



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111527234 B

(45) 授权公告日 2022.10.14

(21) 申请号 201880064791.0

托马斯·莱特

(22) 申请日 2018.09.05

(74) 专利代理机构 北京市万慧达律师事务所

(65) 同一申请的已公布的文献号

11111

申请公布号 CN 111527234 A

专利代理人 李翠 段晓玲

(43) 申请公布日 2020.08.11

(51) Int.CI.

(30) 优先权数据

C23C 14/08 (2006.01)

17001644.8 2017.10.06 EP

C01G 39/02 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C04B 35/495 (2006.01)

2020.04.03

C04B 35/645 (2006.01)

C23C 14/34 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/EP2018/073811 2018.09.05

CN 103454708 A, 2013.12.18

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 1826290 A, 2006.08.30

W02019/068406 DE 2019.04.11

CN 104919340 A, 2015.09.16

(73) 专利权人 普兰西股份有限公司

CN 105143931 A, 2015.12.09

地址 奥地利乐特市

CN 104937443 A, 2015.09.23

(72) 发明人 恩里科·弗兰兹克

CN 104011255 A, 2014.08.27

哈拉尔德·考斯滕鲍尔

审查员 刘欣蕊

乔格·温克勒 多米尼克·洛伦兹

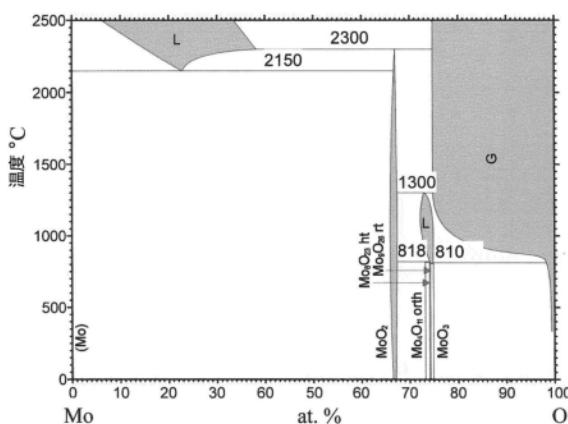
权利要求书1页 说明书10页 附图11页

(54) 发明名称

用于沉积氧化钼层的靶材料

(57) 摘要

本发明涉及一种导电氧化靶材料，其包含至少60体积%比例的亚化学计量的氧化钼相、2-20体积%比例的 MoO_2 相、可选地0-20体积%比例的 MoO_3 相。所述比例的亚化学计量的氧化钼相由一种或多种亚化学计量 MoO_{3-y} 相形成，其中y在每种情况下在0.05至0.25的范围内。



1.一种导电氧化靶材料,其包含:

至少60体积%比例的亚化学计量的氧化钼相,其由一种或多种亚化学计量的 MoO_{3-y} 相形成,其中y在每种情况下为0.05至0.25,

2-20体积%比例的 MoO_2 相,

0-20体积%比例的 MoO_3 相,并且所述比例的亚化学计量的氧化钼相被配置为其中嵌入其它相的基质,至少两种相的共存产生了关于靶材料的氧含量的额外自由度,通过共存相的量相对于彼此的比值,靶材料 MoO_x 氧含量能够精细地变化,并且精确地设定在 $2.53 \leq x \leq 2.88$ 的参数范围内,靶材料用于溅射沉积含氧化钼层,在没有额外引入氧气的情况下,沉积的层具有比所用靶材料低的氧含量,为了制造具有的氧含量高于靶材料氧含量的氧化钼层,能够引入不超过20体积%氧气。

2.根据权利要求1所述的靶材料,其特征在于, MoO_3 相的比例 ≤ 1 体积%。

3.根据权利要求1或2所述的靶材料,其特征在于,亚化学计量的氧化钼相的比例为至少85体积%,且 MoO_2 相的比例在2-15体积%的范围内。

4.根据权利要求1或2所述的靶材料,其特征在于,所述比例的亚化学计量的氧化钼相由亚化学计量的相 Mo_4O_{11} 、 $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ 、 Mo_5O_{14} 、 Mo_8O_{23} 、 Mo_9O_{26} 和 $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ 中的至少一种形成。

5.根据权利要求1或2所述的靶材料,其特征在于,所述靶材料在至少45体积%的程度上由亚化学计量的相 Mo_4O_{11} 组成。

6.根据权利要求1或2所述的靶材料,其特征在于,所述靶材料另外含有以金属或氧化形式作为掺杂剂存在且量为0.5mol%至20mol%的除钼以外的金属。

7.根据权利要求6所述的靶材料,其特征在于,所述掺杂剂是选自由钽、铌、钛、铬、锆、钒、铪、钨组成的组中的金属。

8.根据权利要求6所述的靶材料,其特征在于,所述掺杂剂是钽且至少部分作为由氧化钽构成的单独相存在。

9.根据权利要求6所述的靶材料,其特征在于,所述掺杂剂是铌且至少部分作为由氧化铌构成的单独相存在。

10.根据权利要求1或2所述的靶材料,其特征在于,所述靶材料的相对密度 $>98\%$ 。

11.根据权利要求1或2所述的靶材料,其特征在于,所述靶材料的氧含量为71.4at.%至74.5at.%。

12.用于制造根据权利要求1至11中任一项所述的靶材料的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

提供具有与待制造的靶材料相匹配的氧含量的含氧化钼的粉末或含氧化钼的粉末混合物;

将粉末混合物引入模具中;

借助于压力和/或热使粉末混合物致密化。

13.根据权利要求12所述的方法,其特征在于,借助于热压、热等静压、放电等离子体烧结或压制-烧结进行致密化。

用于沉积氧化钼层的靶材料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种包含氧化钼的导电靶材料，其制造方法以及该靶材料的用途。

背景技术

[0002] 包含氧化钼(MoO_x)的靶材料用于阴极原子化设备，例如PVD(PVD=物理气相沉积)涂覆设备，以在真空过程中由气相沉积含氧化钼的层。在该涂覆过程(溅射过程)中，将成层颗粒从(溅射)靶转移到气相中，并通过这些颗粒的凝聚，可选地引入氧气作为反应气体(“反应溅射”)，在待涂覆的基体上形成对应的含氧化钼的层。

[0003] 氧化钼层的性质可选地可以通过添加掺杂元素而改性，该氧化钼层具有令人感兴趣的光学性质，因此特别地用于光学或光电应用(例如电子显示器)中的层结构中。在JP2013020347中可以找到使用氧化钼层的示例，其中电容式触摸屏的显示内的金属导体轨迹由 MoO_x 光吸收层覆盖，以抑制来自金属导体轨迹的不期望的反射。

[0004] 例如光吸收、光反射、光透射的程度、蚀刻速率(与借助于光刻结合湿化学蚀刻过程对沉积层进行的随后结构化相关)、热稳定性和对于制造过程中使用的其它化学品的稳定性(例如对于光刻胶显影剂或去除剂的稳定性)等的重要性质取决于所沉积的 MoO_x 层和添加的掺杂元素的精确化学计量组成x。在许多应用中，例如在上述电容式触摸屏中，需要 MoO_x 层，其中氧化钼以亚化学计量组成存在，即该氧化物具有未占据的氧化合价，且氧空位存在于沉积的 MoO_x 层中。特别地，具有 $\text{MoO}_{2.5}$ 至 $\text{MoO}_{2.98}$ 的x范围的亚化学计量 MoO_x 层由于其光电性质，而对于这些应用是特别令人感兴趣的。这些层吸收可见光波长范围内的光，同时仍然是足够导电的(薄层电阻<20KΩ/或<20KΩ/平方)；它们通常是半导体的。

[0005] 制造这种亚化学计量 MoO_x 层的最简单方法是基于金属钼靶，该金属钼靶在适当设定的氩气和氧气气氛中反应溅射，使得不仅钼原子而且氧原子都结合在沉积层中。为了获得具有均匀性质的层，特别是关于层厚和化学计量(即氧含量和掺杂剂浓度)，在反应溅射期间，必须在基体的环境中提供具有精确氧浓度的气氛，该精确氧浓度在时间和空间上是均匀的。这只能借助于非常复杂和昂贵的工艺技术来实现，因此与相应地高的成本相关联。此外，当氧分压改变时(例如当启动设备时)，在反应溅射期间出现在过程稳定性方面不利的滞后效应。

[0006] 除了金属靶之外，氧化物-陶瓷靶材料(例如 MoO_2 靶(US2006/0165572A1))或具有亚化学计量组成的靶材料(DE 10 2012 112739和EP 0 852 266 A1)是已知的。US 2006/0165572 A1公开了一种包含至少99重量%的 MoO_2 的靶材料。然而，该靶材料包括两个少量的氧，以能够在没有额外的氧气作为反应气体的情况下沉积 $x > 2$ 的 MoO_x 层。

[0007] DE 10 2012 112 739公开了具有亚化学计量组成的 MoO_x 靶材料，其中靶材料的组成接近待沉积的层中的化学计量。然而，为了精细地调节层的化学计量，需要进一步引入氧，尽管这比金属靶或 MoO_2 靶的情况下更小，并且如上所述，这可能对沉积层的质量具有不利的影响。没有所使用的 MoO_x 靶材料的微结构的细节。此外，靶材料的可实现的相对密度是极其不利的。对于亚化学计量氧化物Nb-Mo-O_x的工作示例，指出了85%的相对密度。然而，

涂覆设备的操作者需要具有非常高的相对密度,特别是>95%的靶材料,以降低涂覆过程中电弧放电的风险,电弧放电可在沉积层中引起不希望的颗粒形成。

[0008] EP 0 852 266 B1相当普遍地涉及由亚化学计量金属氧化物组成的溅射靶;在示例16中提到的Mo_{0.95}靶材料仅作为包含钼的特定示例。没有关于靶的微结构和用于制造靶材料的起始粉末的具体信息。很明显,使用部分还原的Mo₃粉末或具有非常高(>90重量%)比例的Mo₃的粉末混合物。对于靶的制造,仅参考靶的制造方法,该靶已由Nb₂O₅粉末制造,并借助于在1100-1400°C的温度范围,1小时的保持时间,50kg/cm²的施加压力下进行热压来压实。如何将这些Nb₂O₅过程条件应用于制造压实Mo_{0.95}靶是完全不清楚的,因为Mo₃的熔点仅为795°C,因此在据称使用的温度范围内粉末将完全液化。在EP 0 852 266 B1中简要指出的等离子体喷涂不适于制造具有高于95%的所需高相对密度的Mo_x靶材料。在申请人进行的实验中,借助于等离子喷涂可以获得仅具有85-90%相对密度的Mo_x靶材料。

[0009] 尽管沉积层的氧含量与靶材料Mo_x的氧含量x成比例,但是其关键取决于涂覆设备的尺寸、几何形状和结构配置(例如取决于靶-基体距离或取决于真空室提取的位置或Ar溅射气体入口的位置)。为了制造具有所需氧含量的层,在不同的设备中需要具有不同氧含量的各个靶。因此,靶材料的制造商必须满足另外的要求,即靶材料的氧含量可以在非常宽的浓度范围内以非常精细的步骤或最好连续地(类似地)进行调节。

发明内容

[0010] 本发明的目的是进一步开发一种用于Mo_x层的阴极原子化的靶材料,以能够沉积具有均匀层厚和均匀组成的高质量层。靶材料应当具有非常高的密度,以确保良好的过程稳定性和形成颗粒的低倾向。对于Mo_x的亚化学计量组成,靶材料也应该在参数x的宽范围内可调,特别是2.53≤x≤2.88。为了能够用于DC(直流)溅射过程或脉冲DC溅射过程,靶材料也必须是导电的,即它的比电阻应小于100hm cm,或比电导率应大于10S/m。此外,还提供了这种氧化钼靶材料的制造方法以及该氧化钼靶材料的用途。

[0011] 该目的通过根据权利要求1的导电靶材料、通过根据权利要求13的制造方法以及通过根据权利要求15的用途来实现。本发明的有利发展在从属权利要求中阐述。

[0012] 根据本发明的氧化物-陶瓷靶材料是导电的。它在宏观尺度上显示出均匀的结构,而在微观尺度上它由至少两种不同的氧化钼相组成:除了2-20体积%的Mo₂外,它还含有至少60体积%比例的亚化学计量的氧化钼相。亚化学计量的氧化钼相的比例特别地为60-98体积%。所述比例的亚化学计量的氧化钼相由一种或多种亚化学计量Mo_{3-y}相形成,其中y在每种情况下在0.05至0.25的范围内。该靶材料还可选地包含0-20体积%的比例的Mo₃相。除了氧化钼之外,与制造相关的杂质,例如钨(W)、钠(Na)、钾(K)、锑(Sb)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、碳(C)和氮(N)可存在于靶材料中;这些杂质的量通常低于1000ppm。这些与制造相关的非常少量的杂质在下文中将在靶材料的微结构的分析中忽略并且不进一步考虑(例如不视为单独相)。所记录的各种氧化钼相的体积比例是归一化的,并且是基于靶材料的颗粒(晶粒)占据的总体积的相对体积;靶材料的孔隙占据的体积从该总体积中排除。因此,在没有孔隙体积的情况下,仅仅各个氧化钼相的记录的体积加起来为100%。

[0013] 由微观尺度上的多个相组成的靶材料具有以下关键优点:

[0014] 至少两种相的共存(即 MoO_2 相和至少一种亚化学计量的 MoO_{3-y} 相)产生了关于靶材料的氧含量的额外自由度。通过共存相的量相对于彼此的比值,靶材料 MoO_x 氧含量x(以及与其相关联的沉积层的氧含量)可以非常精细地变化,并且精确地设定在 $2.53 \leq x \leq 2.88$ 的宽参数范围内,特别是在 $2.6 < x < 2.8$ 的经济上特别重要的范围内。靶材料的氧含量的这种变化在现有技术中是不可能的,在现有技术中靶材料仅以一相存在,因为靶材料 MoO_x 的氧含量x限制为少量的离散值:在 MoO_2 靶材料的情况下,x=2;在 $\text{Mo}_{4.0_{11}}$ 靶材料的情况下,x=2.75;在 $\text{Mo}_{17.0_{47}}$ 的情况下,x=2.76;在 $\text{Mo}_{5.0_{14}}$ 的情况下,x=2.8;在 $\text{Mo}_{8.0_{23}}$ 的情况下,x=2.875;在 $\text{Mo}_{9.0_{26}}$ 的情况下,x=2.89;在 $\text{Mo}_{18.0_{52}}$ 的情况下,x=2.89。这里所列的Mo氧化物是在专业文献中最常提及的那些。在此不能排除存在其它的没有描述或还没有发现的Mo氧化物。在现有技术中,沉积层的氧含量x的更精细调节仅能借助于引入氧气作为反应气体来进行。

[0015] 对于许多应用,靶材料具有足够的氧含量,以在涂覆过程中引入额外的氧气不是绝对必需的。因此,可以使用纯惰性气体(通常为氩气)作为过程气体进行涂覆过程。因此可以避免与反应溅射相关的缺点(复杂的过程技术和步骤,沉积层中的潜在不均匀性)。应当注意,当在纯惰性气体气氛中使用靶材料而不额外引入氧气时,沉积的氧化钼层的氧含量稍微低于所使用的靶材料的氧含量。这可归因于以下事实:在溅射过程中,溅射靶分解成其各自的原子成分,例如钼原子、钼自由基和钼离子、氧原子、氧自由基和氧离子以及中性和带电的钼-氧簇,氧物质作为较轻并因此更容易移动的成分而部分地再结合形成氧分子(O_2)。通过再结合形成的这些氧分子的一部分经由真空泵从处理区域泵出,并且以这种方式未能结合到待沉积的层中。这种少量的氧消耗可以通过使用具有比待沉积的层对应地更高的氧含量的氧化钼靶来补偿。

[0016] 即使当多相靶材料用于反应溅射过程中时,它也提供优于现有技术中已知的靶材料的优点。在根据本发明的靶材料中,由于靶材料的氧含量可以在层中的所需组成的宽参数范围内显著更精确地设定,因此额外需要的氧气通常显著更少。反应溅射的缺点(滞后效应、沉积层中的潜在不均匀性)在较低氧分压下较不明显,因此当使用根据本发明的靶材料时,其发生的程度降低。

[0017] 特别地, MoO_2 和亚化学计量的 MoO_{3-y} 相有助于靶材料的上述有利性质。与其它氧化钼相相比, MoO_2 的特征在于 $1.25 \times 10^6 \text{ S/m}$ 的非常高的电导率。亚化学计量的 MoO_{3-y} 相同样各自具有非常高的电导率(单斜晶 $\text{Mo}_{4.0_{11}}$: $1.25 \times 10^6 \text{ S/m}$,或者是半导电的(电导率值: $\text{Mo}_{17.0_{47}}>2000 \text{ S/m}$; $\text{Mo}_{8.0_{23}}:83 \text{ S/m}$; $\text{Mo}_{18.0_{52}}:0.4 \text{ S/m}$; $\text{Mo}_{9.0_{26}}:27 \text{ S/m}$)。亚化学计量的 MoO_{3-y} 相,特别是 $\text{Mo}_{4.0_{11}}$,也具有非常好的烧结性质,这有助于即使在低温下用于形成压实成分的起始粉末的烧结。 MoO_2 和亚化学计量的 MoO_{3-y} 相也都具有低的分蒸汽压。蒸汽压是涂覆过程中的重要过程参数;低蒸汽压有助于涂覆过程的稳定性。

[0018] 可选地存在于本发明的靶材料中的 MoO_3 具有相对高的氧含量,因此有助于实现具有非常小的氧亚化学计量的靶材料(即,x接近3的 MoO_x 靶材料)。 MoO_3 具有 MoO_3 的斜方晶结构特征。出于本发明的目的, MoO_3 也指具有非常少的氧空位($0 < y < 0.05$)的亚化学计量的氧化钼 MoO_{3-y} ,其同样以斜方晶 MoO_3 结构存在,并且与具有精确化学计量的 MoO_3 的不同之处仅在于少量孤立的氧空位。例如,出于本发明的目的,具有斜方晶 MoO_3 结构并且与精确化学计量的 MoO_3 相比具有少量孤立的氧空位的 $\text{MoO}_{2.96}$ 也被认为是 MoO_3 。氧化钼的还原程度可从285

和 295cm^{-1} 处的两个拉曼摇摆振动的强度比估计(参见Phys.Chem.Chem.Phys.,2002,4,812-821)。

[0019] MoO_3 同样显示出良好的烧结性质,但与其它 MoO_x 相相反, MoO_3 为电绝缘的(α - MoO_3)的电导率仅为 $1\times 10^{-6}\text{S/m}$ 并且另外是水溶性的。包含嵌入半导电或导电基质中的电绝缘相(例如 MoO_3)的靶材料在溅射过程中倾向于“电弧作用”(电弧放电),并且相对多的颗粒(“飞溅”)嵌入沉积层中。此外, MoO_3 的水溶性使得靶材料的机械加工更加困难。因此,机械加工步骤,例如磨削、切削、车削通常必须“干式”进行,即没有冷却润滑剂,结果显著降低了加工速率,并且增加了这些加工步骤的成本。此外, MoO_3 具有高蒸汽压,并且在 700°C 以上的温度下倾向于升华,这对于制造和压实过程是不利的。此外,在涂覆过程中使用溅射靶期间存在 MoO_3 选择性升华的风险,并且在操作过程中以这种方式改变靶的相组成。因此,由于这些原因,在可能的情况下,在靶材料中应该避免 MoO_3 。在一个优选的实施方式中, MoO_3 相的比例 ≤ 1 体积%。 MoO_3 特别优选地在靶材料中至多为微量,并且特别地在靶材料中是不可检测的。

[0020] 优选的是,亚化学计量的氧化钼主要是靶材料的主要成分:根据一个实施方式,亚化学计量的氧化钼相在靶材料中的比例为至少85体积%,特别在85-98体积%的范围内。 MoO_2 相的比例优选在2-15体积%的范围内。在一个有利的实施方式中, MoO_2 相的比例特别为2-7体积%,而亚化学计量的氧化钼相的比例为93-98体积%。

[0021] 除了 MoO_2 相和可选的 MoO_3 相之外,存在的亚化学计量的 MoO_{3-y} 相可以是,特别是 $\text{Mo}_{4.11}$ (对应于 $y=0.25$)、 $\text{Mo}_{17.47}$ ($y=0.24$)、 $\text{Mo}_{5.14}$ ($y=0.2$)、 $\text{Mo}_{8.23}$ ($y=0.125$)、 $\text{Mo}_{9.26}$ ($y=0.11$)或 $\text{Mo}_{18.52}$ ($y=0.11$)。 $\text{Mo}_{4.11}$ 可以以单斜晶体结构的 η 氧化物(低温形式)或具有斜方晶体结构的 γ 氧化物(高温形式)存在。 $\text{Mo}_{17.47}$ 、 $\text{Mo}_{5.14}$ 、 $\text{Mo}_{18.52}$ 也称为马格涅利相。钼-氧体系的二元相图示于图1中。

[0022] 已经发现,对于上述有利的靶材料(亚化学计量的氧化钼相的比例在85-98体积%的范围内, MoO_2 相的比例在2-15体积%的范围内),能够实现高电导率和高密度。特别是在可实现的密度方面的优异性质可以使用包含至少45体积%的亚化学计量的相 $\text{Mo}_{4.11}$ 的靶材料来实现。

[0023] 在样品的代表性横截面上进行各种氧化钼相的体积比例和靶材料密度的测定,如技术领域中通常的那样,体积数字由在该横截面表面上测量的面积比例得到。通过干法制备来制造样品的金相抛光截面,随后在光学或电子显微镜下使用另外的分析方法,例如拉曼光谱法来进行分析,或者当使用扫描电子显微镜时,需要背散射电子检测器(BSE检测器)来进行氧化钼相的位置分辨测定。在以下工作示例中使用的测定氧化钼相比例的方法基于拉曼显微镜,其中借助于激光束逐点扫描待分析的样品表面,并且对于每个测量点产生完整的拉曼光谱(“拉曼映射”)。通过将每个测量点的所得拉曼光谱与各个纯氧化钼或亚化学计量的氧化钼的参考光谱进行比较,为每个测量点分配相应的氧化钼相,并以这种方式产生样品的相组成的二维图像,然后由此可计算各个相的面积比例,并因此计算体积比例。

[0024] 除了氧化钼相之外,一种或多种掺杂剂可以另外以不大于20mol%的总摩尔比例存在于靶材料中。术语掺杂剂是指除钼之外的以金属或氧化形式存在的金属;靶材料中单一掺杂剂的比例在0.5mol%至20mol%的范围内。所示摩尔量与可选地氧化键合的金属的量相关,而不与任何金属氧化物的量相关。掺杂剂用于有针对性地借助于靶材料改性制造的层,并且由于其摩尔比例单独地为至少0.5mol%,而与上述制造相关的杂质明显不同,所

述杂质的典型浓度为不大于1000ppm。在摩尔比例高达20mol%时，掺杂剂以显著高于例如半导体电子器件中的常规浓度的浓度而存在。相对高的掺杂剂浓度(>2mol%)可以借助于X射线荧光分析(XRF)或EDX检测器(能量色散X射线光谱法)在扫描电子显微镜(SEM)中定量测定，而较低的浓度可以借助于电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)定量测定。

[0025] 作为掺杂剂，特别地，可以从钽、铌、钛、铬、锆、钒、铪、钨组成的组中选择一种或多种金属。钽(Ta)、铌(Nb)、或铌和钽的混合物是优选的掺杂剂，借助于这些掺杂剂可以改变沉积层的腐蚀速率而不会不利地影响光电性质。纯氧化钼层通常具有太高的腐蚀速率。沉积层的腐蚀速率随着钽或铌的比例增加而降低。

[0026] 掺杂剂优选以氧化键合的形式存在于靶材料中。具有氧化键合的掺杂剂的氧化钼靶材料通常优于其中掺杂剂以金属混合物存在的靶材料，因为金属的电导率通常与各种氧化钼的电导率显著不同(达一个或多个数量级)。这种具有非常不同的电导率的靶材料在涂覆过程中易于产生电弧作用或形成颗粒，并且相对不适合用于沉积高质量的无颗粒薄层。

[0027] 氧化键合的掺杂剂可以与氧化钼形成混合相。掺杂剂也可以至少部分地作为单独的氧化物相存在，其以域的形式嵌入在剩余的氧化钼靶材料中。氧化物相可以至少部分地由掺杂剂的化学计量或亚化学计量的氧化物和/或掺杂剂与钼的混合氧化物形成。

[0028] 对于钽作为掺杂剂的示例，掺杂剂可以至少部分地作为由氧化钽组成，特别是由 Ta_2O_{5-y} 组成(其中 $0 \leq y \leq 0.05$)的单独相存在。

[0029] 对于铌作为掺杂剂的示例，掺杂剂可以至少部分地作为由氧化铌组成，特别是由 Nb_2O_{5-y} 组成(其中 $0 \leq y \leq 0.05$)的单独相存在。

[0030] 在优选的实施方式中，亚化学计量的氧化钼相作为其中嵌入了其它相的基质存在。在这种情况下，亚化学计量的氧化钼相的比例以连续的渗透网络穿过靶材料，在该渗透网络中存在包含其它氧化钼相(MoO_2 ，可选地 MoO_3)或可选地含掺杂剂的域的岛区域(域)。在金相抛光截面中，域可辨别为区域。这种渗透微结构对靶的电导率具有积极影响。域通常具有 $100\mu m$ 数量级的延伸，并且在 MoO_3 比例相对较大的情况下，包含 MoO_3 相的域也可以稍微大些(延伸高达 $300\mu m$)。如果存在多个亚化学计量的 MoO_{3-y} 相，则可以通过各种亚化学计量的氧化钼相一起形成连续的渗透网络，或者仅通过以最大量存在的亚化学计量的氧化钼相，特别是通过 Mo_4O_{11} 形成连续的渗透网络。在宏观尺度上，目标材料的三维结构基本上是各向同性的，即，材料性质没有方向依赖性。

[0031] 根据本发明的多相方法使得可以获得具有高相对密度，特别是至少95%，特别是至少98%的相对密度的靶材料。靶材料的相对密度优选至少为99%。靶材料的相对密度特别有利地为至少99.5%。具有较高相对密度的压实靶材料对于沉积层的质量是重要的，因为较不致密的靶材料由于其较高的孔隙率而导致较不稳定且难以控制的沉积过程(在靶材料具有太低的相对密度的情况下，存在电弧放电的风险，电弧放电通常导致在沉积的薄层中形成不期望的颗粒)。此外，具有太低的相对密度的靶材料倾向于吸收水或其它杂质，这同样可能导致更难以控制的涂覆过程。借助于金相抛光截面的光学显微照片通过数字图像分析来测定相对密度，其中评价了孔隙的相对面积比(即，孔隙相对于所检查的总面积的面积比)。密度作为三个这样的孔隙率测量值的算术平均值而计算。

[0032] 靶材料的电导率优选至少为 $10S/m$ 。电导率可以借助于商业上可获得的仪器通过传输测量(例如四点测量)来测量。在相对高的电导率下，可以提高沉积速率和过程稳定性，

并且可以降低涂覆过程的成本。

[0033] 在优选的实施方式中,靶材料的氧含量在71.4at.%至74.5at.%的范围内,特别是在72at.%至74at.%的范围内。氧含量可例如借助于扫描电子显微镜(SEM)中的EDX检测器(能量色散X-射线光谱法)或通过热提取分析(载气热提取)来测定,其中待分析的Mo氧化物样品用金属钼以1:10至1:1000的比值“稀释”,所述金属钼的氧含量(空白)先前已在单独测量中测定。以这种方式,取决于所用的涂覆设备的尺寸和结构配置,可以在涂覆过程中不另外引入氧气的情况下,制造包含高达74at.%氧的氧化钼层。

[0034] 本发明还涉及上述靶材料的制造方法。为了制造这样的靶材料,使用具有与期望的靶材料相匹配的氧含量的含氧化钼的粉末或含氧化钼的粉末混合物。优选的起始粉末是Mo₂和Mo₃的粉末混合物,可选地补充小比例的亚化学计量的氧化钼,例如特别是Mo₄O₁₁。氧化物Mo₂和Mo₃两者都是容易得到的,在环境条件下热力学稳定且易于处理的有利原料。可以通过在合适的气氛如H₂中还原Mo₃粉末来制造亚化学计量的氧化物。以适当的比例称出起始粉末,以获得具有对应于所需目标材料的氧含量的总氧含量的粉末混合物。随后将粉末干式研磨并在混合室中充分混合。研磨操作可以在添加研磨介质的情况下进行,以破碎颗粒的团聚物和团块并且加速混合过程。可选的掺杂剂可以在研磨操作之前作为适当称出的金属粉末或适当称出的金属氧化物粉末与含氧化钼的粉末混合物混合。在钽或铌作为掺杂剂的情况下,使用氧化钽或氧化铌粉末(Ta₂O₅或Nb₂O₅)提供的优点是,这些粉末可以比相应的金属粉末更细的粒度获得,并且由此可以实现掺杂剂在靶材料中更均匀的分布。所获得的粉末混合物优选地具有直径小于150μm的平均粒度。为了测定平均粒度,可以采用马尔文激光散射(在激光散射中,通过测量穿过分散颗粒样品的激光束的散射光强度的角度依赖性来测定粒度分布)。将以这种方式制造的粉末混合物引入模具例如石墨模具中,随后致密化,其中致密化步骤能够通过施加压力和/或热,特别是压力和热来进行。合适的致密化过程是例如放电等离子体烧结(PS)、热压、热等静压或压制-烧结。在此,致密化特别是在600至900°C的范围内的温度和15至110MPa的范围内的压制压力下进行。

[0035] 在借助于SPS致密化的情况下,借助于压力和热量进行致密化,其中热量由流过粉末混合物的电流在内部产生。SPS具有加热和冷却速率高且过程时间短的优点。借助于SPS的致密化优选地在600至750°C的范围内的温度下和15至45MPa的范围内的压制压力下在减压或保护性气体气氛(例如氩气)中进行。

[0036] 在借助于热压进行致密化的情况下,同样借助于压力和热进行致密化,其中热通过加热的模具从外部引入。优选地借助于在650至850°C的范围内的温度下和在15至80MPa的范围内的压制压力下在减压或在保护性气体气氛(例如氩气)中热压以进行致密化。

[0037] 在借助于热等静压的致密化中,同样借助于压力和热进行致密化。优选的过程参数是650至900°C的范围内的温度和60至110MPa的范围内的压力。在这种情况下,粉末的致密化通常在封闭的容器中进行。在借助于压制-烧结进行致密化的过程中,将粉末或粉末混合物压制以形成生坯,随后在合适的烧结气氛中通过低于熔点的热处理对其进行烧结。

[0038] 在致密化过程中,起始粉末在固态反应中,或取决于化学组成和过程条件以及液相反应或多相反应(例如,固-液),转化为多相(就多成分而言)靶材料。进行的反应类似于归中反应:将Mo₃还原成各种亚化学计量的Mo氧化物(例如Mo₁₈O₅₂, Mo₄O₁₁, ...),而将Mo₂氧化成各种亚化学计量的Mo氧化物。在压实过程期间,粉末混合物中存在的Mo₃降解,即

MoO_3 相的体积比例显著降低。以这种方式,容易得到的 MoO_3 可以粉末形式使用,但取决于过程条件,在最终的压实靶中可检测到非常小的程度或根本检测不到,因为它转化成亚化学计量的Mo氧化物。因此可以降低或完全避免 MoO_3 的比例,其在开头中被描述为在靶材料中倾向于不利的。因为掺杂剂通常对氧具有高亲和力(氧化物生成焓 ΔH_f),以金属形式使用的掺杂剂如钽或铌在固态反应中通常完全氧化成相应的金属氧化物(在Ta至 Ta_2O_5 的情况下或在Nb至 Nb_2O_5 的情况下)。掺杂剂也可以至少部分地作为亚化学计量氧化物(例如 $\text{Ta}_2\text{O}_{5-y}$,其中 $0 \leq y \leq 0.05$,或 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-y}$,其中 $0 \leq y \leq 0.05$)或作为钼混合氧化物(钽-钼混合氧化物或铌-钼混合氧化物)存在于靶材料中。在致密化之后,可以进行进一步的机械加工,例如借助于切削加工工具,以得到期望的最终几何形状或用于表面处理(设定期望的表面粗糙度)。

[0039] 本发明的靶材料优选用于借助于DC(直流)溅射过程或脉冲DC溅射过程气相沉积含氧化钼层。在直流溅射或DC溅射中,DC电压施加在作为阴极连接的溅射靶和阳极(通常是涂覆设备的壳体和/或真空室中的屏蔽金属片)之间。DC溅射过程或脉冲DC溅射过程在惰性气体气氛中进行,特别是在氩气气氛中,优选地在没有额外引入氧气的情况下是反应性地进行。由于上述涂覆过程中的氧消耗,这里沉积的层具有比所用靶材料稍低的氧含量;沉积层的精确氧含量取决于各个涂覆设备的尺寸和结构配置。为了制造具有的氧含量高于靶材料氧含量的氧化钼层,也可以在引入不超过20体积%氧气的情况下反应性地溅射靶材料。由于靶材料的氧含量可以在宽的参数范围内设定,并且靶材料可以单独地与各自的应用匹配,因此引入的氧的量通常相对较小。因此,反应性溅射的缺点(滞后效应、沉积层中的潜在不均匀性)不是那么明显。

附图说明

[0040] 本发明的进一步优点和有效的方面能够通过参见附图对以下实施例的描述而获得。

[0041] 附图示出了:

[0042] 图1:钼-氧体系的二元相图;来源:Brewer L.,以及Lamoreaux R.H.在Binary Alloy Phase Diagrams(二元合金相图)中,第二版,编辑:T.B.Massalski,1990。

[0043] 图2:拉曼参考光谱1(MoO_2),其中强度(计数)相对于拉曼位移(cm^{-1})绘制。

[0044] 图3:拉曼参考光谱2(Mo_{4-11})。

[0045] 图4:拉曼参考光谱3(推测为 Mo_{18-52})。

[0046] 图5:拉曼参考光谱4(具有未知组成的亚化学计量的氧化钼,但不是 Mo_{5-14} 、 Mo_{8-23} 或 Mo_{9-26})。

[0047] 图6:拉曼参考光谱5(MoO_3)。

[0048] 图7:拉曼参考光谱6(Ta_2O_5)。

[0049] 图8:借助于拉曼映射产生的第三工作示例的微结构。

[0050] 图9:借助于拉曼映射产生的第四工作示例的微结构。

[0051] 图10:借助于拉曼映射产生的第五工作示例的微结构。

[0052] 图11:在不同过程参数(溅射功率、过程气体压力)下沉积的钼-钽氧化物层的反射性质。

具体实施方式

[0053] 示例1

[0054] 将平均粒径为 $4.4\mu\text{m}$ 的 MoO_3 粉末(Molymet)在炉中 H_2 气氛(露点 $\tau(\text{H}_2)=10^\circ\text{C}$)中在 550°C 下还原17分钟。所得到的Mo氧化物粉末的氧含量为73.1at.%。将其放入尺寸为 $260\times 240\text{mm}$ 及高度为 50mm 的石墨模具中，并在45MPa的压制压力、 750°C 的温度和120分钟的保持时间下在真空下在热压机中致密化。压实的成分显示出96%的相对密度(在金相抛光截面上测定孔隙)，并包含10体积%比例的 MoO_2 相、7体积%比例的 MoO_3 相和83体积%比例的亚化学计量氧化钼相。亚化学计量的氧化钼相成分主要由 $\text{Mo}_{4}\text{O}_{11}$ 形成。在本示例和以下示例中，相组成的测定是借助于拉曼映射进行的，并在示例的最后详细解释。

[0055] 示例2

[0056] 将36.2mol%的 MoO_2 粉末(Plansee)和63.8mol%的 MoO_3 粉末(Molymet)在配备有氧化锆混合球(直径 10mm)的球磨机中混合并均化30分钟。将所得到的氧含量为72.5at.%的粉末混合物置于直径为 70mm 及高度为 50mm 的石墨模具中，并在放电等离子体烧结(SPS)设备中在真空下在40MPa的压制压力、 775°C 的温度和120分钟的保持时间下进行致密化。压实的成分具有98%的相对密度。它由2.7体积%比例的 MoO_2 和总共97.3体积%比例的亚化学计量的氧化钼相组成。不能检测到 MoO_3 相。亚化学计量的氧化钼相成分在53体积%的程度上由 $\text{Mo}_{4}\text{O}_{11}$ 形成。

[0057] 示例3

[0058] 将粗颗粒和团聚物的比例在筛(筛孔 $32\mu\text{m}$)中从 MoO_2 粉末(Plansee SE)中筛出。将24mol%的 MoO_2 粉末与70mol%的 MoO_3 粉末(Molymet)和6mol%的钽粉末在犁铧式混合机(Lödige)中混合20分钟，以获得粉末成分之间的均匀分布。将得到的粉末混合物放入尺寸为 $260\times 240\text{mm}$ 及高度为 50mm 的石墨模具中，并在40MPa的压制压力、 750°C 的温度和60分钟的保持时间下在真空下在热压机中致密化。压实成分具有95.6%的相对密度。所获得的靶材料包含10.3体积%比例的 MoO_2 相、19.2体积%比例的 MoO_3 相、总比例为68.4体积%的亚化学计量的氧化钼和2.1体积%比例的 Ta_2O_5 相。亚化学计量的氧化钼的主要成分是49.4体积%比例的 $\text{Mo}_{4}\text{O}_{11}$ 。其它的亚化学计量的氧化钼(推测)是 $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ 和具有未知组成的还未知的亚化学计量的氧化钼。该亚化学计量的氧化钼的拉曼光谱示于图5中。借助于拉曼映射测定的靶材料的微结构示于图8中。在微结构中可辨别出包含 MoO_2 相的区域、包含 MoO_3 相的区域和包含 Ta_2O_5 相的区域；这些不同的相作为岛嵌入由亚化学计量的氧化钼 $\text{Mo}_{4}\text{O}_{11}$ 、 $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ 和具有未知组成的亚化学计量的氧化钼形成的连续网络中。

[0059] 示例4：

[0060] 示例4与示例3的不同之处在于热压参数的变化；粉末批次的制造如示例3中那样进行。将粉末混合物放入尺寸为 $260\times 240\text{mm}$ 及高度为 50mm 的石墨模具中，并在40MPa的压制压力、 750°C 的温度和240分钟的保持时间下在真空下在热压机中致密化。压实的成分具有97%的相对密度。所获得的靶材料包括8.1体积%比例的 MoO_2 相、5.5体积%比例的 MoO_3 相、总比例为85体积%的亚化学计量的氧化钼和1.4体积%比例的 Ta_2O_5 相。亚化学计量的氧化钼的主要成分是59.1体积%比例的 $\text{Mo}_{4}\text{O}_{11}$ 。图9示出了借助于拉曼映射制造的靶材料的微结构。

[0061] 示例5：

[0062] 示例5与示例3和示例4的不同之处在于热压参数的变化;粉末批次的制造如示例3中那样进行。将粉末混合物放入尺寸为 $260 \times 240\text{mm}$ 及高度为50mm的石墨模具中,并在40MPa的压制压力、790°C的温度和120分钟的保持时间下在真空下在热压机中致密化。压实的成分具有99.7%的相对密度。所获得的靶材料包含5.7体积%比例的Mo₂相、91.9体积%比例的亚化学计量的氧化钼和2.4体积%比例的Ta₂O₅相。MoO₃相是不可检测的。在亚化学计量的氧化钼中,比例为47.2体积%的Mo₄O₁₁和比例为31.4体积%的具有未知组成的亚化学计量的氧化钼构成最大部分。图5中描绘了仍然未知的亚化学计量的氧化钼的拉曼光谱。借助于拉曼映射制造的靶材料的微结构示于图10中。

[0063] 为了测定各种相的体积比例和靶材料的密度,通过如下方式来制造金相抛光截面:从通过在干式切割过程(金刚石绳锯、带锯等)中切割面积为约 $10-15 \times 10-15\text{mm}^2$ 的试样至定尺寸的试样的代表性部分进行干式制备,借助于压缩空气清洁代表性部分,随后将代表性部分热且导电地(C掺杂)嵌入酚醛树脂中,将代表性部分研磨并抛光。由于MoO₃相的比例是水溶性的,因此干式制备是重要的。随后在光学显微镜下分析以这种方式获得的抛光截面。

[0064] 为了氧化钼相的位置分辨测定,使用拉曼显微镜(Horiba LabRAM HR800),其中共焦光学显微镜(Olympus BX41)与拉曼光谱仪耦合。借助于聚焦激光束(He-Ne激光,波长 $\lambda = 632.81\text{nm}$,总功率15mW)以 $10\mu\text{m}$ 的步长在 $1 \times 1\text{mm}^2$ 的面积上逐点扫描待分析的表面(将待检查的试样表面固定在机动XYZ台上,并且移动机动XYZ台)。对于 100×100 个测量点中的每一个,产生完整的拉曼光谱(“拉曼映射”)。拉曼光谱从背散射辐射获得,并借助于光栅(300线/mm;光谱分辨率: 2.6cm^{-1})进行波长色散分离,并借助于CCD检测器(1024×256 像素多通道CCD;光谱范围:200-1050nm)记录。在具有10倍放大且数值孔径NA为0.25的显微镜物镜的情况下,其用于聚焦来自拉曼光谱仪的激光束,可以实现 $5.2\mu\text{m}^2$ 的理论测量点尺寸。选择足够低的激发能量密度($3\text{mW}/\mu\text{m}^2$)以避免试样中的相变。在氧化钼的情况下,激发辐射的穿透深度限于几微米(在纯MoO₃情况下,此处约为 $4\mu\text{m}$;但是由于分析了不同相的混合物,所以穿透深度的精确指示是不可能的)。对于每个测量点,在4秒的采集时间上平均拉曼信号,这给出足够好的信噪比。通过自动评估这些拉曼光谱(评估软件Horiba LabSpec 6)产生试样表面组成的二维绘图,并由此可定量地测定各个相的域尺寸、面积比例等。为了精确地识别氧化钼相,记录先前合成的参考试样或相对大的均匀试样区域的参考试样的参考光谱,同时确保参考光谱精确地对应于一个金属氧化物相。在图2至图7中,示出了MoO₂、Mo₄O₁₁、Mo₁₈O₅₂、先前未知的亚化学计量MoO_x氧化物、MoO₃和Ta₂O₅的典型参考光谱(在各个光谱中示出了散射光的强度(计数)与拉曼位移(cm^{-1}))。拉曼光谱的分析和分配是通过CLS方法(经典最小二乘法拟合)使用上述评估软件的“多变量分析模块(Multivariate Analysis Modules)”进行的。为此目的,试样光谱S被表示为各个归一化参考光谱R_i的线性组合,其中c_i是相应的加权因子,Δ是偏移值, $S = \sum c_i R_i + \Delta$ 。随后,将对应于金属氧化物相的颜色分配给每个测量点,其中在每种情况下仅将具有最大加权因子c_i的相用于颜色分配。加权因子c_i的量级(绝对值)确定测量点的亮度。这个过程是合理的,因为一个测量点的光谱通常可以明确地分配给单个金属氧化物相。

[0065] 对于所使用的物镜,即使在孔隙上进行测量时,也从所有 100×100 个测量点获得试样光谱。在这种情况下,信号来源于位于孔隙下方的下部区域。如果对于各个测量点没有

获得拉曼光谱,例如由于孔隙,则这可以从面积比例的确定中排除,即,将靶材料的孔隙占据的体积排除在总体积之外。因此,所述的各个氧化钼相的体积在没有孔隙体积的情况下各自总计达100%。

[0066] 这里描述的分析方法特别适用于确定各种Mo氧化物的相的相对比例。在重复测量中(一个试样连续测量3次),发现±10%的相对测量误差(基于在每种情况下确定的相位分量)。另一方面,掺杂剂氧化物(例如Ta₂O₅)的体积%测定的相对测量误差为±25%。因此,示例中测量的体积百分比可能稍微偏离掺杂剂金属(例如钽)或掺杂剂金属氧化物(例如Ta₂O₅)的称出量。

[0067] 相对密度的测定是借助于金相抛光截面的光学显微照片的数字图像分析来进行的,其中测定了孔隙的相对面积比。为此目的,在试样制备之后,记录每种情况下三个具有1×1mm尺寸和100×放大的明视野显微照片,其中尽可能避免具有明显的空腔或其它损伤如由干式制备引起的划痕的区域。通过IMAGIC图像数据库中的数字图像分析软件评估获得的图像。为此目的,借助于直方图将孔隙成分(暗)作为灰度的函数标记在图像上。将该间隔的下限设定为0(=黑色)。另一方面,必须借助于灰度强度直方图(255=白色)主观地估计上限。设置待测量的图像区域(ROI)以排除比例尺。结果获得了相对面积比(以百分比计)和根据所选择的灰度间隔着色的图像(着色意指该像素包括在测量中,并因此计数为孔隙)。相对密度的值确定为三个这样的孔隙率测量值的算术平均值。

[0068] 示例6

[0069] 在一系列实验中,在不同的过程条件下非反应性地溅射如示例3中所述制造的钼-钽氧化物靶,以借助于层的性质检查再现性和过程稳定性。这里,所制造的层的反射率用作评估的标准。为了测定反射率,用钼-钽氧化物和200nm的Al覆盖层涂覆玻璃基体(Corning Eagle XG,50×0.7mm³)。使用Perkin Elmer Lambda 950光谱仪测量通过玻璃基体的反射。为了获得非常低的反射率,在第一实验中,氧化钼的层厚在40至60nm的范围内变化,在51nm的层厚度下能够获得最佳结果。随后使用该层厚,并将其保持恒定以用于所有进一步的实验。这一系列实验的结果示于图11中。在实验中,溅射功率在400W到800W的范围内变化,氩的过程压力在2.5×10⁻³mbar(11sccm)到1.0×10⁻²mbar(47sccm)的范围内变化。可以看出,功率从400W到800W增加2倍,以及过程压力从5×10⁻³mbar到1×10⁻²mbar增加2倍,对所测量的层的性质仅具有可忽略的影响。

[0070] 因此证实了使用钼-钽氧化物靶的溅射过程的高过程稳定性。与使用高度不稳定的金属靶的反应溅射过程完全相反,可以在宽的过程窗口中实现可再现的结果。

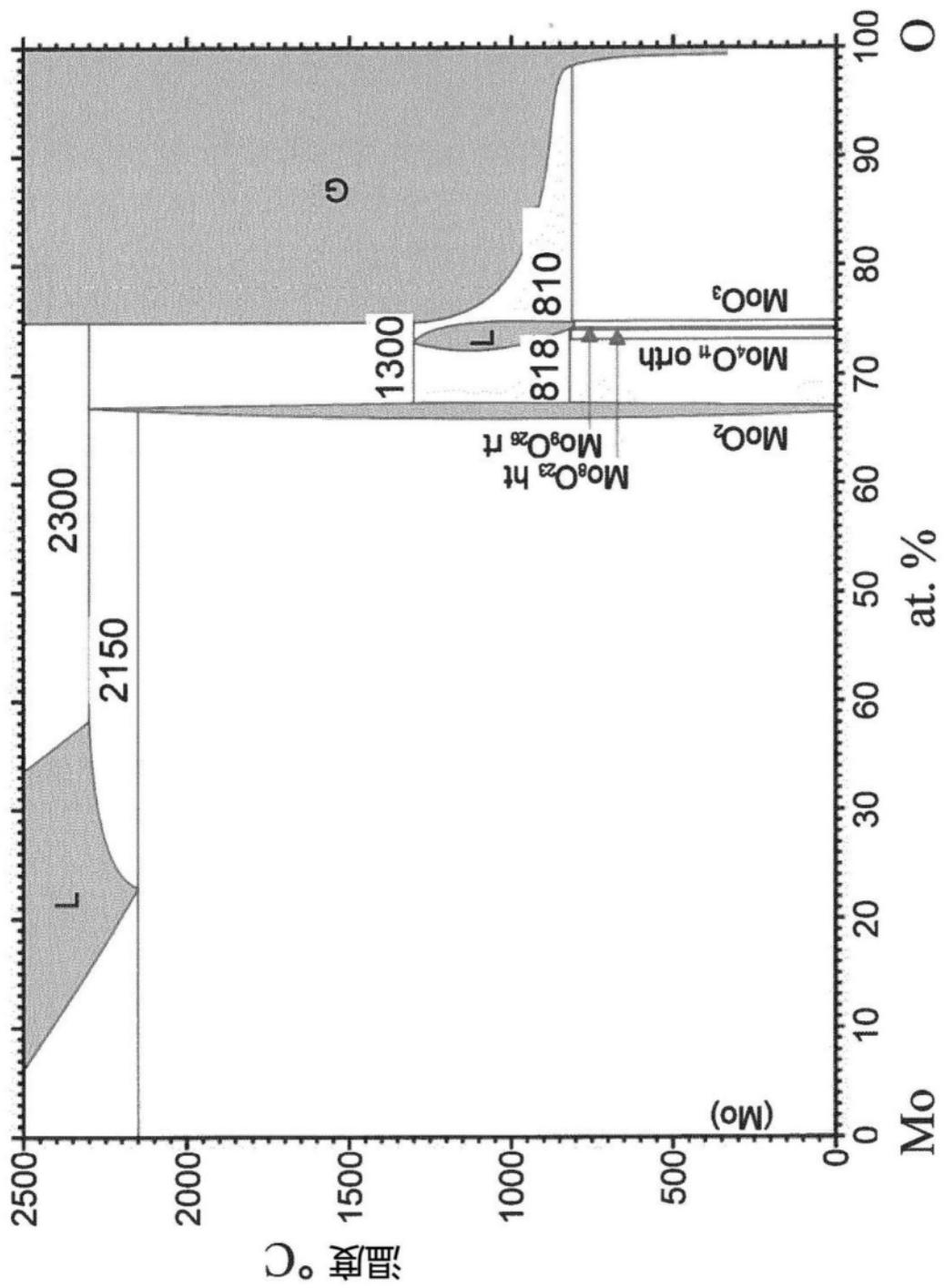


图1

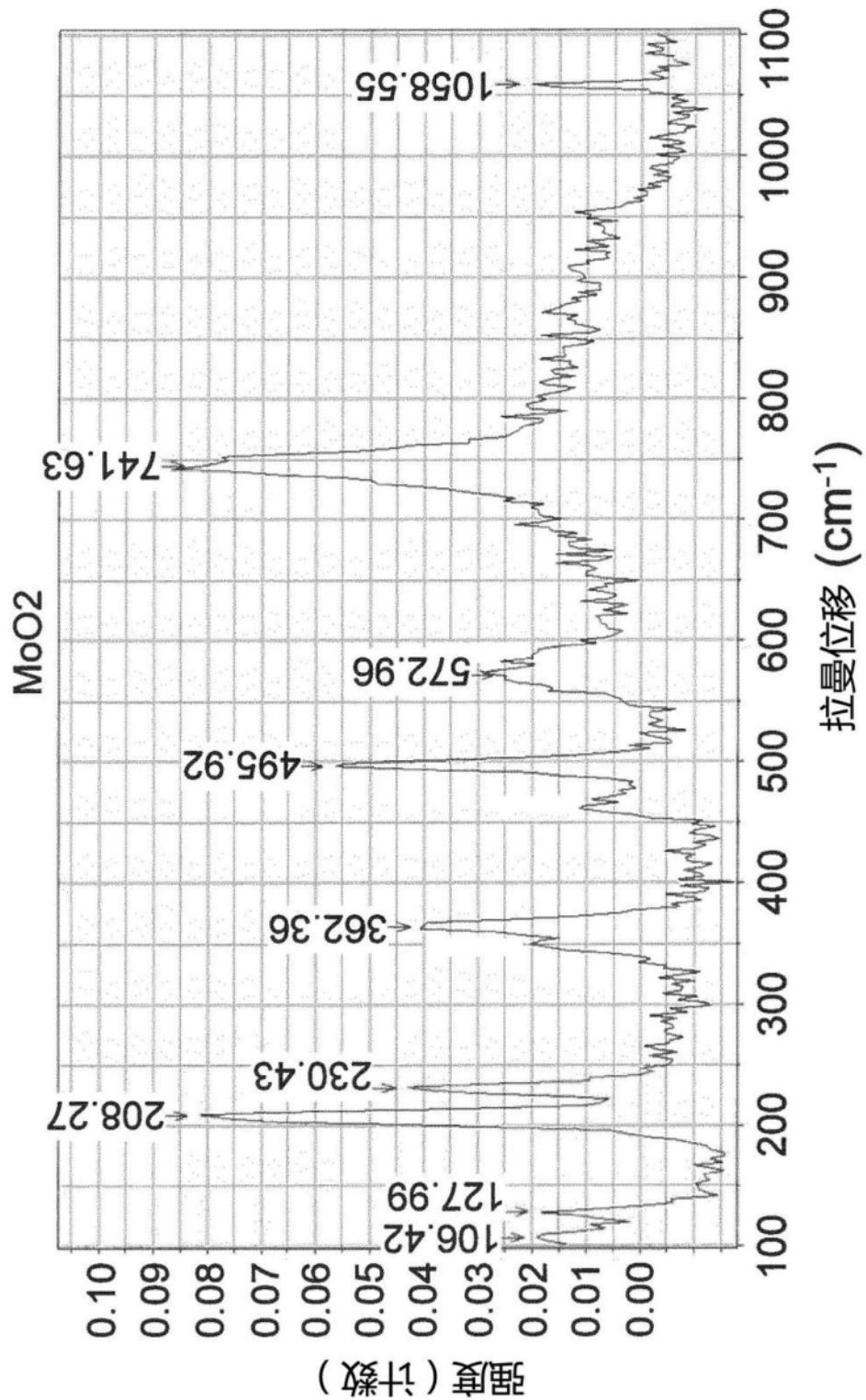


图2

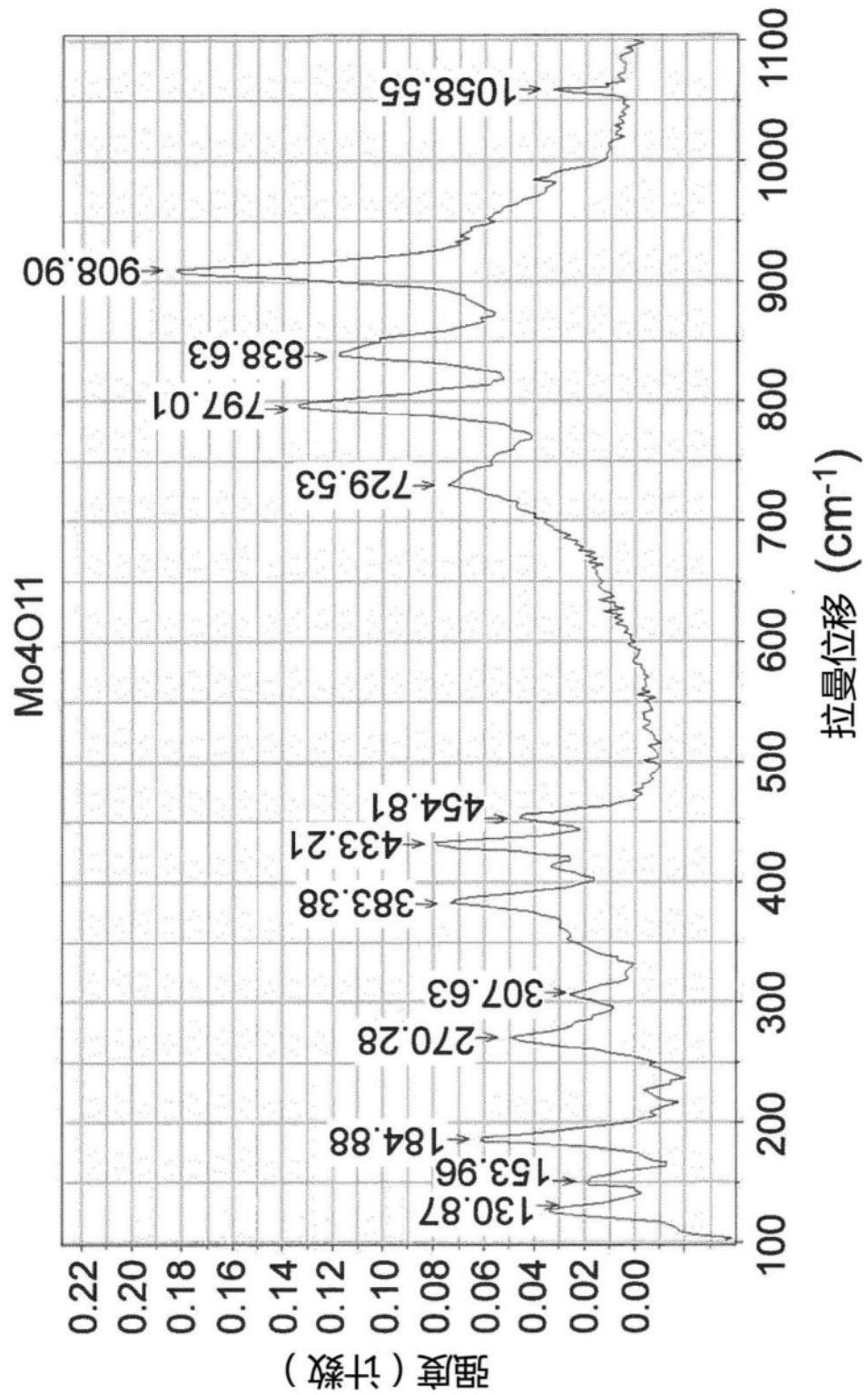


图3

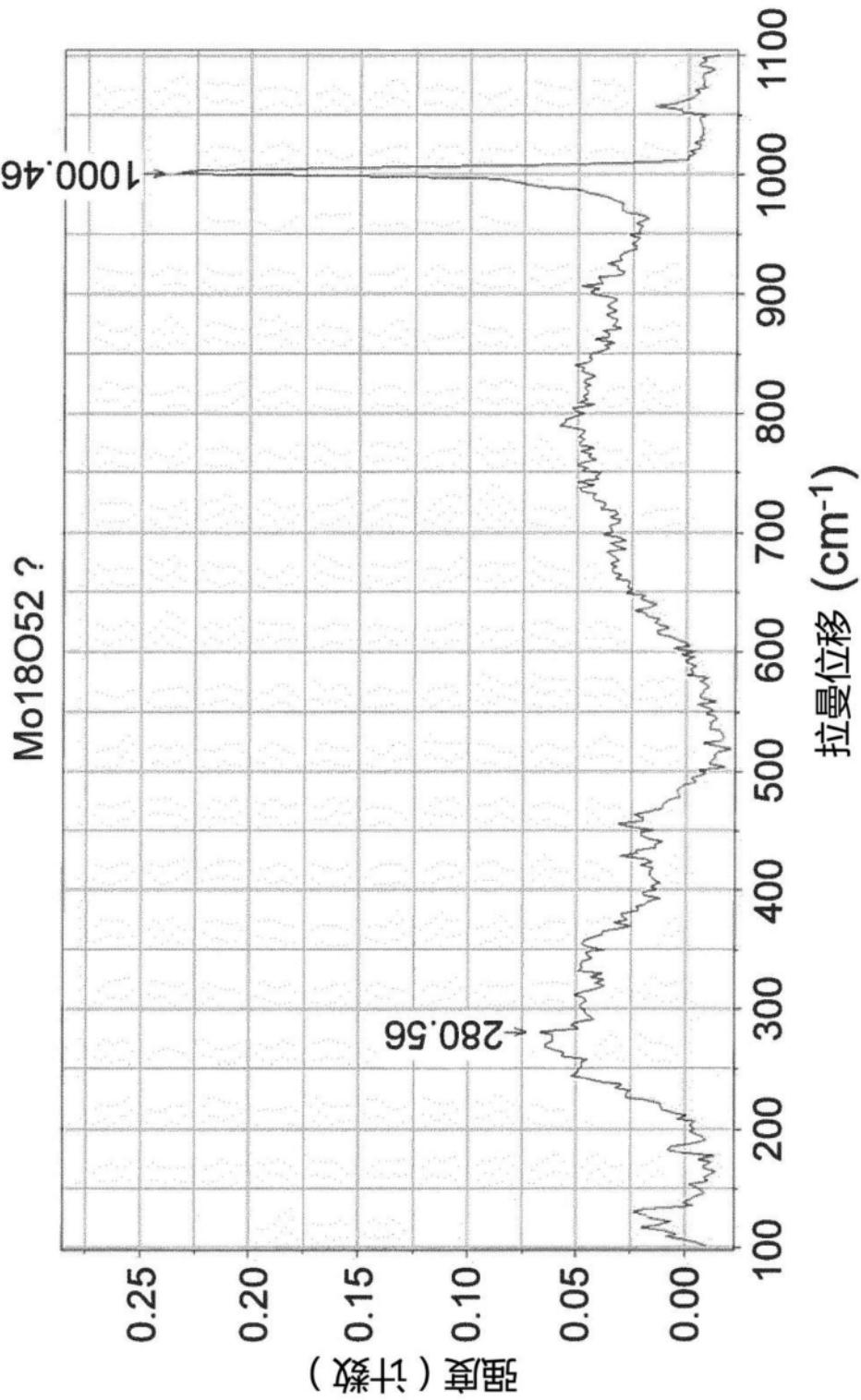


图4

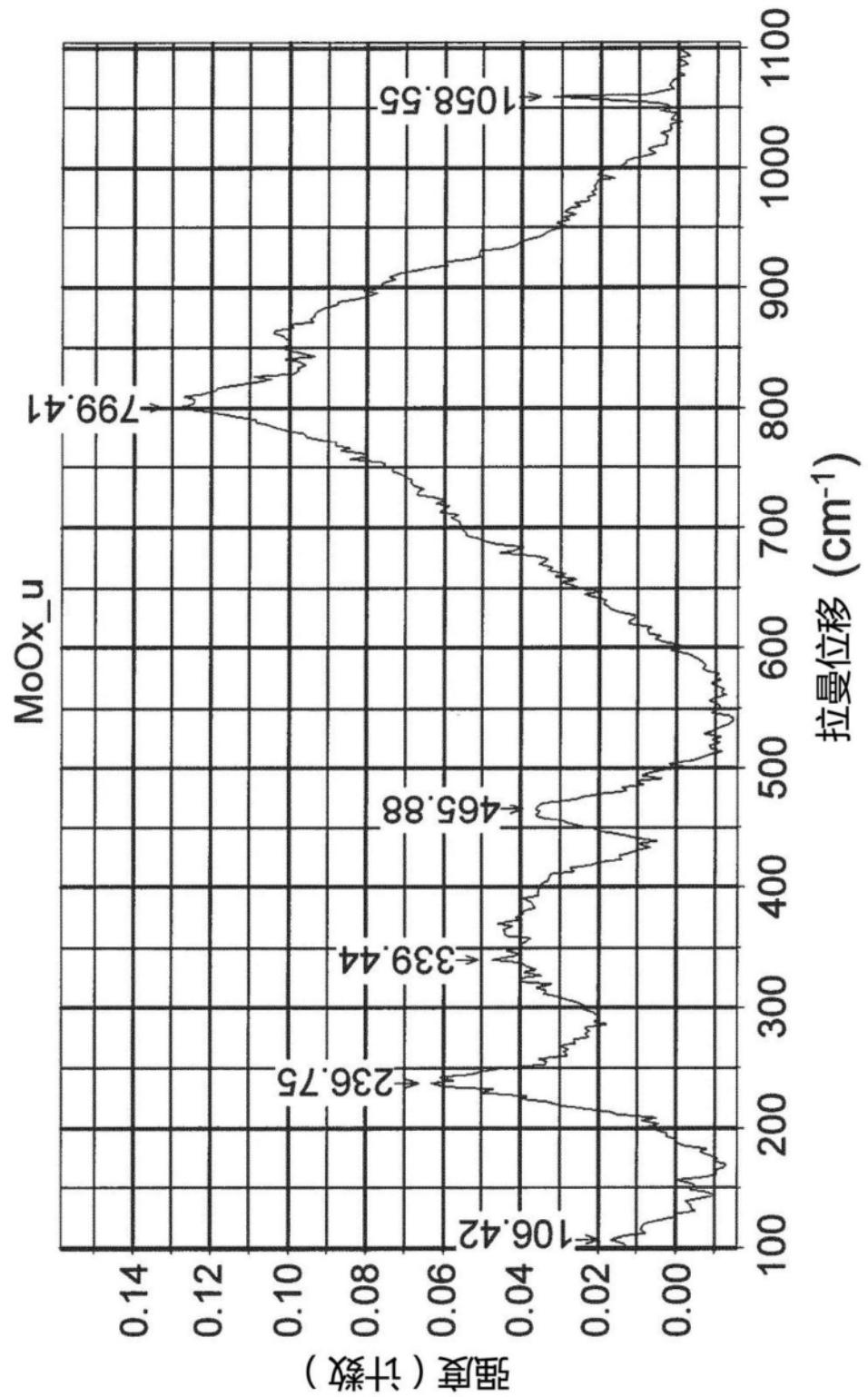


图5

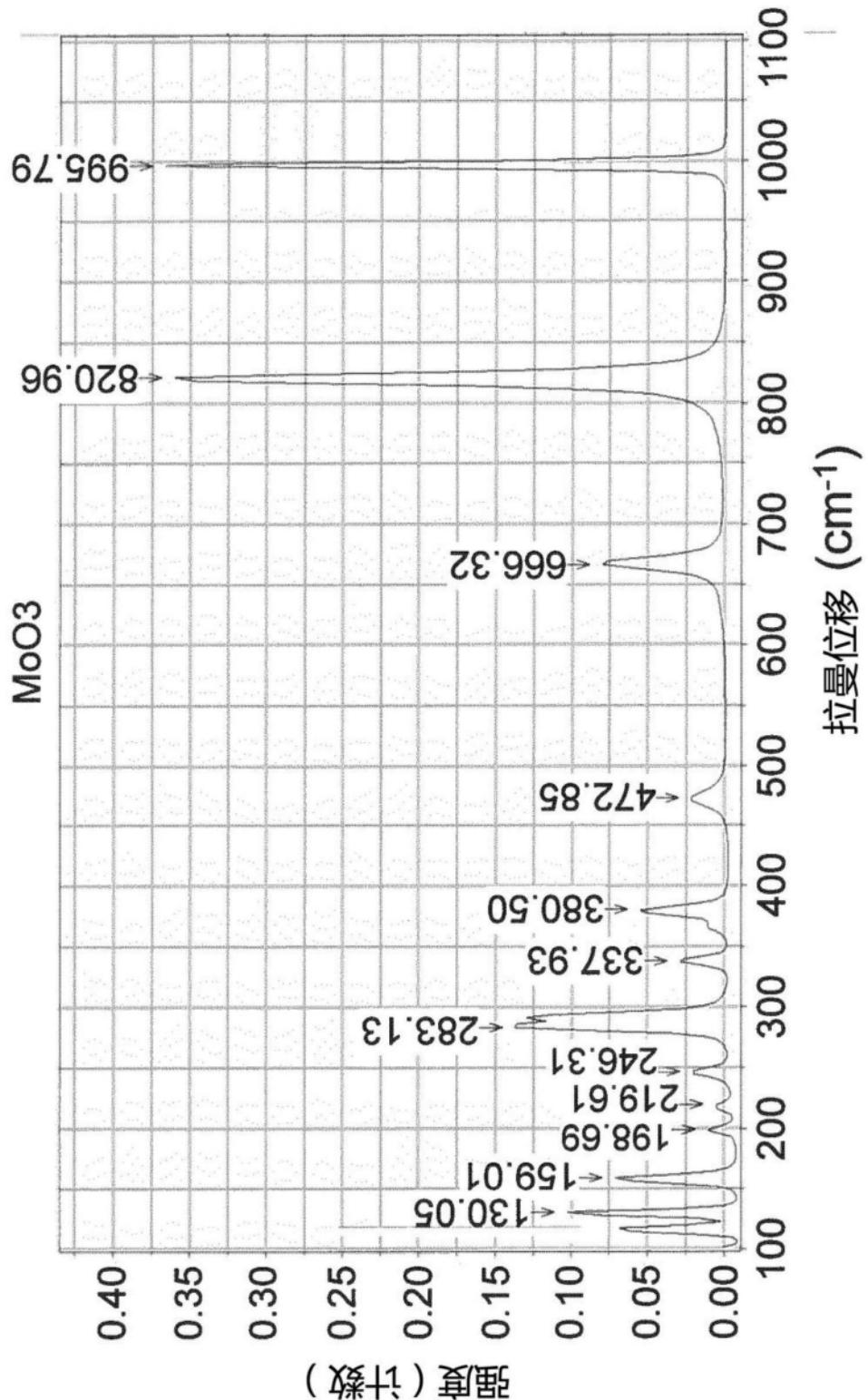


图6

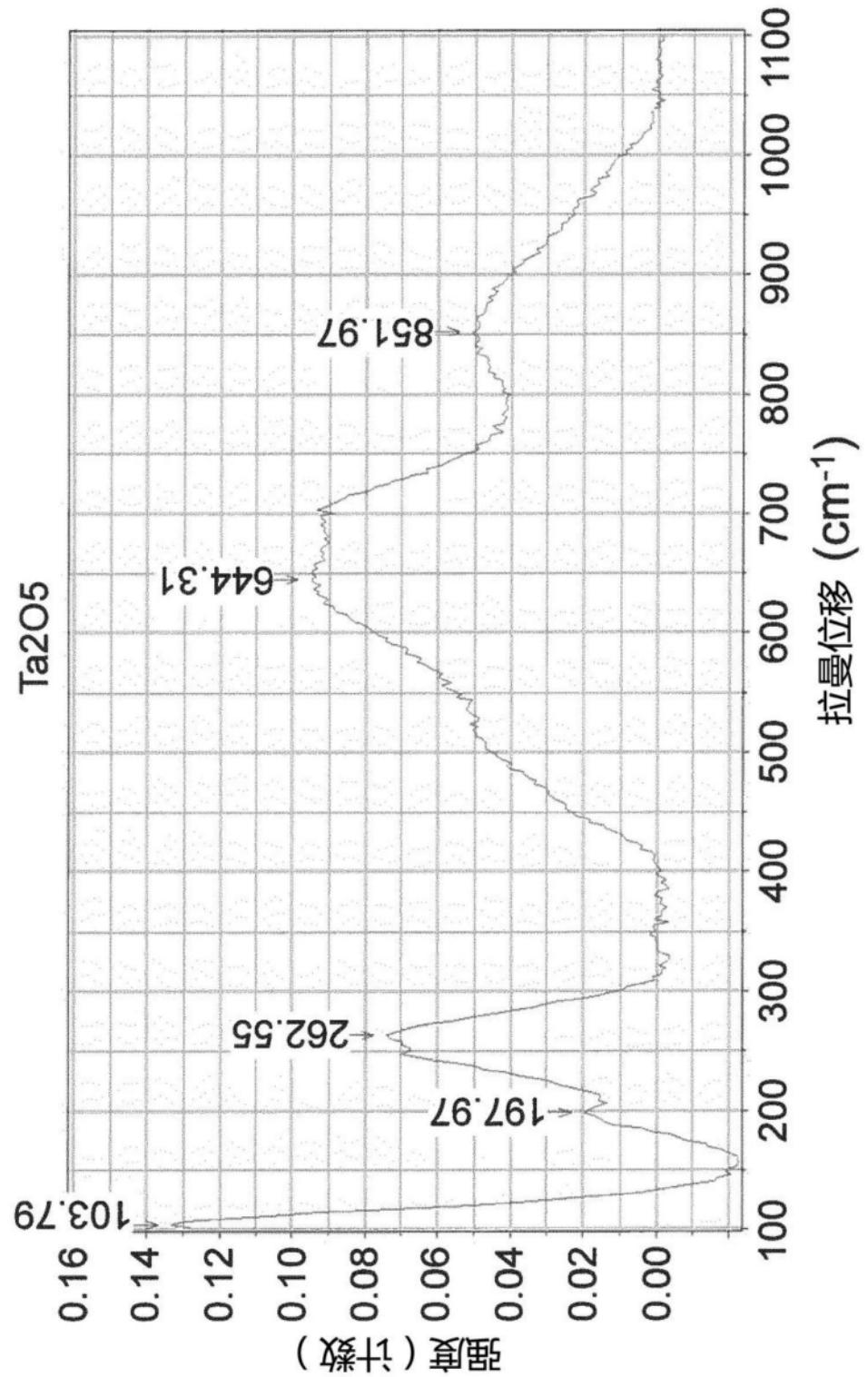


图7

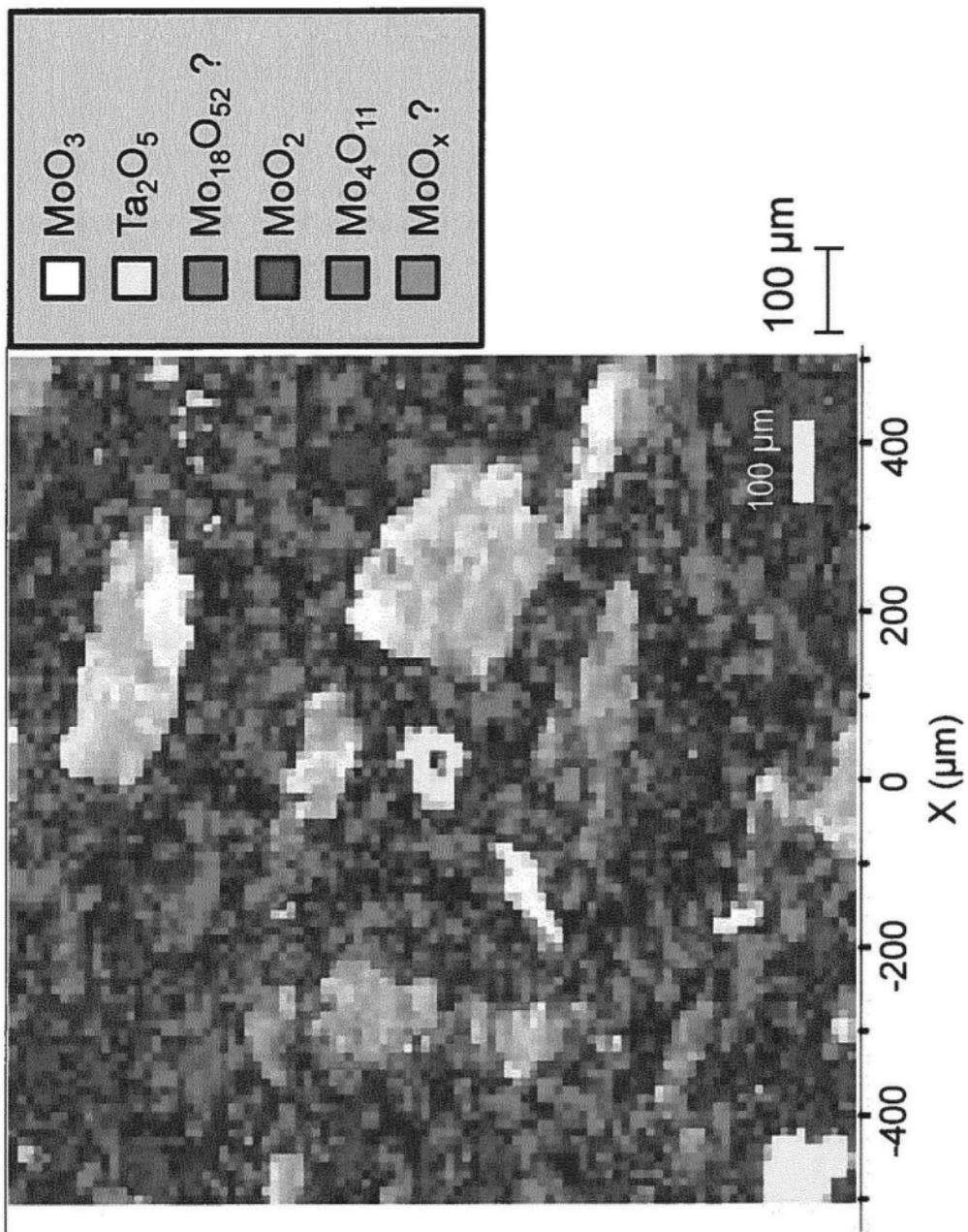


图8

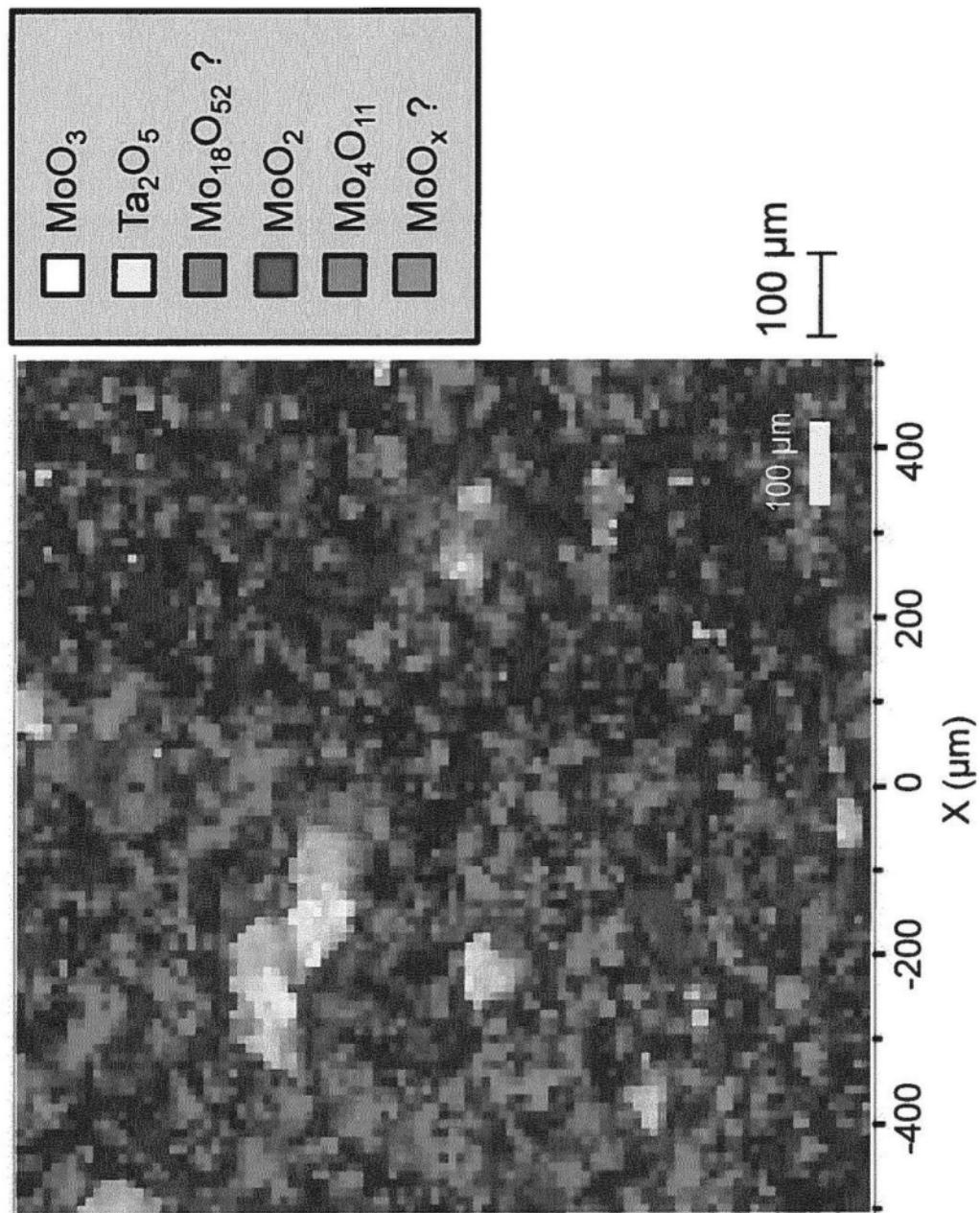


图9

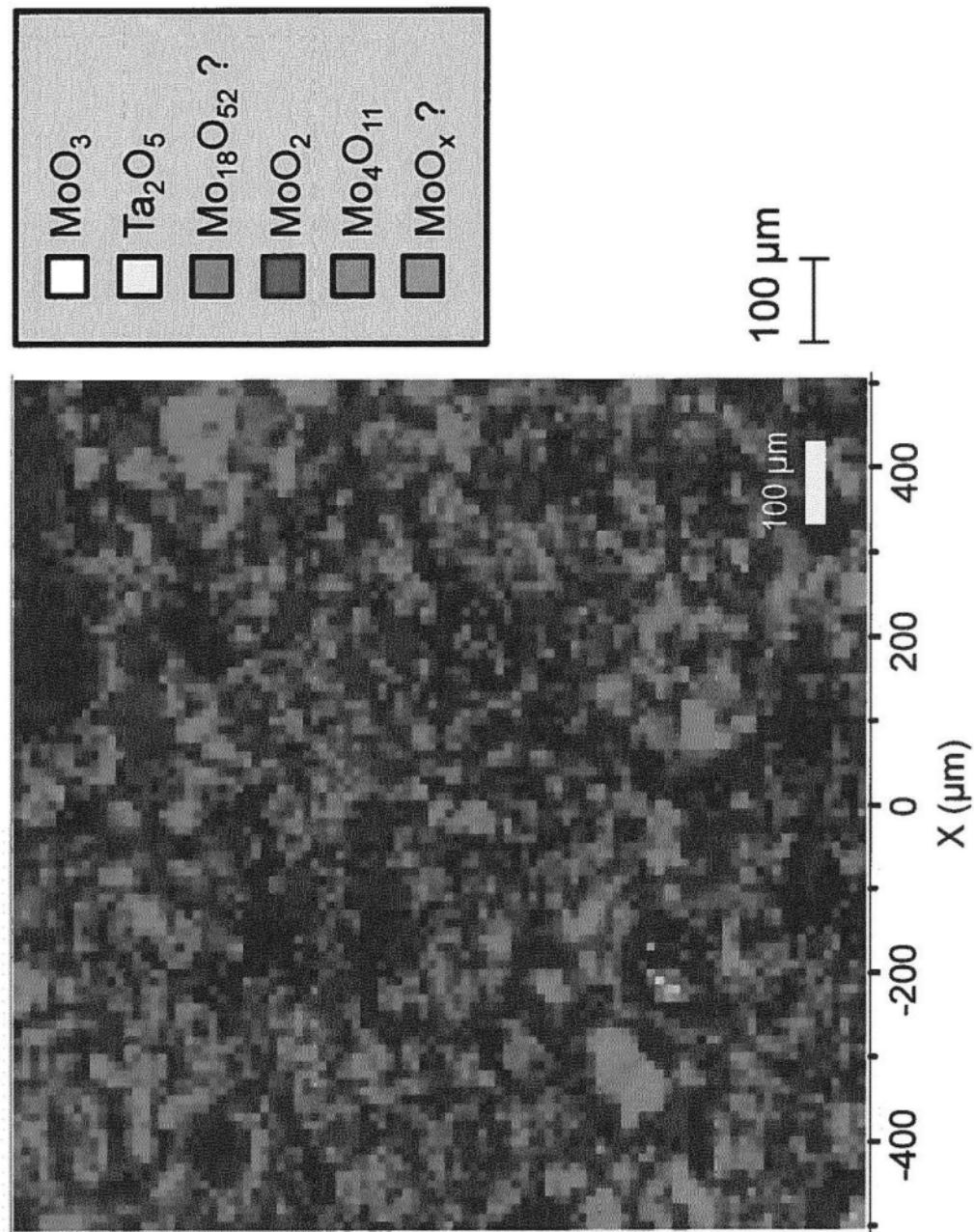


图10

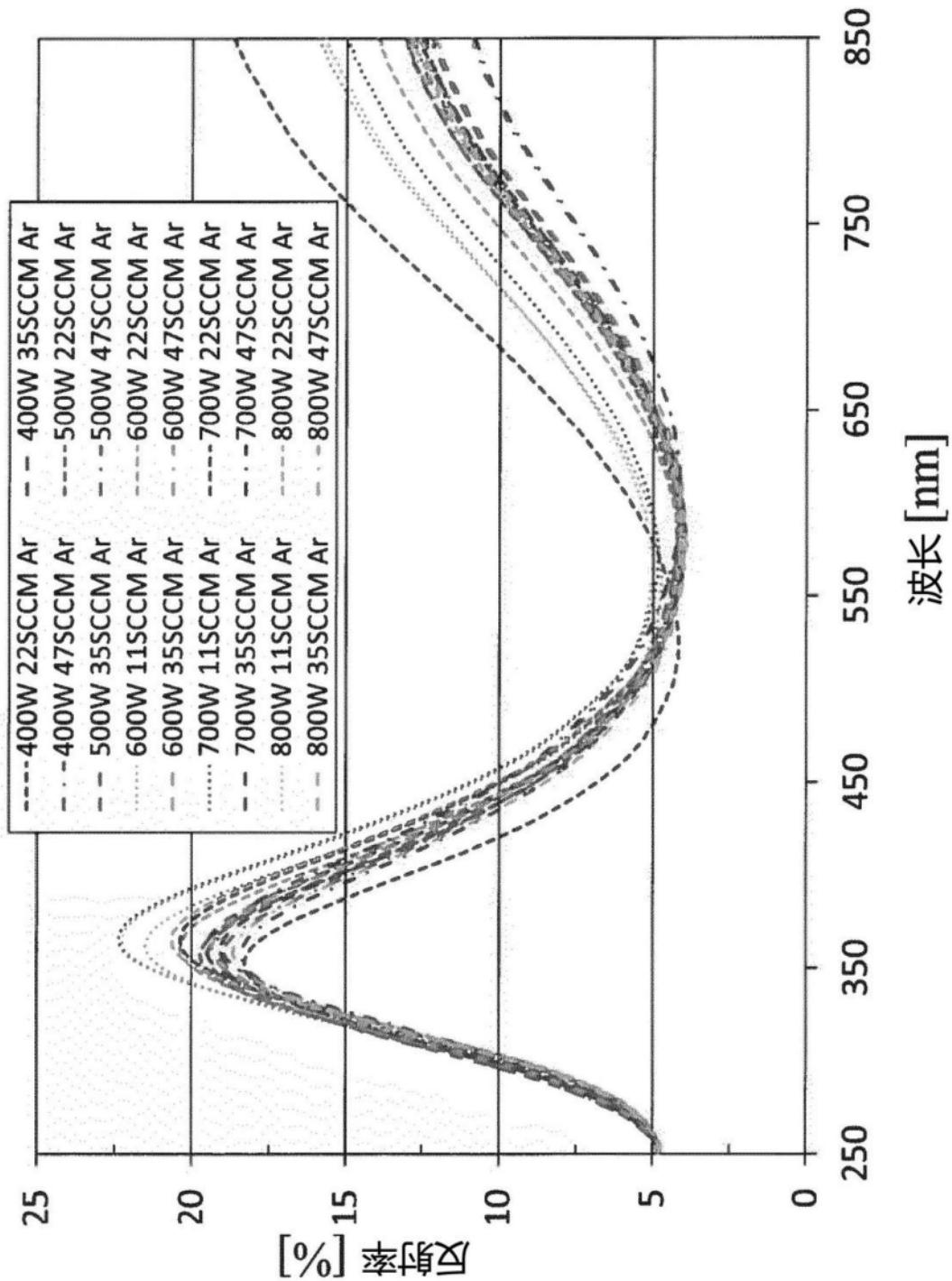


图11