	靶材 Mo-Ti 之蝕刻率( $\mu\text{m}/\text{min}$ )
1	0.063
2	0.064
3	0.098
4	0.081
5	0.078
平均	0.077

- 5 8. 電阻：使用四點探針來量測所選定之鉬膜的片電阻。結果係顯示於表 8 中。對於在上述條件下所沈積之膜，Mo-Ti 包覆層的電阻係高於純 Mo 包覆層的電阻。

表 8：在不同沈積條件下所沈積之膜的片電阻及電阻率值。

	參數			量測值		
	壓力 (mTorr)	能量 (W)	時間 (s)	厚度	片電阻( $\Omega/$ )	電阻率 ( $\mu\Omega.\text{cm}$ )
靶材 Mo-Ti	1	1000	117	179	4.45	79.6
	3	1000	109	182	4.50	81.9
	5	1000	108	170	4.58	78

- 10 Mo-Ti 包覆層隨著沈積壓力的減少而變得更緻密。在康寧

1737 玻璃基板上的包覆層比 Si 基板上者更緻密。可能因較佳的化學鍵結及較小的總應力，故在康寧 1737 玻璃上厚度約 200 nm 之 Mo-Ti 包覆層顯示出之黏著性遠佳於不銹鋼及鈉鈣玻璃基板上厚度約 5  $\mu\text{m}$  之包覆層。Mo-Ti 包覆層的蝕刻率係遠低於純 Mo 包覆層的蝕刻率。Mo-Ti 包覆層之電阻率係高於純 Mo 包覆層的電阻率。Mo-Ti 的均勻度可比得上之前的純 Mo 包覆層。

鑑於上列已闡述了例示性用途之本發明特定實施例，熟知此項技術者應當瞭解，在不脫離在申請專利範圍中所定義的本發明範疇下可對本發明之細節進行各種變化。

#### 10 【圖式簡單說明】

本發明係更藉由下列圖示所說明，其中：

圖 1A 及 1B 為鉬鈦合金形成之相圖。

圖 2A 為在 690 °C 及 15,000 psi 下經 HIP 處理 4 小時之樣本的 SEM 圖。

15 圖 2B 為在 825 °C 及 15,000 psi 下經 HIP 處理 4 小時之樣本的 SEM 圖。

圖 2C 為在 925 °C 及 15,000 psi 下經 HIP 處理 4 小時之樣本的 SEM 圖。

20 圖 2D 為在 1038 °C 及 15,000 psi 下經 HIP 處理 4 小時之樣本的 SEM 圖。

圖 3A 為在 725 °C 及 15,000 psi 下經 HIP 處理 8 小時之樣本的 SEM 圖。

圖 3B 為在 750 °C 及 15,000 psi 下經 HIP 處理 8 小時之樣本的 SEM 圖。

圖 3C 為在 780 °C 及 15,000 psi 下經 HIP 處理 8 小時之樣本的 SEM 圖。

圖 3D 為在 750 °C 及 15,000 psi 下經 HIP 處理 4 小時之樣本的 SEM 圖。

5 圖 4A 為在 750 °C 及 15,000 psi 下經 HIP 處理 4 小時之樣本的 SEM 圖。

圖 4B 為在 825 °C 及 15,000 psi 下經再 HIP 處理 4 小時之樣本的 SEM 圖。

10 【主要元件符號說明】

▲

### 五、中文發明摘要：

本發明提供鉬鈦濺鍍靶材。在一態樣中，靶材實質上不具有 $\beta(\text{Ti}, \text{Mo})$ 合金相。在另一態樣中，靶材實質上包含單一相 $\beta(\text{Ti}, \text{Mo})$ 合金。在兩態樣中，減少了濺鍍期間的粒子排放。本發明亦提供備製靶材的方法、將靶材接合在一起以製造大面積濺鍍靶材的方法及由靶材製造膜層的方法。

### 六、英文發明摘要：

Molybdenum titanium sputter targets are provided. In one aspect, the targets are substantially free of the  $\beta(\text{Ti}, \text{Mo})$  alloy phase. In another aspect, the targets are substantially comprised of single phase  $\beta(\text{Ti}, \text{Mo})$  alloy. In both aspects, particulate emission during sputtering is reduced. Methods of preparing the targets, methods of bonding targets together to produce large area sputter targets, and films produced by the targets, are also provided.

15

圖 1A

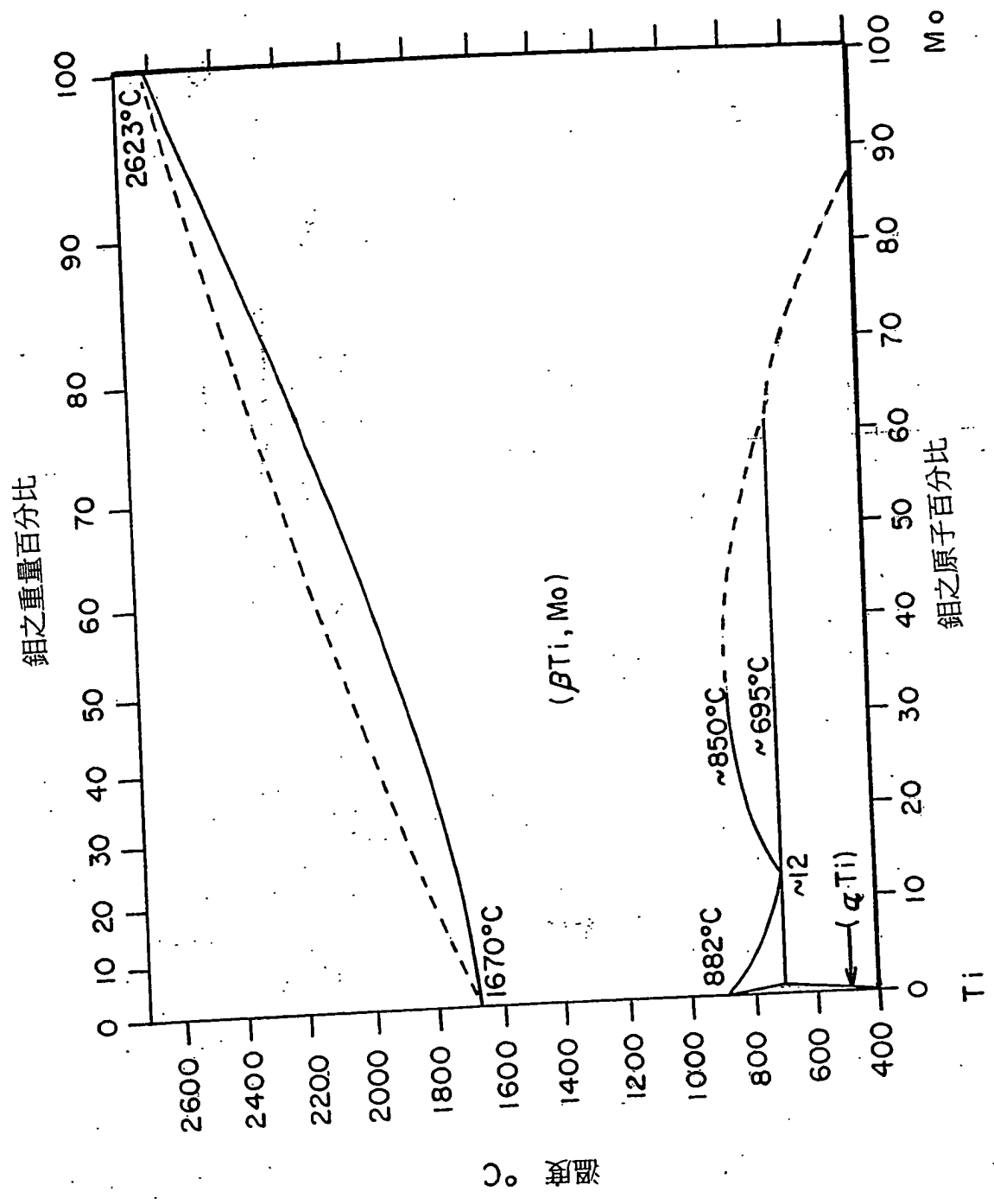
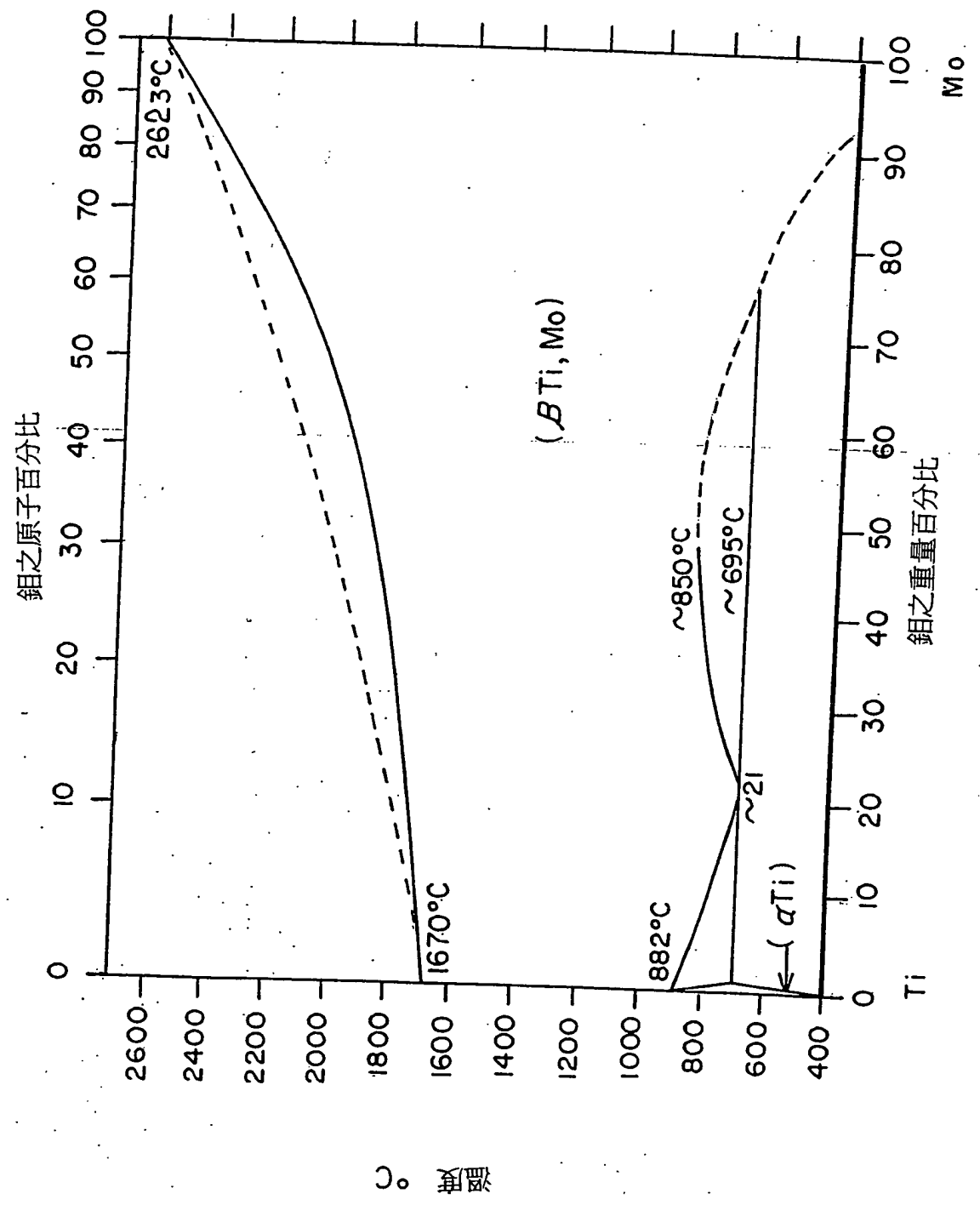


圖 1B



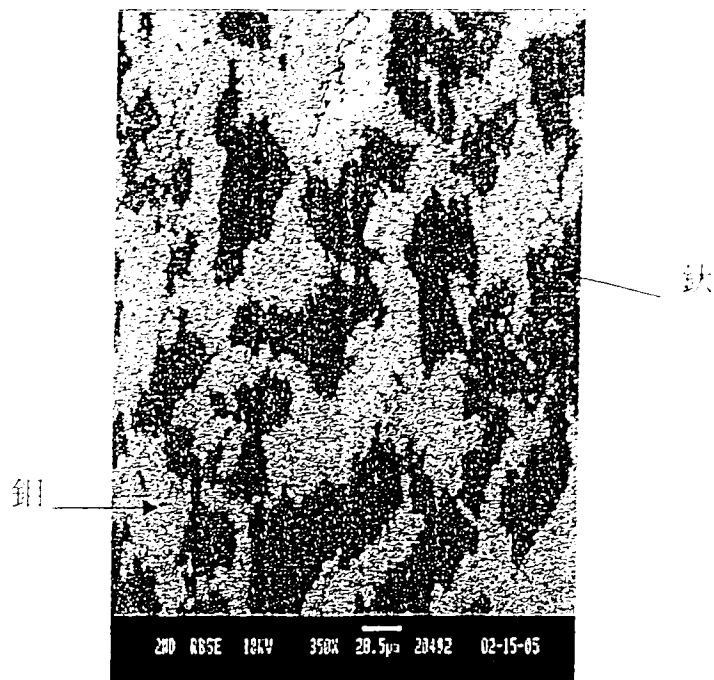


圖 2A

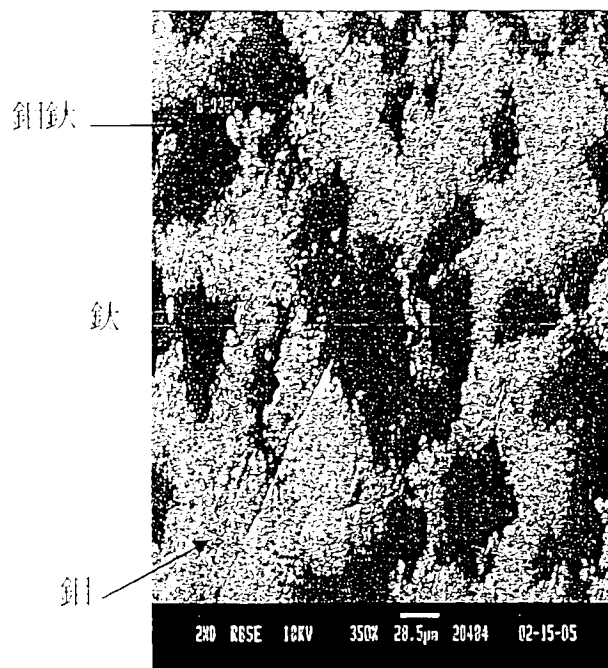


圖 2B

METHODS OF MAKING MOLYBDENUM TITANIUM SHUTTERING PLATES AND TARGETS

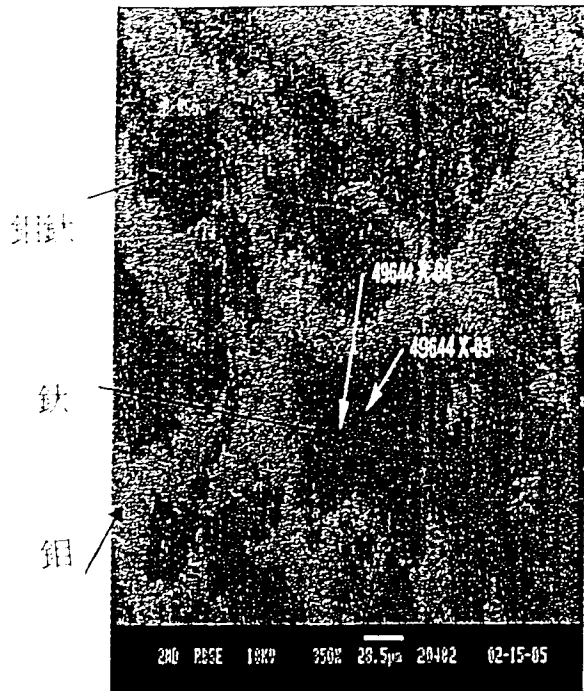


圖 2C

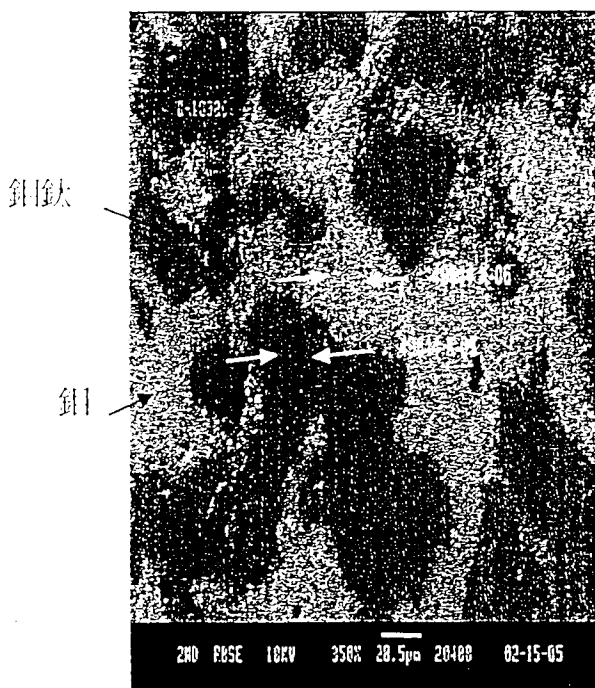


圖 2D

METHODS OF MAKING MOLYBDENUM TITANIUM SPUTTERING PLATES AND TARGETS

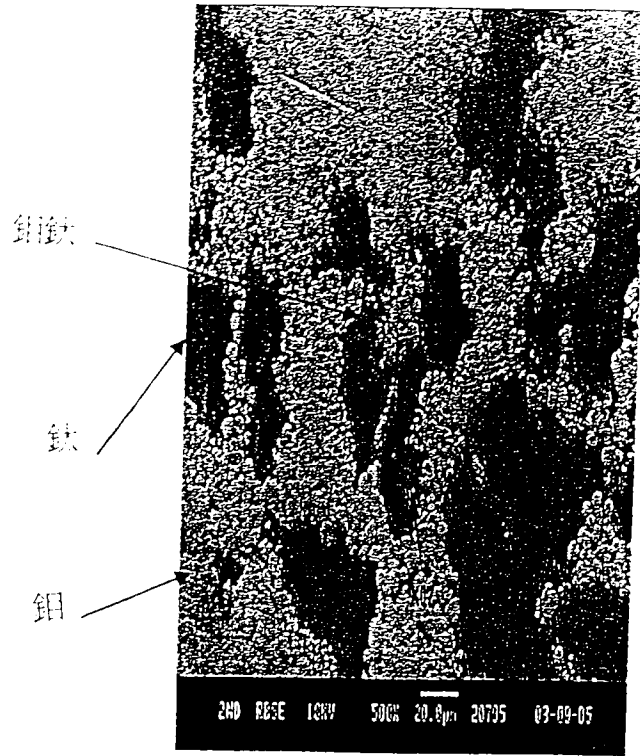


圖 3A

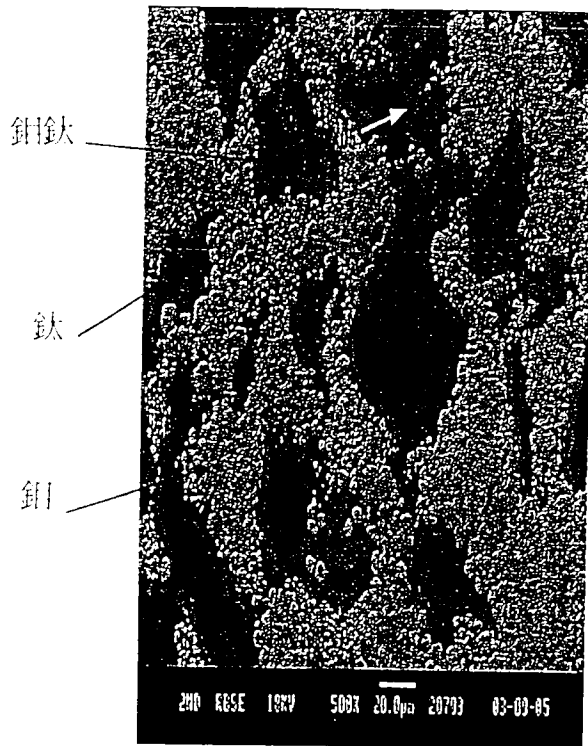


圖 3B

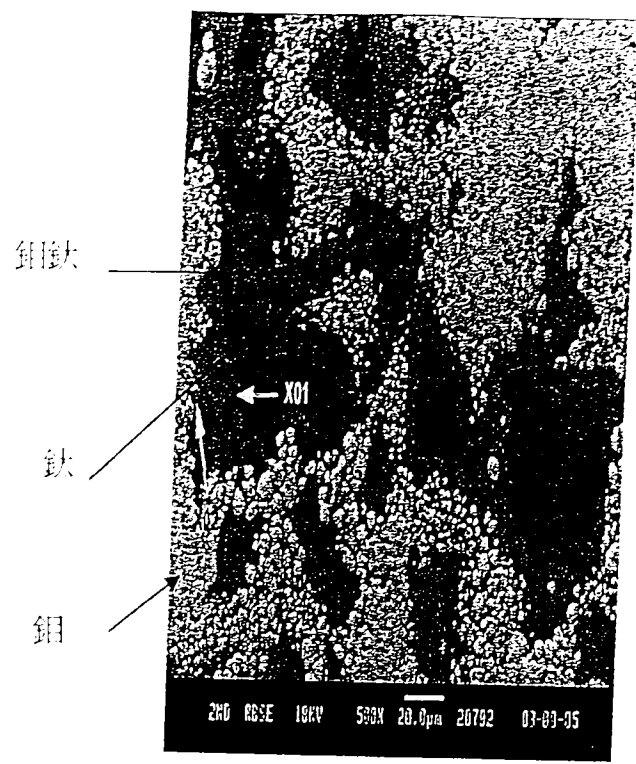


圖 3C

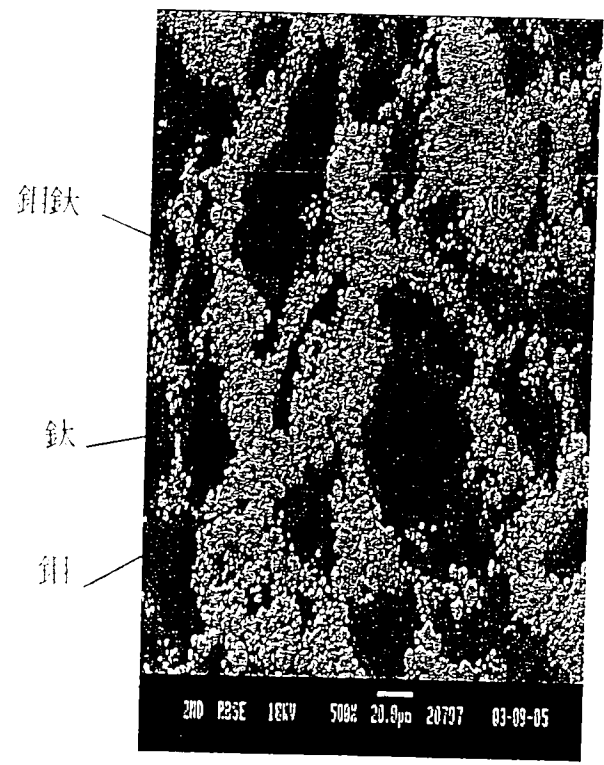


圖 3D

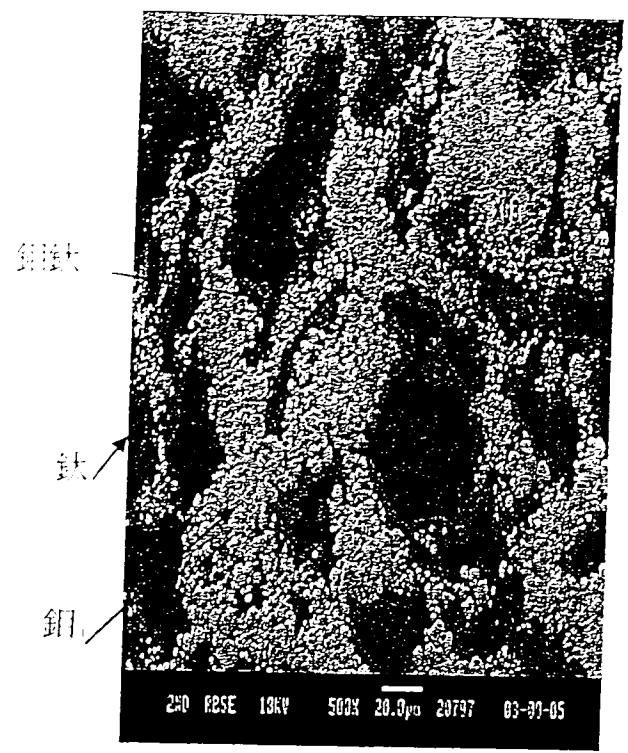


圖 4A

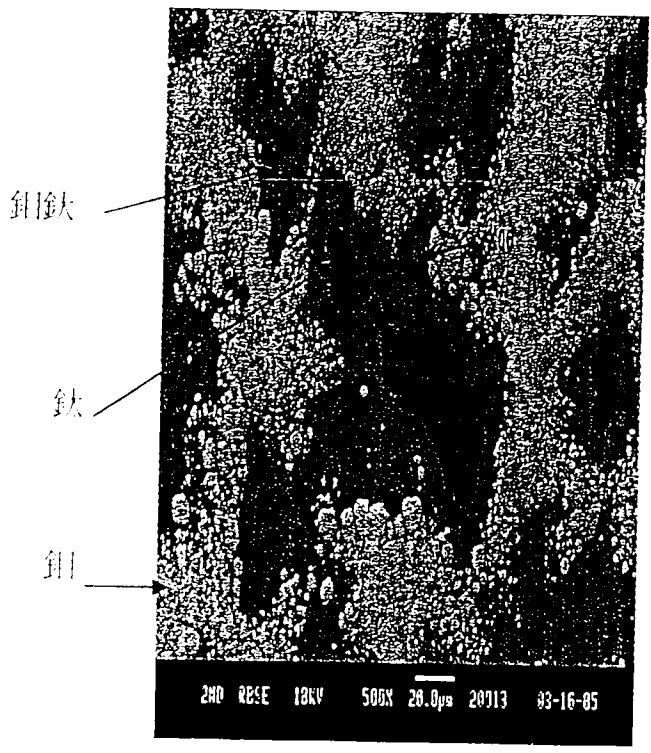


圖 4B

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 ( 1A ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明： 無

5

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。

10

## 十、申請專利範圍：

1. 一種鉬鈦濺鍍靶材之製備方法，此方法包含下列步驟：
  - (a) 提供鉬及鈦之粉末，其中基於該鉬及鈦粉末的總原子%，該鈦粉末佔約 40 至 95 原子%之量，而剩餘者為該鉬粉末；
  - (b) 混合該鉬及鈦粉末以產生混合粉末；
  - (c) 選擇性地固結(consolidating)該混合粉末；
  - (d) 密封(encapsulating)該經固結之粉末；及
  - (e) 壓實(Compacting)並同時加熱該經密封(encapsulated)的粉末以產生第一 MoTi 靶材板；

其中在該壓實步驟(e)之條件係被選定以致實質上  $\beta$  (Ti, Mo)相不存在於該產生的濺鍍靶材板，其密度至少為 95% 的理論密度及具有 4 至 8 吋的厚度。

2. 如專利範圍第 1 項之製備方法，其中在該步驟(e)中在 75 至 175MPa 的壓力下施行該壓實(compacting)處理，並在 750 °C 至 850 °C 之溫度下施加該加熱處理持續 2 至 16 個小時。

3. 如專利範圍第 1 項或第 2 項之製備方法，其中該鉬粉末具有 20 微米或更小之平均粒子尺寸。

4. 如專利範圍第 1 項或第 2 項之製備方法，其中該鈦粉末具有 44 微米或更小之平均粒子尺寸。

5. 如專利範圍第 1 項或第 2 項之製備方法，其中在冷均靜壓(cold isostatic press)處理下施行該步驟(c)中之該固結(consolidating)處理。

6. 如專利範圍第 1 項或第 2 項之製備方法，其中在熱均靜壓處理下施行該步驟(e)之該壓實(compacting)處理/加熱處

理。

7. 一種鉬鈦濺鍍靶材之製備方法，此方法包含下列步驟：

(a) 提供鉬及鈦之粉末，其中基於該鉬及鈦粉末的總原子%，該鈦粉末佔約 5 至 95 原子%之量，而剩餘者為該鉬粉末；

(b) 混合該鉬及鈦粉末以產生混合粉末；

(c) 選擇性地固結(consolidating)該混合粉末；

(d) 密封(encapsulating)該經固結之粉末；

(e) 壓實(Compacting)並同時加熱該經密封(encapsulated)的粉末以產生第一 MoTi 靶材板；

(f) 移除該第一靶材板上之該密封(encapsulation)的一部分；

(g) 沿著該第一靶材板及第二 MoTi 靶材板的邊緣，將該第一靶材板接合至該第二 MoTi 靶材板，以產生經接合靶材板；及

(h) 壓實(Compacting)並同時加熱該經接合之靶材板以產生經接合之靶材板。

8. 如專利範圍第 7 項之製備方法，其中該經接合之靶座的面積至少為 55 吋乘 67 吋。

9. 如專利範圍第 7 項或第 8 項之製備方法，其中該步驟(h)之該壓實(compacting)處理及加熱處理為在 75 至 300 MPa 之壓力及 700 °C 至 950 °C 之溫度下所施行之熱均靜壓處理。

10. 一種鉬鈦濺鍍靶材的製備方法，此方法包含下列步驟：

(a) 提供鉬及鈦之粉末，其中基於該鉬及鈦粉末的總原子%，該鈦粉末佔約 5 至 95 原子%之量，而剩餘者為該鉬粉末；

- (b) 混合該鉬及鈦粉末以產生混合粉末；
- (c) 選擇性地固結(consolidating)該混合粉末；
- (d) 密封(encapsulating)該經固結之粉末；及
- (e) 壓實(Compacting)並同時加熱該經密封

5 (encapsulated)的粉末，以產生鉬鈦靶材板；及

(f) 移除該第一靶座上之該密封(encapsulation)的一部分；

(g) 沿著該第一靶材板及第二 MoTi 靶材板的邊緣，將該第一靶材板接合至該第二 MoTi 靶材板，以產生經接合靶材板；及

10 (h) 壓實(Compacting)並同時加熱該經接合之靶材板以產生經接合之靶材板；

其中在該壓實步驟(e)之條件係被選定以產生一具有單一  $\beta$  (Ti, Mo)相之濺鍍靶材板。

15 11. 如專利範圍第 10 項之製備方法，其中在該步驟(e)中在 75 至 300 MPa 的壓力下施行該壓實(compacting)處理，並在 900 °C 至 1650 °C 之溫度下施加該加熱處理持續 2 至 16 個小時。

12. 如專利範圍第 10 項或第 11 項之製備方法，其中該鉬粉末具有 0.1 至 25 微米之平均粒子尺寸。

20 13. 如專利範圍第 10 項或第 11 項之製備方法，其中該鈦粉末具有 5 至 50 微米之平均粒子尺寸。

14. 如專利範圍第 10 項或第 11 項之製備方法，其中在冷均靜壓處理下施行該步驟(c)中之該固結(consolidating)處理。

15. 如專利範圍第 10 項或第 11 項之製備方法，其中在熱均靜壓處理下施行該步驟(e)之該壓實(compacting)處理/加熱處理。

16. 一種接合兩或更多濺鍍靶材板以製造大面積濺鍍靶材的方法，此方法包含：

(a) 提供具有多個邊緣之兩或更多靶材板；

(b) 選擇性地，在待接合之該兩或更多靶材板之至少一者之一邊緣上提供一接合材料；

(c) 密封(encapsulating)該兩或更多之靶材板；及

(d) 壓實(Compacting)並同時加熱該兩或更多之靶材板，以產生大面積濺鍍靶材板，其中該大面積濺鍍靶座之面積為至少 55 吋乘至少 67 吋。

17. 如專利範圍第 16 項之方法，其中欲沿著該邊緣接合的該兩或更多靶材板之每一者，具有 1/2 吋至 36 吋之厚度。

18. 如專利範圍第 16 項之方法，其中欲沿著該邊緣接合的該兩或更多靶材板之每一者，具有 4 至 8 吋的厚度。

19. 如專利範圍第 16 項之方法，其中該靶材板包含鉬及鈦。

20. 如專利範圍第 16 項之方法，其中使用鈦粉末接合材料。

21. 如專利範圍第 16 項之方法，其中使用鈦箔(foil)接合材料。

22. 如專利範圍第 16 項之方法，其中使用鈦鉬粉末接合材料。

23. 如專利範圍第 16 項之方法，其中該壓實及加熱步驟為熱均靜壓處理，且在 75 至 300 MPa 之壓力與 700 °C 至 950 °C 之溫度下施加。

24. 一種大面積鉬鈦濺鍍靶材的製備方法，此方法包含下列步驟：

(a) 提供鉬及鈦之粉末，其中該鈦粉末具有 44 至 150 微米之平均粒子尺寸，及基於該鉬及鈦粉末的總原子%，該鈦粉末佔約 40 至 60 原子%之量，剩餘者為鉬粉末具有 2 至 150 微米之平均粒子尺寸；

(b) 混合該鉬及鈦粉末以產生混合粉末；

(c) 選擇性地固結(consolidating)該混合粉末；

(d) 接著該固結步驟(c)密封(encapsulating)該經固結之粉末；及

(e) 藉由熱均靜壓處理以壓實(Compacting)而產生一具有一邊緣之第一 MoTi 靶材板；

(f) 放置一具有鈦之接合材料於該第一靶材板之邊緣及一第二靶材板之一相對的邊緣；

(g) 藉由熱均靜壓處理以壓實(Compacting)該第一靶材板及該第二靶材板並於其間之該接合材料以形成一大面積靶材板，其係至少為 55 吋寬乘至少為 67 吋長。

25. 如專利範圍第 24 項之製備方法，其中在該壓實(compacting)步驟(e)中在 75 至 300MPa 的壓力下施行，並在 725 °C 至 925 °C 之溫度下加熱該密封之粉末持續 2 至 16 個小時。

26. 如專利範圍第 24 項之製備方法，其中在該固結

(consolidating)步驟(c)包括冷均靜壓(cold isostatic press)處理及該壓實(compacting)步驟(e)係在 100 至 175MPa 的壓力下施行，並在 750 °C 至 950 °C 之溫度下加熱該密封之粉末持續 2 至 16 個小時。

5        27. 如專利範圍第 24 項之製備方法，其中在該固結 (consolidating)步驟(c)包括冷均靜壓(cold isostatic press)處理及該壓實(compacting)步驟(g)係在 75 至 300MPa 的壓力下施行，並在 700 °C 至 950 °C 之溫度下加熱該密封之粉末持續 2 至 16 個小時。

10        28. 如專利範圍第 24 項之製備方法，其中在該固結 (consolidating)步驟(c)包括冷均靜壓(cold isostatic press)處理及該壓實(compacting)步驟(g)係在 100 至 175MPa 的壓力下施行，並在 700 °C 至 950 °C 之溫度下加熱該密封之粉末持續 2 至 16 個小時。

15        29. 如專利範圍第 24 項之製備方法，其中該接合材料係一鈦箔或包括鈦之一粉末。

30. 如專利範圍第 24 項之製備方法，其中該接合材料係一鈦粉末及鈿粉末之混合物。

20        31. 如專利範圍第 28 項之製備方法，其中該接合材料係一鈦粉末及鈿粉末之混合物。

32. 如專利範圍第 24 至 31 項中任一項之製備方法，其中該密封係於一鋼罐內完成。

33. 如專利範圍第 24 至 31 項中任一項之製備方法，其中該混合粉末包括 50 原子%之量的鈦。

34. 如專利範圍第 24 至 31 項中任一項之製備方法，其中該大面積靶材板係至少為 60 吋寬乘 95 吋長。

35. 如專利範圍第 24 至 31 項中任一項之製備方法，其中該壓實步驟(e)及(g)之條件係被選定以致實質上  $\beta$  (Ti, Mo) 相不存在於該產生的濺鍍靶材板，其密度至少為 95% 的理論密度及具有 4 至 8 吋的厚度。

36. 如專利範圍第 24 至 31 項中任一項之製備方法，其中該壓實步驟(e)及(g)之條件係被選定以致實質上  $\beta$  (Ti, Mo) 相不存在於該產生的濺鍍靶材板，其密度至少為 95% 的理論密度。

37. 一種鉬鈦濺鍍靶材，其係以專利範圍第 1、2、7、8、10、11、16 至 22 及 24 至 31 項中任一項之製備方法製造，其中該鉬鈦濺鍍靶材具有至少為 55 吋乘 67 吋之一面積。

38. 一種鉬鈦濺鍍靶材，其係以專利範圍第 1、2、7、8、10、11、16 至 22 及 24 至 31 項中任一項之製備方法製造，其中該鉬鈦濺鍍靶材實質上不具有  $\beta$  (Ti, Mo) 合金相。

39. 如專利範圍第 38 項之鉬鈦濺鍍靶材，其中該靶材之密度至少為 95% 的理論密度。

40. 如專利範圍第 37 項之鉬鈦濺鍍靶材，其中該鉬鈦濺鍍靶材具有單一  $\beta$  (Ti, Mo) 合金相。

41. 如專利範圍第 40 項之鉬鈦濺鍍靶材，其中該靶材之密度至少為 95% 的理論密度。