

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7580390号
(P7580390)

(45)発行日 令和6年11月11日(2024.11.11)

(24)登録日 令和6年10月31日(2024.10.31)

(51)国際特許分類

F I

C 2 3 C 14/34 (2006.01)

C 2 3 C 14/34

A

請求項の数 15 (全22頁)

(21)出願番号	特願2021-557471(P2021-557471)	(73)特許権者	390040486
(86)(22)出願日	令和2年3月3日(2020.3.3)		ブランゼー エスエー
(65)公表番号	特表2022-526163(P2022-526163 A)		オーストリア共和国 6 6 0 0 ロイッテ , メタルヴェルク - ブランゼー - シュトラッセ 7 1
(43)公表日	令和4年5月23日(2022.5.23)	(74)代理人	110003317
(86)国際出願番号	PCT/EP2020/055481		弁理士法人山口・竹本知的財産事務所
(87)国際公開番号	WO2020/200605	(74)代理人	100075166
(87)国際公開日	令和2年10月8日(2020.10.8)		弁理士 山口 巖
審査請求日	令和4年12月20日(2022.12.20)	(74)代理人	100133167
(31)優先権主張番号	19166312.9		弁理士 山本 浩
(32)優先日	平成31年3月29日(2019.3.29)	(74)代理人	100169627
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		弁理士 竹本 美奈
		(72)発明者	オーサリバン , ミヒャエル
			オーストリア共和国 6 6 0 0 ロイッテ
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸化モリブデン含有層を製造するためのスパッタリングターゲット

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性酸化物ターゲット材料を有するスパッタリングターゲットであって、前記ターゲット材料が、

- 金属主構成元素としてのモリブデン (M o)、ならびに
- タンタル (T a)、ニオブ (N b) およびチタン (T i) の群からの少なくとも 1 つのドーピング元素 M の少なくとも 1 つの金属酸化物を含有する、スパッタリングターゲットにおいて、

前記ターゲット材料が、ラマン顕微鏡を用いて測定したその切断面に基づいて、混合酸化物 (M o _{1 - x} M _x) ₅ O ₁₄ (式中、 0 . 0 1 x 0 . 1 3) からのマトリックス相を有し、この混合酸化物における M が、タンタル (T a)、ニオブ (N b) およびチタン (T i) の群の 1 つまたは複数の元素であることを特徴とする、スパッタリングターゲット。

【請求項 2】

前記ターゲット材料が、

- 金属主構成元素としてのモリブデン (M o)、ならびに
- タンタル (T a)、ニオブ (N b) およびチタン (T i) の群からの少なくとも 1 つのドーピング元素 M の少なくとも 1 つの金属酸化物によって形成されていることを特徴とする、請求項 1 に記載のスパッタリングターゲット。

【請求項 3】

前記ターゲット材料中、ラマン顕微鏡で測定された前記ターゲット材料の切削断面に基づく前記混合酸化物からの前記マトリックス相が、60体積%の割合を有することを特徴とする、請求項1または2に記載のスパッタリングターゲット。

【請求項4】

前記ターゲット材料中、

a. MoO_2 および / または Mo_4O_{11} 、ならびに

b. 任意選択的に：

- MoO_3 、

- $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ 、 Mo_5O_{14} 、 Mo_8O_{23} 、 Mo_9O_{26} および $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ の群からのさらなる準化学量論的酸化モリブデン、

- 化学量論的および / または準化学量論的酸化 Ta (複数可)、

- 化学量論的および / または準化学量論的酸化 Nb (複数可)

および

- 化学量論的および / または準化学量論的酸化 Ti (複数可)

の群からの1つまたは複数の化合物

が、前記マトリックス相中に島として分布している1つまたは複数の第2の相として含有されており、これらの第2の相は、ラマン顕微鏡を用いて測定した前記ターゲット材料の研削断面に基づいて、合計40体積%の割合にあることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載のスパッタリングターゲット。

【請求項5】

前記第2の相が前記 MoO_3 を含み、当該 MoO_3 の割合が、前記ターゲット材料中で、ラマン顕微鏡を用いて測定したその研削断面に基づいて、0～2体積%の範囲にあることを特徴とする、請求項4に記載のスパッタリングターゲット。

【請求項6】

前記ターゲット材料中、重量%での酸素含有量が、26～32重量%の範囲にあることを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載のスパッタリングターゲット。

【請求項7】

前記ターゲット材料中、原子%での Mo および前記ドーピング元素 M の総含有量に対する原子%での前記ドーピング元素 M の割合が、0.02～0.15の範囲にあることを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載のスパッタリングターゲット。

【請求項8】

前記ターゲット材料中、前記ドーピング元素 M が、Ta によって形成されており、

前記マトリックス相が、前記混合酸化物としての $(\text{Mo}_{1-x}\text{Ta}_x)_5\text{O}_{14}$ (式中、 $0.06 \leq x \leq 0.08$) から形成されていることを特徴とする、請求項1～7のいずれか1項に記載のスパッタリングターゲット。

【請求項9】

前記ターゲット材料中、前記ドーピング元素としての Ta が、完全に金属酸化物 Ta_2O_5 として存在しており、

前記ターゲット材料中、前記 Ta_2O_5 からなる相の割合が、ラマン顕微鏡を用いて測定した該ターゲット材料の研削断面に基づいて、3体積%であることを特徴とする、請求項8に記載のスパッタリングターゲット。

【請求項10】

前記ターゲット材料中、前記ドーピング元素 M が、Nb によって形成されており、

前記マトリックス相が、前記混合酸化物としての $(\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x)_5\text{O}_{14}$ (式中、 $0.07 \leq x \leq 0.12$) から形成されていることを特徴とする、請求項1～7のいずれか1項に記載のスパッタリングターゲット。

【請求項11】

前記ターゲット材料中、前記ドーピング元素としての Nb が、完全に金属酸化物 Nb_2O_5 として存在しており、

前記ターゲット材料中、前記 Nb_2O_5 からなる相の割合が、ラマン顕微鏡を用いて測

10

20

30

40

50

定した該ターゲット材料の研削断面に基づいて、 3 体積 %であることを特徴とする、請求項 10 に記載のスputteringターゲット。

【請求項 12】

前記ターゲット材料が、25 で 95 %の相対密度および 100 S / mの導電率を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のスputteringターゲット。

【請求項 13】

前記ターゲット材料中、1 つまたは複数の第 2 の相が、ラマン顕微鏡を用いて測定した該ターゲット材料の研削断面に基づいて、微細かつ均等に分布している小さな島として前記マトリックス相中に形成されていることを特徴とする、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のスputteringターゲット。

10

【請求項 14】

請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載のスputteringターゲットの製造方法であって、ターゲット材料を粉末冶金によって固体として製造するスputteringターゲットの製造方法。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載のスputteringターゲットを用い、酸素なしで、または 20 体積 %以下の酸素を反応性ガスとして供給した希ガス雰囲気中で、DC スputtering法およびパルス DC スputtering法のいずれか一方のスputtering法によって酸化モリブデン含有層を形成する、酸化モリブデン含有層の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化モリブデン含有層を製造するためのスputteringターゲット、および酸化モリブデン含有層を蒸着させるためのそのようなスputteringターゲットの使用に関する。

【背景技術】

【0002】

(特に酸化モリブデンをベースとする) 酸化モリブデン含有層は、興味深い光学特性を有することから、特に、例えば電子ディスプレイのような光学または光電子用途の層構造において用いられる。これらは、多くの場合、例えば電気伝導路として機能する、例えばアルミニウム (Al)、銅 (Cu)、チタン (Ti) または (金属) モリブデン (Mo) からの金属層と組み合わせて、またはこれらに直接隣接して用いられる。酸化モリブデン層の使用例は、日本国特許第 2013020347 号にあり、この使用例では、静電容量式タッチセンサのディスプレイ (タッチスクリーン) 内の金属伝導路が、金属伝導路の不所望な反射を抑制するために、 MoO_x からの光吸収層で覆われている。

30

【0003】

光吸収率、光反射率、光透過率、エッチング速度、熱安定性、および製造プロセスで用いられるさらなる化学物質 (例えば、フォトレジスト現像剤またはフォトレジスト除去剤) に対する安定性のような重要な特性は、堆積される酸化モリブデン含有層の正確な化学量論組成と、追加されるドーピング元素 (例えば、Ta、Nb など) とに依存する。ここで、エッチング速度は、湿式化学エッチングプロセスに関連するフォトリソグラフィーによって堆積層を続いて構造化する際に重要である。よって、例えば、上記の静電容量式タッチセンサのような多くの用途では、酸化物 (酸化モリブデンおよび / またはモリブデン含有混合酸化物) が準化学量論組成で存在する、すなわち、酸化物が非占有酸素原子価を有し、かつ堆積された酸化モリブデン含有層に酸素空孔が存在する、酸化物モリブデン含有層が必要である。(特に酸化モリブデンをベースとする) そのような準化学量論的酸化モリブデン含有層では、例えば、可視波長範囲、特に 550 nm の基準波長における高い光吸収率 (および対応して低い光反射率) および同時に十分な導電率 (特に、 $< 20 k \Omega / \text{スクエア}$ または $< 20 k \Omega / \text{スクエア}$ のシート抵抗) のような興味深い電気光学特性を

40

50

達成することができる。純粋な酸化モリブデン層は、魅力的な電気光学特性を有するものの、これらは、通常、一般的なウェットエッチング媒体（例えば、アルミニウム金属化合物を構造化するためのリン酸、硝酸および酢酸に基づくPANエッチング、Cuを構造化するための H_2O_2 に基づくエッチング）において高過ぎるエッチング速度を示し、それによって、エッチング結果が不安定になる。準化学量論的酸化モリブデン含有層（および対応してスパッタリングターゲットのターゲット材料）に、例えばTaおよび/またはNbのようなドーピング元素を添加することによって、電気光学特性を著しく変えることなく、エッチング速度を許容可能なレベルまで下げることができる。

【0004】

（特に酸化モリブデンをベースとする）そのような酸化モリブデン含有層は、工業的には、カソード霧化（「スパッタリング」）によるコーティングプロセスにおいて製造される。基本的には、金属ターゲット材料に反応性スパッタリングを行うことによってそのような酸化モリブデン含有層を製造することが可能であり、この金属ターゲット材料には、例えば適切に調整されたアルゴンプロセスガス雰囲気および酸素プロセスガス雰囲気中で反応性スパッタリングが行われる。ここで、ターゲット材料の金属原子は、コーティングプロセス中に初めてプロセスガスからの酸素と大部分が反応するため、プロセス制御は、ヒステリシス効果（酸素分圧の変化による層堆積速度、放電電流および/またはターゲット電圧の不連続的な変化）およびターゲット表面の被毒（ターゲット被毒）によって困難になる。それとは対照的に、酸化物ターゲット材料を有するスパッタリングターゲットの堆積は、コーティングプロセスを、純粋な希ガスプロセスガス（通常はアルゴン）を用いて、または例えば酸素のような少量の他のガスが添加された主構成要素としての希ガス（通常はアルゴン）を用いて実施することができることから、工業的条件下で有利である。特に、酸化物ターゲット材料を使用する場合、プロセス制御が簡素化されると同時に、より高いコーティング速度およびより高いプロセス安定性が可能になる。さらに、すでに導入されている多くのコーティング設備は、金属スパッタリングターゲットの金属層を堆積させるためにのみ設計されていることから、酸素をスパッタリングガスに供給することができない。そのような使用可能なスパッタリング設備の汎用性を酸化物ターゲット材料の使用によって高めることができる。

【0005】

独国特許出願公開第102012112739号明細書には、酸素欠乏が、 Nb_2O_5-y 、 TiO_{2-y} 、 MoO_{3-y} 、 WO_{3-y} 、 V_2O_{5-y} （ $Y>0$ ）もしくはそれらの混合物をベースとする準化学量論的かつそれによって導電性である酸化物もしくは酸窒化物の還元酸化物相によってのみ調整されるか、または金属混合物と一緒にしたこの還元酸化物相によって調整される、準化学量論的ターゲット材料について記載されている。米国特許出願公開第2001/0020586号明細書には、化学組成 MO_y の準化学量論的ターゲット材料であって、Mが、Ti、Nb、Ta、Mo、W、ZrおよびHfからなる群からの少なくとも1つの金属である、ターゲット材料について記載されている。

【0006】

酸化モリブデン含有層および対応するターゲット材料に関する上記の課題および構成とは別に、学術刊行物には、高温での1週間以上にわたる保持時間での実験室規模（すなわち、数グラムの生成物量）の粉末状モリブデン含有混合酸化物化合物の製造について記載されている。例えば、EkstroemおよびNygren（Thommy EkstroemおよびMats Nygren, Acta Chemica Scandinavica 26（1972）1836-1842）は、 Ta_2O_5 粉末を MoO_3 および MoO_2 と混合し、粉末混合物を石英アンブルに充填し、石英アンブルを脱気し、1週間～数週間の期間にわたって640～750に加熱することによって、 0.06×0.08 の均一性範囲で $(Mo_{1-x}Ta_x)_5O_{14}$ を合成することについて記載している。同刊行物には、 0.07×0.12 の均一性範囲で $(Mo_{1-x}Nb_x)_5O_{14}$ を合成することについても記載されている。出発粉末は、 Nb_2O_5 、 MoO_3 および MoO_2 であり、合成条件は、 $(Mo_{1-x}Ta_x)_5O_{14}$ と同様であったが、混合酸化物は、

10

20

30

40

50

600～750 の温度範囲で得られた。EkstroemおよびNygrenは、さらなる刊行物 (Thommy EkstroemおよびMats Nygren, Acta Chemica Scandinavica 26 (1972) 1827-1835) で、すでに記載されている混合酸化物と同様に V_2O_5 と MoO_3 および MoO_2 との粉末混合物から製造された $(Mo_{1-x}V_x)_5O_{14}$ の合成についても記載しており、ここでは、640 への加熱時に 0.02×0.11 または750への加熱時に 0.05×0.11 の広い均一性範囲が観察された。 0.03×0.05 の均一性範囲を有する $(Mo_{1-x}Ti_x)_5O_{14}$ の合成もすでにEkstroemによって記載されており (Thommy Ekstroem, Acta Chemica Scandinavica 26 (1972) 1843-1846)、ここでは、 TiO_2 、 MoO_2 および MoO_3 の粉末混合物からの製造が、すでに記載されている混合酸化物と同様に、ただし、600～750 の温度に加熱して行われた。すべての合成において、生成物は、固まった巨視的固体としてではなく、緩い粉末形態で少量 (グラムスケール) でのみ得られた。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】日本国特許第2013020347号

【文献】独国特許出願公開第102012112739号明細書

【文献】米国特許出願公開第2001/0020586号明細書

20

【非特許文献】

【0008】

【文献】Thommy EkstroemおよびMats Nygren, Acta Chemica Scandinavica 26 (1972) 1836-1842

【文献】Thommy EkstroemおよびMats Nygren, Acta Chemica Scandinavica 26 (1972) 1827-1835

【文献】Thommy Ekstroem, Acta Chemica Scandinavica 26 (1972) 1843-1846

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0009】

したがって、本発明の課題は、高品質な層を製造するための安定したスパッタリングプロセスが設定可能な、ドーパされた酸化モリブデン含有スパッタリングターゲットであって、工業規模で安価かつプロセス信頼性となるように製造可能であるべきスパッタリングターゲットを提供することである。

【0010】

この課題は、請求項1に記載のスパッタリングターゲットによって、および請求項15に記載のスパッタリングターゲットの使用によって解決される。本発明の有利な発展形態は、従属請求項に記載されている。

【課題を解決するための手段】

40

【0011】

本発明によると、導電性酸化物ターゲット材料を有するスパッタリングターゲットが提供される。ここで、ターゲット材料は、

- 金属主構成要素としてのモリブデン (Mo)、ならびに
- タantal (Ta)、ニオブ (Nb)、バナジウム (V) およびチタン (Ti) の群

からの少なくとも1つのドーピング元素M
の少なくとも1つの金属酸化物を含有する。

【0012】

ここで、ターゲット材料は、(その研削断面 (Schlifflbild) に関して、ラマン顕微鏡を用いて (ラマン分光法で) 測定して) 0.01×0.13 の混合酸化物

50

($M_{0.1-x}M_x$) $_5O_{14}$ からのマトリックス相を有し、この混合酸化物におけるMは、タンタル(Ta)、ニオブ(Nb)、バナジウム(V)およびチタン(Ti)の群の1つ以上の元素である。

【0013】

ここで、本発明は、スパッタリングプロセスのプロセス安定性に関して、ターゲット材料の酸素含有量が製造すべき層の酸素含有量と同一または実質的に同一であると有利であるという認識に基づく。好ましくは、ターゲット材料の酸素含有量(重量%)および製造すべき層の酸素含有量(重量%)は、最大±2重量%互いに異なる。したがって、プロセスガスを介した酸素の供給は、必要ではないか、またはごく僅かしか必要ではなく、それによって、ヒステリシス効果が抑制され、プロセス制御が簡素化される。

10

【0014】

さらに、基本的に、ドーパされた酸化モリブデン含有ターゲット材料の多数の相組成が可能であることも考慮すべきである。一方では、モリブデンは、異なる酸化状態、特に、 MoO_2 、 MoO_3 の形態、ならびに複数の準化学量論的酸化物 MoO_y 、例えば、 Mo_4O_{11} ($y=2.75$)、 $Mo_{17}O_{47}$ ($y=2.76$)、 Mo_5O_{14} ($y=2.8$)、 Mo_8O_{23} ($y=2.875$)、 Mo_9O_{26} ($y=2.89$)および $Mo_{18}O_{52}$ ($y=2.89$)などの形態で存在し得て、ここで、 Mo_9O_{26} は高温変態であり、 $Mo_{18}O_{52}$ は低温変態である。本発明によると、少なくとも1つのドーピング元素Mがターゲット材料に含有されることが意図されている。それによって、ターゲット材料の可能な相組成に関してさらなる自由度が加わる。なぜなら、少なくともドーピング元素Mは、基本的に、ターゲット中に元素形態で(すなわち、金属形態、例えば、Ta、Nb、V、Tiとして)存在し得て、酸化物(例えば Ta_2O_5 、 V_2O_5 、 Nb_2O_5 、 TiO_2)として存在し得て、準化学量論的酸化物として存在し得て、またさらに上記の酸化モリブデンのうちの1つ以上と、および/もしくは少なくとも1つのさらなるドーピング元素Mの1つ以上の酸化物と混合酸化物を形成し得るからである。多数の可能な相組成に関して、本発明は、ターゲット材料の異なる相が、特にこれらが部分的に絶縁性または誘電性である場合、スパッタリング時の弧光(アーク)の形成によって粒子形成をもたらし得るという認識に基づく。その結果、層欠陥またはスパッタリングターゲットの損傷が生じる場合がある。さらに、酸化物ターゲットの強度は、特に、微細構造が、複数の異なる、不均等に分布した、粗いおよび/または多孔質の相を有する場合、かなり低い。強度の点で、相が異なる密度またはCTE(CTE:熱膨張係数)を有すると、および/または互いに隣接する相が、例えば、拡散孔、異なる格子タイプなどを理由に互いに十分に強固に接続されていないと、特に重大である。異なる相は部分的に異なるスパッタリング速度も有し得るため、特に、ターゲット材料の複数の不均等に分布した粗い多孔質相の場合、製造された層の層均一性および層化学量論が不十分になる場合がある。一部の相(例えば、 MoO_3)は、僅かに水溶性であるため、製造プロセス(例えば、機械による加工、洗浄)において、表面領域の化学量論の変化および/または残留水分の包有が生じ得て、それによって、スパッタリングプロセスおよび製造される層に悪影響(例えば、真空の障害、層中への H_2O の包有)が与えられ得る。

20

30

【0015】

それとは対照的に、ターゲット材料中の本発明によって意図される 0.01×0.13 の($M_{0.1-x}M_x$) $_5O_{14}$ 混合酸化物相は、導電性であり、水溶性を示さず、かつ周囲条件下で安定であるため、特に有利であると見出された。さらに、それによって、ドーピング元素Mも、(少なくとも部分的に)このマトリックス相中に、ひいては導電性相中に結合しており、かつターゲット材料全体に均等に分布している。必要に応じて存在する第2の相(好ましくは微細に分布している)が包有され得るマトリックス相を本発明によってこの混合酸化物相で形成することにより、この混合酸化物相は、スパッタリングターゲットにわたるターゲット材料のかなりの比率を占め、それによって、ターゲット材料全体がこれらの有利な特性を帯びる。そうなることによって、例えば、ターゲット材料全体に導電性が生じ、また水との接触は、マトリックスがそれによって攻撃を受けないため

40

50

、比較的重大ではない。先に説明したように、これらの特性は、均等なスパッタリング速度、弧光（アーク）および粒子形成の回避、均一な層組成および均等な層厚、スパッタリングプロセス中の安定したプロセス制御、ならびにスパッタリングターゲットの容易な製造、保管および取り扱いに関して、有利である。本発明によるスパッタリングターゲットが、さらに以下で詳細に記載するように、短いプロセス時間（例えば、典型的には＜１２時間の保持時間）内に、高い相対密度および高い相純度を有する稠密な構成要素（例えば、ターゲットセグメント当たり少なくとも１ｋｇの稠密なターゲット材料）として工業規模で製造可能であることがさらに有利である。

【００１６】

「スパッタリング」とは、カソード霧化とも呼ばれ、高エネルギーイオン（例えば、プロセスガスの希ガスイオン）の衝突によって固体（ターゲット材料）から原子または分子が放出されて気相になる物理的プロセスである。より薄い層を製造するために、霧化されたターゲット材料が、基板上に堆積され、そこで固体層を形成する。スパッタリング堆積と呼ばれることもあるこのコーティングプロセスは、ＰＶＤ法（ＰＶＤ：物理蒸着）の１つであり、以下では「スパッタリング」とも呼ばれる。ターゲット材料は、（必要に応じて、プロセスガスからのおよび／またはさらなるスパッタリングターゲットのさらなる材料と一緒に）スパッタリングプロセス中に霧化することおよび層形成することが意図されている、固体材料として存在するスパッタリングターゲット材料である。スパッタリングターゲットは、ターゲット材料によってのみ形成されていても、またはさらに、ターゲット材料と直接的または間接的に（すなわち、少なくとも１つのさらなる構成要素を介して）接続されたさらなる構成要素、例えば、バックプレート（複数可）、支持管（複数可）、コネクタ（複数可）、インサート（複数可）などを有していてもよい。ここで、スパッタリングターゲット（および対応してターゲット材料）は、様々な形状で、特に、例えば正方形、長方形、円形などの様々な基本形状を有する平面状のスパッタリングターゲットとして、または管状のスパッタリングターゲットとしても提供され得る。特に、ターゲット材料は、少なくとも０．０３ｍ（メートル）の少なくとも１つの空間方向に沿って伸びる巨視的固体を形成する。

【００１７】

「酸化物」ターゲット材料においては、ターゲット材料に含有される金属が、実質的に完全に酸化物として存在すると理解される。特に、金属相の比率は、ターゲット材料中で、その研削断面に関して、＜１体積％である。特に、ターゲット材料中の金属相の比率は、ここで用いられて以下でさらにより詳細に説明されるラマン測定による検出限界を下回る。ターゲット材料は、４点測定法で抵抗測定スタンド（ＵｌｖａｃＺＥＭ３）によって測定して少なくとも８０Ｓ／ｍの導電率を有する場合、「導電性」と呼ばれる。ターゲット材料の「相」とは、その空間領域であると理解され、その内部には、均一な化学組成および均一な結晶構造があり、相中の個々の結晶粒の配向は様々であり得る。「混合酸化物」とは、結晶格子が酸素イオンおよび複数の元素（ここでは、特にＭｏおよび少なくとも１つのドーピング元素Ｍ）のカチオンから構成される結晶構造を有する酸化物であると理解される。ここで、「マトリックス相」においては、このマトリックス相が、連続した浸透性の網状組織でターゲット材料全体に延在しており、この網状組織中に、必要に応じて存在するさらなる相（「第２の相」）が島状の領域として埋め込まれていると理解される（ラマン顕微鏡を用いてラマン分光法で研削断面を観察）。

【００１８】

異なる相およびその体積比率、ならびにターゲット材料の密度も、試料の代表的な断面に基づいて決定され、その際、等方性組織が想定され得るため、体積データは、切断面において測定された面積比率から導出される（すなわち、体積比率は、測定された面積比率に相応する）。そのために、試料の金属組織研削片が乾式調製によって製造され、その際、異なる金属酸化物相の空間分解能を決定するために、ラマン顕微鏡を用いたラマン分光法が適用される。以下でさらに詳細に記載するように、ラマン分光法では、分析すべきターゲット材料の試料表面が、レーザービームで点状に走査され、各測定点に対して完全な

10

20

30

40

50

ラマンスペクトルが作成される（「ラマンマッピング」）。各測定点について得られたラマンスペクトルを該当する異なる金属酸化物の参照スペクトルと比較することによって、対応する相が各測定点に割り当てられ、それによって、試料の相組成の２次元表示が作成され、この２次元表示から、異なる相の面積比率（または体積比率）が算出される。（ $\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x$ ） $\text{O}_{1.4}$ マトリックス相は、ラマン分光法によって明確に同定することができる。（ $\text{Mo}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}$ ） $\text{O}_{1.4}$ 相の参照ラマンスペクトルが図１に示されている。粉末ディフラクトグラムのデータは、国際回折データセンター（International Centre for Diffraction Data；ICDD）からPDF番号01-070-0952で得ることが可能である。異なる金属酸化物相の体積データ（またはこれと同一の面積データ）は、標準化されており、ターゲット材料の材料粒子（粒）が占める総体積（または総面積）に関する相対的データである。ターゲット材料の細孔が占める体積（またはこれと同一の面積）は、この総体積（またはこの総面積）から除外されている。したがって、個々の金属酸化物相の体積データ（またはこれと同一の面積データ）は、細孔体積を含まずに合計100%になる。

【0019】

本発明によると、ターゲット材料は、１つの金属酸化物から、または異なる化学組成の複数の金属酸化物（次いで異なる相を形成する）からも形成され得る。ここで、各金属酸化物は、正確に１つの金属または代替的には複数の金属（すなわち、後者の場合は混合酸化物）の化学量論的または準化学量論的金属酸化物であり得る。本発明によると、Moは、（カチオンとして存在する）含有される金属を基準として主構成要素となっており、すなわち、Mo比率（Mo；原子%）を含む含有されるすべての金属の合計（Me；原子%）に対するMo比率（Mo；原子%）、すなわち、 $\text{Mo} / (\text{Me} + \text{Mo})$ が少なくとも50%である。特に、これは、少なくとも80%、さらにより好ましくは少なくとも84%である。基本的に、Moおよび少なくとも１つのドーピング元素Mに加えて、さらなる金属もターゲット材料に含有されていてもよい。しかしながら、好ましくは、Moに加えてターゲット材料に含有されるさらなる金属（場合によって存在する不純物は除く）は、少なくとも１つのドーピング元素Mのみから形成される。基本的に、Ta、Nb、VおよびTiの群からの２つ以上のドーピング元素Mがターゲット材料に含有され得る。しかしながら、特に、この群からの正確に１つのドーピング元素Mのみがターゲット材料に含有される。好ましくは、この正確に１つのドーピング元素Mは、Taまたは代替的にはNbである。Taおよび/またはNbをドーピング元素として添加することによって、一般的なアルミニウムエッチング液（リン酸、硝酸、酢酸および水の混合物）のウェットエッチング速度を許容可能なレベルまで下げることができる。過酸化水素をベースとする銅エッチング液のウェットエッチング速度にも、TaまたはNbを添加することによって影響を与えることができる。Taまたは酸化Ta粉末は、大量に入手可能な出発生成物であるが、価格変動が大きい。Nbまたは酸化Nb粉末は、通常、比較的安価で入手可能である。

【0020】

前述のように、ターゲット材料には、製造関連の「不純物」（金属および非金属の両方）、例えば、タングステン（W）、ナトリウム（Na）、カリウム（K）、アンチモン（Sb）、バナジウム（V）、クロム（Cr）、鉄（Fe）、炭素（C）および窒素（N）などが含有され得る。そのような不純物の総含有量は、典型的には、 $< 1,000 \mu\text{g/g}$ である。

【0021】

基本的に、本発明によると、混合酸化物（ $\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x$ ） $\text{O}_{1.4}$ には、Ta、Nb、VおよびTiの群からの２つ以上のドーピング元素Mが含有され得る。しかしながら、特に、この群からの正確に１つのドーピング元素Mのみが混合酸化物（ $\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x$ ） $\text{O}_{1.4}$ に含有される。さらに、本発明によると、基本的に、Ta、Nb、VおよびTiの群からの１つ以上の元素としてMをそれぞれ有する複数の異なる混合酸化物（ $\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x$ ） $\text{O}_{1.4}$ がターゲット材料に含有されることが可能であり、この場合、これらの混合酸化物のうちの正確に一つが、先のマトリックス相を形成する。しかしながら、特に、そのよ

10

20

30

40

50

うな混合酸化物 ($\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x$) $_5\text{O}_{14}$ は、正確に 1 つしか含有されない。特に、マトリックス相の混合酸化物 ($\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x$) $_5\text{O}_{14}$ における範囲 x には、 $0.02 < x < 0.12$ が当てはまる。

【0022】

一発展形態によると、ターゲット材料は、

- 金属主構成要素としてのモリブデン (Mo)、ならびに
- タンタル (Ta)、ニオブ (Nb)、バナジウム (V) およびチタン (Ti) の群

からの少なくとも 1 つのドーピング元素 M

の少なくとも 1 つの金属酸化物によって形成される。したがって、場合によって存在する不純物 (「不純物」の定義については先を参照) を除いてさらなる金属は含有されておらず、かつすべての金属は酸化的に結合していると言える (例えば、窒化物、ホウ化物などとしては存在していない)。このようにして、場合によって不利であるさらなる相互作用が発生することなく、酸化モリブデン (複数可) の有利な特性が、少なくとも 1 つのドーピング元素 M の効果 (例えば、ウェットエッチング速度への影響) と組み合わせて達成される。

10

【0023】

一発展形態によると、混合酸化物 ($\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x$) $_5\text{O}_{14}$ からのマトリックス相は、ターゲット材料中で、ターゲット材料の研削断面に関して、(ラマン顕微鏡を用いて (ラマン分光法で) 測定して) 60 体積% の割合を有し、すなわち、この比率は 60 ~ 100 体積% の範囲にある。特に、この割合は 75 体積% であり、すなわち、この割合は 75 ~ 100 体積% の範囲にあり、さらにより好ましくは、この割合は 90 体積% であり、すなわち、この比率は 90 ~ 100 体積% の範囲にある。混合酸化物相の比率が高いほど、ターゲット材料は、このマトリックス相の先に説明した有利な特性をより強く帯びる。非常に高い比率は、ターゲット材料の組成が混合酸化物 ($\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x$) $_5\text{O}_{14}$ 中の該当元素の比率に近似している場合にのみ達成される。一発展形態によると、この比率は 100 体積% である (すなわち、第 2 の相は検出できない)。100 体積% を達成するためには、ターゲット材料の組成が混合酸化物中の元素の比率にほぼ対応している必要がある。体積% での比率の決定については、上記の一般的な説明、ならびに試料調製およびラマン分光法に関する以下の詳細な説明を参照されたい。

20

【0024】

一発展形態によると、ターゲット材料中で、

a. MoO_2 および / または Mo_4O_{11} 、ならびに

b. 任意選択的に、以下の群からの 1 つ以上の化合物 (複数可) :

- MoO_3 、
- $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ 、 Mo_5O_{14} 、 Mo_8O_{23} 、 Mo_9O_{26} および $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ の

群からのさらなる準化学量論的酸化モリブデン、

- 化学量論的 (例えば、 Ta_2O_5) および / または準化学量論的 (例えば、 $\text{Ta}_{2-1}\text{O}_{5-1}$; $0 < 1 < 1$) 酸化 Ta (複数可)、
- 化学量論的 (例えば、 Nb_2O_5) および / または準化学量論的 (例えば、 $\text{Nb}_{2-1}\text{O}_{5-1}$; $0 < 1 < 1$) 酸化 Nb (複数可)、
- 化学量論的 (例えば、 V_2O_5) および / または準化学量論的 (例えば、 $\text{V}_{2-n}\text{O}_{5-n}$; $0 < n < 1$) 酸化 V (複数可)、および
- 化学量論的 (例えば、 TiO_2) および / または準化学量論的 (例えば、 $\text{Ti}_{2-o}\text{O}_{2-o}$; $0 < o < 1$) 酸化チタン (複数可)

40

が、マトリックス相中に島として分布した 1 つ以上の第 2 の相として含有されており、これらの第 2 の相は、ターゲット材料の研削断面に関して、(ラマン顕微鏡を用いて (ラマン分光法で) 測定して) 合計 40 体積% の割合になり、すなわち、この割合は 0.1 ~ 40 体積% の範囲にある。特に、ターゲット材料の組成が混合酸化物 ($\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x$) $_5\text{O}_{14}$ 中の元素の比率から逸脱している場合、第 2 の相が強く生じる。例えば、ドーピング元素 M の比率が比較的低く、それによって、混合酸化物 ($\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x$) $_5\text{O}_{14}$ の形成

50

が制限されると、酸化モリブデン相が生じる。ここで、挙げられた第2の相の中でも、先に挙げた相である MoO_2 および Mo_4O_{11} が、高い（ほぼ金属の）導電率（ MoO_2 ： $1.25 \times 10^6 \text{ S/m}$ ；単斜晶系 Mo_4O_{11} ： $1.25 \times 10^6 \text{ S/m}$ ）を有し、かつ比較的低い蒸気圧を有し、このことがコーティングプロセスの安定性に有利であることから、好ましい。基本的に、対応する利点が、 $\text{Mo}_17\text{O}_{47}$ 、 Mo_5O_{14} 、 Mo_8O_{23} 、 Mo_9O_{26} および $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ からの任意選択的に存在する相にも当てはまるが、これらの相は、ここで考慮される製造の過程において、典型的には、生じないか、または僅かな比率でしか生じない。好ましくは、a. および b. で言及された第2の相の割合は、25体積%（すなわち、この割合は0.1～25体積%の範囲にある）、さらにより好ましくは10体積%（すなわち、この割合は0.1～10体積%の範囲にある）であり、残りの体積割合は、その都度、特に有利な混合酸化物（ $\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x$ ） O_{14} によって構成される。

10

【0025】

一発展形態によると、第2の相 MoO_3 の割合は、ターゲット材料中で、その研削断面に関して、（ラマン顕微鏡を用いて（ラマン分光法で）測定して）0～2体積%の範囲にあり、すなわち、この割合は2体積%である。 MoO_3 は電気絶縁性（導電率 $< 1 \times 10^{-5} \text{ S/m}$ ）であり、それによって、コーティングプロセス中に粒子が形成され得るため、第2の相 MoO_3 の割合は、できるだけ低く保つ必要がある。さらに、 MoO_3 は水溶性であり、このことは、ターゲットの機械による加工および保管の点で不利である。好ましくは、ターゲット材料中の第2の相 MoO_3 は、ラマン分光法ではまったく検出できない（すなわち、測定される比率が0体積%）か、または完全には回避できない場合は、0.1～1.0体積%の範囲の比率に保たれる。

20

【0026】

一発展形態によると、ターゲット材料中で、重量%での酸素含有量は、26～32重量%の範囲にある。堆積層中の酸素含有量は光反射に影響を与えるため、好ましくは、ターゲット材料中で、典型的には上記の範囲にあるほぼ対応する酸素含有量が調整される。さらに、この範囲内で十分な導電性が達成されるため、DC（直流）スパッタリングプロセスが可能になる（その一方で、電気絶縁性ターゲットは、RF（RF：無線周波、すなわち、高周波）スパッタリングプロセス（すなわち、交流）でスパッタリングされる必要がある、このことが、（特にスパッタリング設備の設計に関して）コストの増大に関連している）。ここで、酸素含有量は、以下でさらにより詳細に説明するように、対応する酸化物含有粉末を秤量することによって製造過程で調整することができ、それによって、（秤量された金属比率に対する）秤量された酸素比率は、ターゲット材料の所望の酸素含有量に対応する。同時に、挙げられた酸素含有量は、製造過程での混合酸化物（ $\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x$ ） O_{14} の焼結挙動および形成にとって都合が良い。金属酸化物相における様々な格子サイトの正確な占有率も必要に応じて温度依存で変化させることができるため、ターゲット材料中の総酸素含有量のみを考慮することが合理的である。ここでは、ターゲット材料中の総酸素含有量は、キャリアガス熱抽出（例えば LECO RO300 または LECO 836 のデバイスを用いた赤外線測定セルによるCOまたは CO_2 としての酸素の検出）によって特定される。

30

40

【0027】

一発展形態によると、ターゲット材料中で、原子%でのMoおよびドーピング元素Mを合計した総含有量に対する原子%での（少なくとも1つの）ドーピング元素Mの比率、すなわち、 $M / (Mo + M)$ は、0.02～0.15の範囲にある。混合酸化物（ $\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x$ ） O_{14} がターゲット材料中でマトリックス相として形成できるように、最低限の含有量の（少なくとも1つの）ドーピング元素Mが必要である。マトリックス相（ $\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x$ ） O_{14} 中のドーピング元素Mの比xは、ある程度変化し得て、したがって、僅かに低下する場合もあるため、ここでは一定の許容誤差がある。さらに、（特にウェットエッチング挙動に関する）製造される層の所望の特性が存在するためには、最低限の含有量のドーピング元素Mが必要である。反対に、ドーピング元素Mの含有量が高過ぎることは、

50

ドーピング元素Mをもはやマトリックス相中に吸収することができなくなり、その結果、第2の相の形態でドーピング元素の酸化物（例えば、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 V_2O_5 、 TiO_2 ）の比率が増加するため、不利である。さらに、製造される層の反射率は、ドーピング元素M（例えば、Taの場合）の含有量が増加するほど、ある程度まで再び増加し、エッチング速度も、もはや所望の範囲に対応しない。このような背景から、 $0.05 \sim 0.12$ の範囲が $M / (Mo + M)$ の比率に特に好ましい。所望の比率 $M / (Mo + M)$ は、以下に記載する製造ルートではほぼ変化しないため、製造過程において、対応する粉末を秤量することによって調整することができる。ターゲット材料自体について、含有される金属の比率および比率 $M / (Mo + M)$ を、化学分析、特にICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析法；誘導結合プラズマを用いた質量分析法）によって、またはICP-OES（誘導結合プラズマ発光分析法；誘導結合プラズマを用いた発光分析法）によって決定することができる。

10

【0028】

一発展形態によると、ターゲット材料中で、ドーピング元素Mは、Taによって形成され、混合酸化物からのマトリックス相は、 $0.06 \leq x \leq 0.08$ の $(Mo_{1-x}Ta_x)_5O_{14}$ によって形成される。典型的には、マトリックス相 $(Mo_{1-x}Ta_x)_5O_{14}$ 中のTa比率は、 0.07 の値を取る。製造におけるマトリックス相を形成するためのTaの利用可能性に応じて（すなわち、特に出発粉末の組成および量比に応じて）、 x は、通常、 $0.06 \leq x \leq 0.08$ の範囲にあり、マトリックス相は、この範囲で安定して形成される。先に言及したように、Taは、ウェットエッチング速度および利用可能性に影響を与えるという観点から特に好ましい。マトリックス相 $(Mo_{1-x}Ta_x)_5O_{14}$ も、実際には特に有利であると判明している。

20

【0029】

好ましくは、できるだけ高い比率の添加されたドーピング元素M（ここでは、Ta）が、混合酸化物 $(Mo_{1-x}M_x)_5O_{14}$ からのマトリックス相に組み込まれ、好ましくは、ドーピング元素M（ここでは、Ta）は、完全に組み込まれない場合、金属酸化物（例えば、混合酸化物、 Ta_2O_5 ）として存在し、金属元素としては存在しない。金属相としてのTaは、著しく異なる特性をもたらすであろう。 Ta_2O_5 は誘電性であり、したがって、スパッタリング時の粒子および層欠陥の原因となり得るため、 Ta_2O_5 の比率も、好ましくは比較的低い。さらに、 Ta_2O_5 は、製造される層において薄い部分層として光学的に透明であり得るため、層の光学特性を悪化させ得る。したがって、一発展形態によると、Taは、（好ましくは、唯一含有されるドーピング元素Mとして）ターゲット材料中で、完全に金属酸化物（例えば、混合酸化物、 Ta_2O_5 ）として存在しており（すなわち、金属元素としては存在しない）、相 Ta_2O_5 の比率は、ターゲット材料中で、その研削断面に関して、（ラマン顕微鏡を用いて（ラマン分光法で）測定して） 3 体積%（すなわち、 $0 \sim 3$ 体積%の割合）、好ましくは 1 体積%（すなわち、 $0 \sim 1$ 体積%の割合）である。これは、特に、原子%でのMoおよびTaの総含有量に対する原子%でのドーピング元素Taの比率、すなわち、 $M / (Mo + M)$ が、 $0.02 \sim 0.15$ の範囲、好ましくは $0.05 \sim 0.12$ の範囲にある場合に当てはまる。

30

【0030】

一発展形態によると、ターゲット材料中で、ドーピング元素Mは、Nbによって形成され、混合酸化物からのマトリックス相は、 $0.07 \leq x \leq 0.12$ の $(Mo_{1-x}Nb_x)_5O_{14}$ によって形成される。製造におけるマトリックス相を形成するためのNbの利用可能性に応じて（すなわち、特に出発粉末の組成および量比に応じて）、 x は、通常、 $0.07 \leq x \leq 0.12$ の範囲にあり、マトリックス相は、この範囲で安定して形成される。先に言及したように、Nbは、マトリックス相が $0.07 \leq x \leq 0.12$ のより広い範囲にわたって安定して形成されることから、ウェットエッチング速度に対する影響および安価な入手性の点で有利である。

40

【0031】

同様にTaに関して先に説明したように、好ましくは、できるだけ高い比率の添加され

50

たドーピング元素M（ここでは、Nb）が、混合酸化物（ $\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x$ ） O_{14} からのマトリックス相に組み込まれ、好ましくは、ドーピング元素M（ここでは、Nb）は、完全に組み込まれない場合、金属酸化物（例えば、混合酸化物、 Nb_2O_5 ）として存在し、金属元素としては存在しない。したがって、一発展形態によると、Nbは、ターゲット材料中で、完全に金属酸化物（例えば、混合酸化物、 Nb_2O_5 ）として存在しており（すなわち、金属元素としては存在しない）、相 Nb_2O_5 の比率は、ターゲット材料中で、その研削断面に関して、（ラマン顕微鏡を用いて（ラマン分光法で）測定して）3体積%（すなわち、0～3体積%の割合）、好ましくは1体積%（すなわち、0～1体積%の割合）である。これは、特に、原子%でのMoおよびNbの総含有量に対する原子%でのドーピング元素Nbの比率、すなわち、 $M / (M_o + M)$ が、0.02～0.15の範囲、好ましくは0.05～0.12の範囲にある場合に当てはまる。

10

【0032】

一発展形態によると、ターゲット材料は、95%（すなわち、95～99.9%の範囲）、特に97%（すなわち、97～99.9%の範囲）、好ましくは98%（すなわち、98～99.9%の範囲）の相対密度を有する。密度の低いターゲット材料はスパッタリング時に閃光放電（「アーク」）および粒子形成を引き起こし得るため、高い相対密度を有する稠密なターゲット材料が堆積層の品質にとって重要である。相対密度は、ターゲット材料の金属組織研削片の光学顕微鏡画像に基づくデジタル画像分析によって決定され、この金属組織研削片において、細孔の相対面積比率「FA」（FA：検査すべき総面積に対する細孔の面積比率）が評価される。相対密度はこの値（ $1 - FA$ ）に相応し、その際、相対密度は、3つのそのような多孔度測定の算術平均として計算される。この手順を以下で詳細に説明する。

20

【0033】

一発展形態によると、ターゲット材料は、25で100S/mの導電率を有する。これによって、DCスパッタリングが可能になり、製造される層においても十分な導電率が得られる。ここで、導電率は、4点測定法で抵抗測定スタンド（例えば、Ulvac ZEM3）によって測定される。

【0034】

一発展形態によると、ターゲット材料は、粉末冶金によって製造された（巨視的）固体として存在する。粉末冶金による製造ルートによって、短いプロセス時間（例えば、典型的には<12時間の保持時間）内に、高い相対密度および高い相純度を有する稠密な構成要素（例えば、ターゲットセグメント当たり少なくとも1kgの稠密なターゲット材料）として工業規模でターゲット材料を安価に製造することが可能になる。ここで、粉末冶金製造とは、対応する出発粉末（複数の粉末の場合、予め適切に混合される）が圧力および/または温度の適用によって圧縮されることと理解される。ここで、粉末冶金製造によって、ターゲット材料の特徴的な微細構造、特に多相かつ微粒の組織がもたらされる。粉末冶金製造は、当業者であれば、光学顕微鏡で、走査型電子顕微鏡（SEM）で、またはラマン顕微鏡によって、研削断面に基づいて、ターゲット材料から容易に認識可能である。

30

【0035】

出発粉末としては、必要に応じて僅かな比率の準化学量論的酸化モリブデン、特に Mo_4O_{11} などを含有する、 MoO_2 と、 MoO_3 と、ドーピング元素Mの1つ以上の酸化物（ Ta_2O_5 、 V_2O_5 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 ）との粉末混合物が形成されることが好ましい。異なる粉末の画分を秤量して、元素Mo、MおよびOの所望の量比を調整する。 MoO_2 および MoO_3 は、容易に入手可能で、安価で、周囲条件下で熱力学的に安定した、取り扱いが容易な原材料である。準化学量論的酸化物は、 H_2 のような適切な雰囲気中で MoO_3 粉末を還元することによって製造することができる。

40

【0036】

後続の圧縮ステップ中に混合酸化物（ $\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x$ ） O_{14} からの所望のマトリックス相を所望の高比率で形成することを達成するためには、一方で、秤量される粉末の対応する量比が混合酸化物に近くなることに留意されたい。さらに、使用される粉末が、非常

50

に微粒（典型的には $< 10 \mu\text{m}$ の d_{50} 値）であり、かつ圧縮ステップ前に非常に良好に混合されることも必須である。製造例に基づいて説明されるように、 MoO_2 粉末およびドーピング元素Mの酸化物からの粉末の場合（ならびに必要なに応じて準化学量論的酸化モリブデンの場合も）、 $> 63 \mu\text{m}$ の粗い画分はそれぞれ、適切なふるい分けステップ（例えば、 $63 \mu\text{m}$ のメッシュサイズを有するふるい）によってふるい分けされる。 MoO_3 粉末の場合も、特に微細な粉末が使用される（例えば、 d_{50} 値は $3 \mu\text{m}$ であり、粒径測定は、レーザー回折、例えば、Malvernのデバイスを用いる）。粉末の混合は、好ましくは、インテンシブミキサ内で、またはすき刃ミキサ（Pflugschärmer）を用いて実施され、その際、粉末を非常に良好に混合することに留意されたい。

【0037】

10

圧縮は、特に、熱間プレス、熱間静水圧プレス、スパークプラズマ焼結（SPS）またはプレス焼結によって行われ得る。ここで、圧縮は、特に $600 \sim 800$ の温度および $15 \sim 110 \text{MPa}$ のプレス圧力で行われる。好ましくは、圧縮は、特に高温に設定される場合、真空または保護ガス雰囲気（例えば、アルゴン）で行われる。SPSの場合、圧縮は、圧力および温度を適用することによって行われ、その際、熱は、粉末混合物を通過する電流によって内部に生成される。熱間プレスの場合、圧縮は、同様に圧力および温度を適用することによって行われ、その際、熱は、加熱された型を介して外部から供給される。熱間静水圧プレスの場合、出発粉末は、密閉カプセル内にあり、圧縮は、カプセルに圧力および温度を適用して行われる。プレス焼結による圧縮の場合、出発粉末は、プレスされてグリーン体になり、続いて、このグリーン体は、溶融温度未満の熱処理によって焼結される。

20

【0038】

圧縮プロセス中に、出発粉末は、固相反応で、または化学組成およびプロセス条件に応じて液相反応もしくは多相反応（例えば、固体-液体）でも、ターゲット材料に変換される。ここで進行する反応は、共均一（Komproportionierung）に類似している： MoO_3 は、必要なに応じて様々な準化学量論的酸化物（例えば、 $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ 、 $\text{MoO}_{4.011}$ 、...）に還元されるが、 MoO_2 は、少なくとも部分的に必要なに応じて様々な準化学量論的酸化物に酸化される。さらに、ドーピング元素Mの少なくとも1つの酸化物（ Ta_2O_5 、 V_2O_5 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 ）は、大部分が混合酸化物（ $\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x$ ） 5O_{14} に入り、マトリックス相を形成する。圧縮後に、機械による後加工を、例えば切削工具によって、所望の最終形状にするために、または表面後処理（所望の表面粗さの調整）のために行ってもよい。必要なに応じて、例えば、バックプレート（複数可）、支持管（複数可）、コネクタ（複数可）、インサート（複数可）のようなさらなる構成要素をさらに取り付けて、スパッタリングターゲットを完成させる必要がある。

30

【0039】

本発明の一発展形態によると、1つ以上の第2の相が、ターゲット材料中で、その研削断面に関して、（ラマン顕微鏡を用いて（ラマン分光法で）測定して）、微細かつ均等に分布した小さな島としてマトリックス相中に形成されている。特に、第2の相（複数可）の島の少なくとも95%は、それぞれ $60 \mu\text{m}$ の円相当径を有する（同じ面積および「円相当径」を有する円の形で示される島の該当面積からそれぞれ計算）。ここでは、代表して選択される $1,000 \mu\text{m} \times 1,000 \mu\text{m}$ の分析面積の島の総数に対する、「それぞれ $60 \mu\text{m}$ の円相当径を有する小さな島」の数が考慮される。第2の相（複数可）のこの微細な島構造は、研削断面のラマン画像によって視覚化可能であり、島の面積およびサイズに関して定性画像評価によって適切に評価することが可能である。

40

【0040】

さらに、本発明は、酸化モリブデン含有層を蒸着させるための、さらに上記の発展形態および変形形態のうちの1つ以上によって形成することが可能な本発明によるスパッタリングターゲットの使用であって、スパッタリング法が、DCスパッタリング法またはパルスDCスパッタリング法として、酸素なしで、または代替的には最大20体積%の酸素を反応性ガスとして供給して、希ガス雰囲気中で行われる、使用に関する。直流スパッタリ

50

ングまたはDCスパッタリングでは、カソードとして接続されているスパッタリングターゲットとアノード（通常、コーティング設備のハウジングおよび/または真空チャンバ内の遮蔽鋼板）との間に直流電圧が印加される。ここで、DCスパッタリング法またはパルスDCスパッタリング法は、希ガス雰囲気、特にアルゴンガス雰囲気中で、好ましくは酸素の追加供給なく非反応性で行われる。ここで堆積された層は、コーティングプロセス時の僅かな酸素欠乏（吸い込まれるプロセスガスによる形成された酸素の除去）を理由に、使用されるターゲット材料よりも僅かに低い酸素含有量を有する場合があるが、これは、コーティング設備および稼働方式に応じて僅かに変化し得る。ターゲット材料の酸素含有量よりも高い酸素含有量を有する酸化モリブデン含有層を製造するために、ターゲット材料に、（反応性ガスの組成に対して）最大20体積%、好ましくは<10体積%、さらにより好ましくは<5体積%の酸素の供給下で反応性スパッタリングを行うこともでき、その際、供給される酸素の量は、酸化物ターゲット材料を使用することによって比較的低く維持することができる。したがって、反応性スパッタリングの欠点（ヒステリシス効果、堆積層の潜在的な不均一性）は、それほど強く影響しない。

【0041】

本発明のさらなる利点および有用性は、添付の図を参照する実施例の以下の説明に基づいて明らかとなる。ラマンスペクトルを示す図では、（ cm^{-1} ）でのラマンシフトに対する（数またはカウント）での強度がそれぞれプロットされている。

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】混合酸化物（ $\text{Mo}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}$ ） $\text{O}_{1.4}$ のラマン参照スペクトルである。

【図2】 Ta_2O_5 のラマン参照スペクトルである。

【図3】 $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ のラマン参照スペクトルである。

【図4】 MoO_2 のラマン参照スペクトルである。

【図5】 MoO_3 のラマン参照スペクトルである。

【図6】 Mo_4O_{11} のラマン参照スペクトルである。

【図7】ラマンマッピングによって作成された本発明による実施例の微細構造である。

【図8】ラマンマッピングによって作成された比較例の微細構造である。

【図9】本発明による2つのスパッタリングターゲット（実施例1、実施例2）および比較例（参照）について、（ $\text{nm}/\text{分}$ ）、すなわちなノメートル/分でそれぞれ堆積速度がプロットされている図である（それぞれ略して MoO_z （ $2 < z < 3$ ）と呼ばれ、それぞれ出発粉末に対して対応するモル比率の Ta_2O_5 を有する）。

【図10】図8に示されている本発明による2つのスパッタリングターゲット（実施例1、実施例2）および比較例（参照）を用いて堆積させた層系についての、波長（ nm ）（ナノメートル）に対する（%）での反射率がプロットされている図である。

【発明を実施するための形態】

【0043】

実施例1：

MoO_2 粉末（Plansee SE；約 $6\mu\text{m}$ の d_{50} 値）をメッシュサイズ $63\mu\text{m}$ のふるいでふるい分けし、 $>63\mu\text{m}$ の粗い画分はこれ以上使用しない。そのようにして得られた40mol%の MoO_2 粉末を、すき刃ミキサ（Loedige）内で20分にわたって、57mol%の MoO_3 粉末（Moly met、ここでは約 $3\mu\text{m}$ の d_{50} 値）および3mol%の五酸化タンタル粉末（H.C. Stark、約 $2\mu\text{m}$ の d_{50} 値； $<63\mu\text{m}$ にふるい分け； Ta_2O_5 ）と混合し、粉末成分間に均一な分布が生じるようにする。得られた粉末混合物を、 $\phi 250\text{mm}$ （すなわち、直径 250mm ）および高さ 50mm の寸法を有するグラファイト型に入れ、真空下、プレス圧力 30MPa 、温度 800 および保持時間 480 分で、熱間プレスにおいて圧縮する。稠密化された構成要素の相対密度は 97.5% である。得られたターゲット材料の大部分は、 79.4 体積%の比率の混合酸化物（ $\text{Mo}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}$ ） $\text{O}_{1.4}$ からのマトリックス相からなる。さらに、ターゲット材料は、 8.5 体積%の比率の MoO_2 相および 12.1 体積%

の比率の Mo_4O_{11} 相を有する。

【0044】

実施例2：

MoO_2 粉末 (Plansee SE；約 $6\mu\text{m}$ の d_{50} 値)をメッシュサイズ $63\mu\text{m}$ のふるいでふるい分けし、 $>63\mu\text{m}$ の粗い画分はこれ以上使用しない。そのようにして得られた $40\text{mol}\%$ の MoO_2 粉末を、インテンシブミキサ (Eirich) 内で10分にわたって、 $57\text{mol}\%$ の MoO_3 粉末 (Moly met、ここでは約 $3\mu\text{m}$ の d_{50} 値) および $3\text{mol}\%$ の五酸化タンタル粉末 (H. C. Starck、約 $2\mu\text{m}$ の d_{50} 値； $<63\mu\text{m}$ にふるい分け； Ta_2O_5) と混合し、粉末成分間に均一な分布が生じるようにする。得られた粉末混合物を、 $\phi 250\text{mm}$ (すなわち、直径 250mm) および高さ 50mm の寸法を有するグラファイト型に入れ、真空下、プレス圧力 30MPa 、温度 800 および保持時間 360 分で、熱間プレスにおいて圧縮する。稠密化された構成要素の相対密度は 99.5% である。得られたターゲット材料の大部分は、 94.3 体積%の比率の混合酸化物 ($\text{Mo}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}$) 5O_{14} からのマトリックス相からなる。さらに、ターゲット材料は、 2.6 体積%の比率の MoO_2 相、 3.0 体積%の比率の Mo_4O_{11} 相、および 0.1 体積%の比率の Ta_2O_5 相を有する。

10

【0045】

図7には、そのようにして製造されたターゲット材料のラマンマッピングによって特定された微細構造が示されている。この微細構造において、上記の相比率に対応して、 MoO_2 相を有する領域、 Mo_4O_{11} 相を有する領域、および Ta_2O_5 相を有する領域が認識可能である。これらの異なる相は、($\text{Mo}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}$) 5O_{14} 相によって形成されるマトリックスに埋め込まれている。

20

【0046】

それとは対照的に、図8には、比較例として、混合酸化物 ($\text{Mo}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}$) 5O_{14} からのマトリックス相を有しないターゲット材料のラマンマッピングが示されている。($\text{Mo}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}$) 5O_{14} 相は、 24.0 体積%の比率で存在する。 Mo_4O_{11} 相は、 50.3 体積%の比率を取り、 MoO_2 相は、 12.5 体積%の比率を取り、 $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ 相は、 5.0 体積%の比率を取り、 Ta_2O_5 相は、 2.4 体積%の比率を取り、 MoO_3 相は、 5.8 体積%の比率を取る。さらに図8から分かるように、比較例のターゲット材料中の相は、図7の本発明によるターゲット材料と比較して、著しくより粗粒かつより不均等に分布している。

30

【0047】

実施例3：

MoO_2 粉末 (Plansee SE；約 $6\mu\text{m}$ の d_{50} 値)をメッシュサイズ $63\mu\text{m}$ のふるいでふるい分けし、 $>63\mu\text{m}$ の粗い画分はこれ以上使用しない。そのようにして得られた $52\text{mol}\%$ の MoO_2 粉末を、すき刃ミキサ (Loedige) 内で20分にわたって、 $42\text{mol}\%$ の MoO_3 粉末 (Moly met、ここでは約 $3\mu\text{m}$ の d_{50} 値) および $6\text{mol}\%$ の五酸化タンタル粉末 (H. C. Starck、約 $2\mu\text{m}$ の d_{50} 値； $<63\mu\text{m}$ にふるい分け； Ta_2O_5) と混合し、粉末成分間に均一な分布が生じるようにする。得られた粉末混合物を、 $\phi 250\text{mm}$ (すなわち、直径 250mm) および高さ 50mm の寸法を有するグラファイト型に入れ、真空下、プレス圧力 30MPa 、温度 800 および保持時間 480 分で、熱間プレスにおいて圧縮する。稠密化された構成要素の相対密度は 97.5% である。得られたターゲット材料の大部分は、 80.3 体積%の比率の混合酸化物 ($\text{Mo}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}$) 5O_{14} からのマトリックス相からなる。得られたターゲット材料は、 18.9 体積%の比率の MoO_2 相、 0.2 体積%の比率の Mo_4O_{11} 相、および 0.6 体積%の比率の Ta_2O_5 相を有する。

40

【0048】

実施例4：

MoO_2 粉末 (Plansee SE；約 $6\mu\text{m}$ の d_{50} 値)をメッシュサイズ $63\mu\text{m}$ のふるいでふるい分けし、 $>63\mu\text{m}$ の粗い画分はこれ以上使用しない。そのようにし

50

て得られた45 Mol %の MoO_2 粉末を、すき刃ミキサ (Loedige) 内で20分にわたって、51 Mol %の MoO_3 粉末 (Moly met、ここでは約 $3\text{ }\mu\text{m}$ のd50値) および4 Mol %の五酸化ニオブ粉末 (H. C. Starck、約 $2\text{ }\mu\text{m}$ のd50値; $< 63\text{ }\mu\text{m}$ にふるい分け; Nb_2O_5) と混合し、粉末成分間に均一な分布が生じるようにする。得られた粉末混合物を、 $\phi 250\text{ mm}$ (すなわち、直径 250 mm) および高さ 50 mm の寸法を有するグラファイト型に入れ、真空下、プレス圧力 30 MPa 、温度 800 および保持時間 360 分、熱間プレスにおいて圧縮する。得られたターゲット材料の大部分は、 78.6 体積%の比率の混合酸化物 ($\text{Mo}_{0.91}\text{Nb}_{0.09}$) $\text{O}_{1.4}$ 相からのマトリックス相からなる。稠密化された構成要素の相対密度は 98.2% である。得られたターゲット材料は、 18.7 体積%の比率の MoO_2 相、 2.6 体積%の比率の Mo_4O_{11} 相、および 0.1 体積%の比率の Nb_2O_5 相を有する。

10

【0049】

実施例5：

MoO_2 粉末 (Plansee SE; 約 $6\text{ }\mu\text{m}$ のd50値) をメッシュサイズ $63\text{ }\mu\text{m}$ のふるいでふるい分けし、 $> 63\text{ }\mu\text{m}$ の粗い画分はこれ以上使用しない。そのようにして得られた39 Mol %の MoO_2 粉末を、ボールミル内で10分にわたって、52 Mol %の MoO_3 粉末 (Moly met、ここでは約 $3\text{ }\mu\text{m}$ のd50値) および8 Mol %の二酸化チタン粉末 (ルチル; $< 1\text{ }\mu\text{m}$ のd50値; TiO_2) と粉砕し、続いて、インテンシブミキサ (Eirich) 内で10分にわたって混合し、粉末成分間に均一な分布が生じるようにする。得られた粉末混合物を、 $\phi 100\text{ mm}$ および高さ 50 mm の寸法を有するグラファイト型に入れ、真空下、プレス圧力 30 MPa 、温度 800 および保持時間 120 分、熱間プレスにおいて圧縮する。稠密化された構成要素の相対密度は 91.2% である。得られたターゲット材料は、混合酸化物 ($\text{Mo}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}$) $\text{O}_{1.4}$ からのマトリックス相を有する。

20

【0050】

スパッタリング試験：

一連の試験の過程で、層の特性を特定するために、本発明によるものではないモリブデン - タantal酸化物ターゲット材料 (参照) と比較して、実施例1および実施例2によって製造されたモリブデン - タantal酸化物ターゲット材料に、所定のプロセス条件下で非反応性スパッタリングを行った。参照として使用したモリブデン - タantal酸化物ターゲット材料は、実施例1および2と同じ組成を有していたが、混合酸化物 ($\text{Mo}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}$) $\text{O}_{1.4}$ からのマトリックス相は存在していなかった。ここでは、 100 W のスパッタリング出力と、 $5.0 \times 10^{-3}\text{ mbar}$ (22 sccm ; sccm : 1分当たりの標準立方センチメートル) のアルゴンのプロセス圧力とを使用した。使用したスパッタリングターゲットの堆積速度は図9に示されており、図9の左側のカラムは実施例1のターゲット材料に対応し、中央のカラムは実施例2のターゲット材料に対応し、右側のカラムは参照のターゲット材料に対応する。

30

【0051】

作製した層の反射率を評価の基準として使用した。反射率を決定するために、ガラス基板 (Corning Eagle XG、 $50 \times 50 \times 0.7\text{ mm}^3$) を、モリブデン - タantal酸化物と 200 nm のAl (アルミニウム) のカパー層とでコーティングした。この場合、本発明によるものではない上記のモリブデン - タantal酸化物ターゲット材料 (参照) と比較して、実施例1および実施例2によって製造された上記のモリブデン - タantal酸化物ターゲット材料に、所与のプロセス条件下で非反応性スパッタリングを行った。反射は、Perkin Elmer Lambda 950分光光度計を使用して、指定した波長範囲にわたってガラス基板を通して測定した。できるだけ低い反射率を得るために、モリブデン - タantal酸化物の層厚を $40 \sim 60\text{ nm}$ の範囲で変化させた。 50 nm のモリブデン - タantal酸化物の層厚についてのこの一連の試験の結果は図10に示されており、ここではそれぞれ、(nm ; ナノメートル) での波長に対する(%)での反射率がプロットされている。ここで、実施例1 (点線の曲線) および実施例2 (破線の曲線)

40

50

の反射率曲線は、実施例 1 の反射率曲線が比較的高い波長の範囲でわずかに高くなっていることを除いて、ほぼ重なり合っている。これらの曲線は、実線で描かれている本発明によるものではない参照の反射率曲線よりも明らかに下にある。

【0052】

図 9 および 10 の比較から分かるように、実施例 1 および 2 によるターゲット材料の場合、観察した波長範囲にわたって、比較的低い反射率が達成され（図 10 を参照）、これは、同等の堆積速度で達成される（図 9 を参照）。さらに、本発明によるターゲット材料は、先に説明したさらなる利点を有する。特に、これらのターゲット材料は、それらの導電率および有利な相組成（マトリックス相；第 2 の相が微細に分布されている）を理由に、好ましいスパッタリング挙動（弧光（アーク）および粒子形成を回避しながらの均等なスパッタリング速度）を有し、それによって、層品質に有利な影響が与えられる（均一な層組成；均等な層厚）。

10

【0053】

試料の調製：

ターゲット材料に含有される相の体積比率およびターゲット材料の密度を決定するために、約 $10 \sim 15 \times 10 \sim 15 \text{ mm}^2$ の面積を有する試料を乾式切断法（ダイヤモンドワイヤーソー、バンドソーなど）において裁断し、圧縮空気で洗浄し、続いて、温かくかつ伝導性で（C ドープして）フェノール樹脂に埋め込み、研削し、研磨することで、乾式調製によって、代表的な試料部品からの金属組織研削片を製造した。少なくとも MoO_3 相画分は水溶性であるため、乾式調製が重要である。続いて、そのようにして得られた研削片を光学顕微鏡法によって分析した。

20

【0054】

ラマン分光法による相比率の決定：

ターゲット材料に含有される相の空間分解能を決定するために、共焦点光学顕微鏡（Olympus BX41）をラマン分光計と組み合わせたラマン顕微鏡（Horiba LabRAM HR800）を使用した。ここで、分析すべき表面は、集束レーザービーム（He-Ne レーザー、波長 $\lambda = 632.81 \text{ nm}$ 、総出力 15 mW ）を用いて、 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ の面積で、 $5 \mu\text{m}$ のステップ幅でポイントごとに走査した（検査すべき試料表面をモータ駆動式 XYZ テーブルに固定し、このテーブルを移動させた）。 201×201 の測定点のそれぞれの個々の測定点について、完全なラマンスペクトルを作成した（「ラマンマッピング」）。ラマンスペクトルは、光学格子（ 300 ライン/mm 、スペクトル分解能： 2.6 cm^{-1} ）を介して波長分散的に分割され、CCD 検出器（ 1024×256 ピクセルマルチチャネル CCD、スペクトル範囲： $200 \sim 1050 \text{ nm}$ ）を用いて記録された後方散乱放射線から得られる。ラマン分光計からのレーザービームの焦点を合わせる役割を果たす、倍率 100 倍および開口数 NA 0.9 の顕微鏡対物レンズでは、 $0.7 \mu\text{m}^2$ の理論上の測定点サイズが達成された。励起エネルギー密度（ $5 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ ）は、試料における相変態を回避するために十分に低くなるように選択される。励起放射線の侵入深度は、酸化モリブデンの場合、数マイクロメートルに制限されている（純粋な MoO_3 の場合は、例えば、約 $4 \mu\text{m}$ である）。測定点ごとに、ラマン信号を 1 秒の取得時間にわたって時間的に平均化し、その際、十分に良好な信号対雑音比が得られた。これらのラマンスペクトルの自動評価（評価ソフトウェア Horiba LabSpec 6）によって、試料の表面組成の 2 次元表示が作成され、この 2 次元表示から、様々な相の領域サイズ、面積比率などが定量的に特定される。酸化モリブデン相を正確に同定するために、事前に合成された参照試料の参照スペクトルまたは比較的大きい均一な試料領域の参照スペクトルを記録し、その際、参照スペクトルが正確に 1 つの金属酸化物相に対応することに留意されたい。図 1 ~ 6 には、 $(\text{Mo}_{0.93}\text{Ta}_{0.07})_5\text{O}_{14}$ （図 1）、 Ta_2O_5 （図 2）、 $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ （図 3）、 MoO_2 （図 4）、 MoO_3 （図 5）、 Mo_4O_{11} （図 6）の使用される参照スペクトルが示されている（個々のスペクトルにおいて、ラマンシフト（ cm^{-1} ）に対する散乱光の強度（数）がプロットされている）。ここで、ラマンスペクトルの分析および帰属は、CLS 法（古典最小二乗法）を用いる上記の評

30

40

50

価ソフトウェアの「多変量解析モジュール」によって行う。そのために、試料スペクトル S は、個々の正規化された参照スペクトル R_i の線形結合として示され、 c_i はそれぞれの重み係数であり、 Δ はオフセット値であり、 $S = \sum c_i R_i + \Delta$ である。続いて、金属酸化物相に対応する色が各測定点に割り当てられ、その際、色の割り当てには、最大の重み係数 c_i を有する相のみがそれぞれ使用される。重み係数 c_i の大きさ（量）によって、測定点の明るさが決定される。このアプローチが正当であるのは、1つの測定点のスペクトルが、通常、単一の金属酸化物相に明確に割り当てられるからである。

【0055】

使用した対物レンズでは、細孔で測定した場合であっても、 201×201 のすべての測定点から試料スペクトルが得られた。この場合、信号は、細孔の下のより深い領域から生じた。例えば細孔を理由に個々の測定点についてラマンスペクトルが得られない場合、このラマンスペクトルを面積比率の決定から除外してもよく、すなわち、ターゲット材料の細孔が占める体積は、総体積から除外されている。したがって、個々の酸化モリブデン相の体積データは、細孔体積を含まずに合計100%になる。

【0056】

ここで説明した分析方法は、ここで該当する相の相対相比率を決定するのに非常に良好に適している。

【0057】

相対密度の決定：

ターゲット材料の相対密度は、金属組織研削片の光学顕微鏡画像のデジタル画像分析によって決定され、この金属組織研削片において、細孔の相対面積比率「FA」が特定される。そのために、試料の調製後に、それぞれ $1 \times 1 \text{ mm}^2$ のサイズの3つの明視野画像を100倍の倍率で撮影し、その際、明らかなチップングのゾーンまたは乾式調製を理由とする引っかき傷のような他の損傷パターンのゾーンをできる限り回避した。得られた画像を、IMAGIC画像データベースに実装されているデジタル画像処理ソフトウェアを用いて評価した。そのために、画像上にグレースケールの関数として細孔部分（暗部）をヒストグラムに基づいてマークした。間隔の下限は、0（＝黒）に設定した。それとは対照的に、上限は、グレースケール強度ヒストグラムに基づいて主観的に評価する必要がある（255＝白）。測定すべき画像領域は、スケールバーを除外するように設定した（ROI）。結果として、（パーセントでの）細孔の相対面積比率「FA」および選択したグレースケール間隔に対応して色付けされた画像が得られる（色付けとは、このピクセルが測定に含まれていたため、細孔としてカウントされたことを意味する）。相対密度に関する値（ $1 - FA$ ）は、3つのそのような多孔度測定の算術平均として決定した。

10

20

30

40

50

【図面】

【図 1】

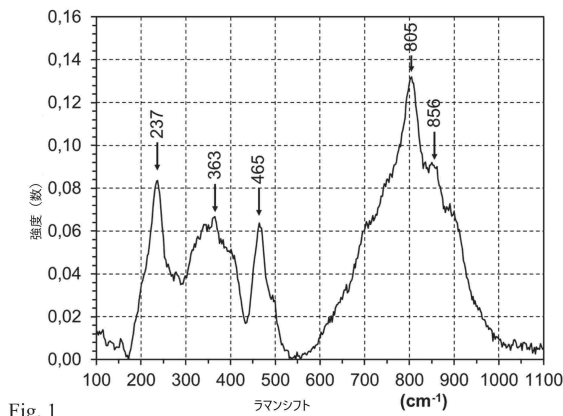


Fig. 1

【図 2】

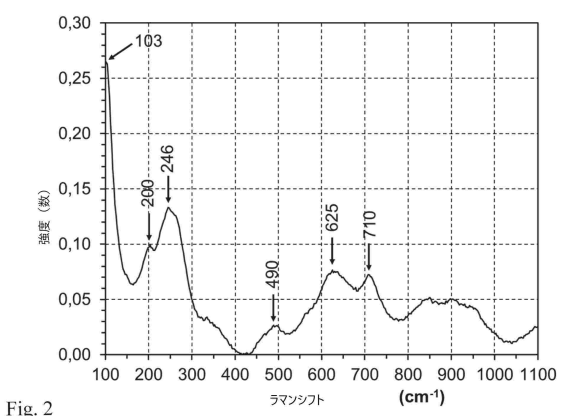


Fig. 2

【図 3】

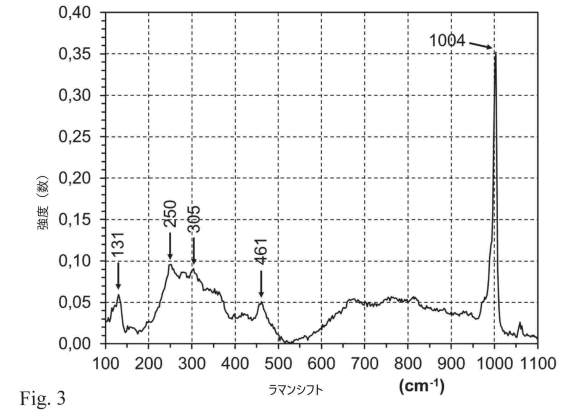


Fig. 3

【図 4】

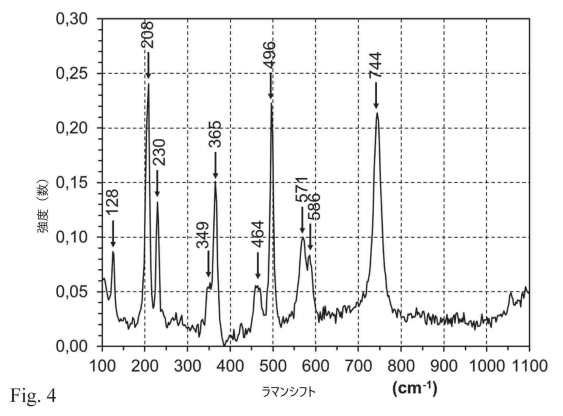


Fig. 4

10

20

30

40

50

【図 5】

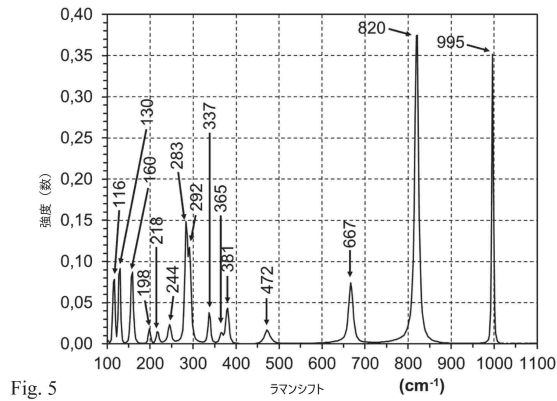


Fig. 5

【図 6】

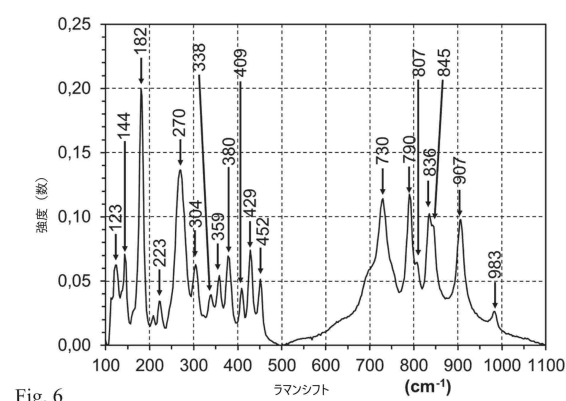


Fig. 6

【図 7】

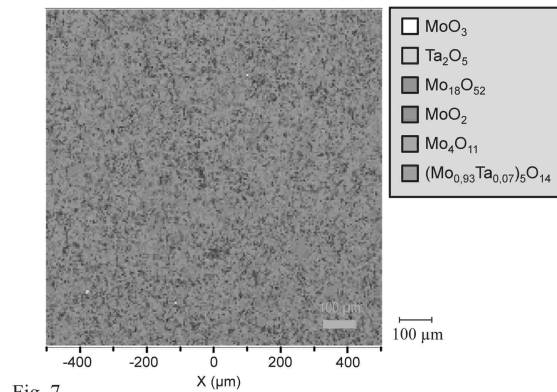


Fig. 7

【図 8】

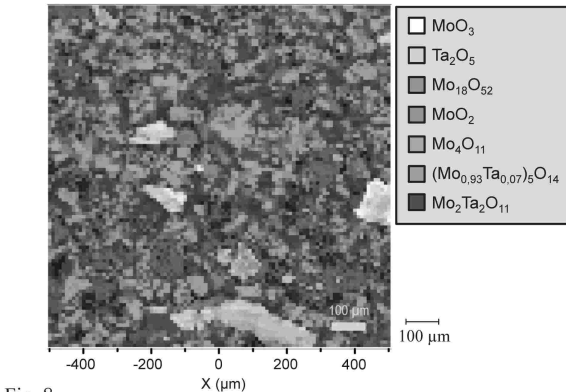


Fig. 8

10

20

30

40

50

【図 9】

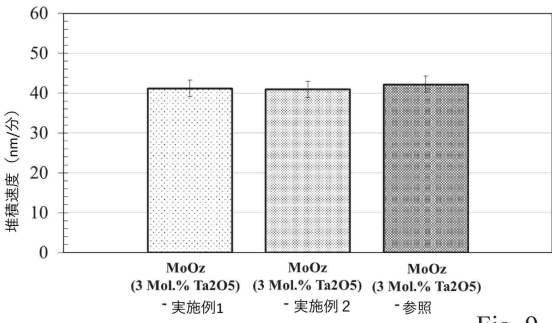


Fig. 9

【図 10】

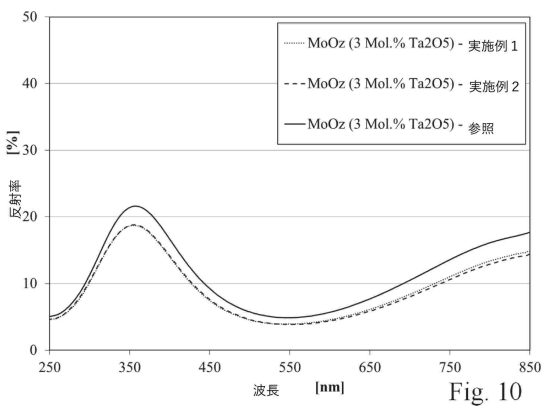


Fig. 10

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- ，メタルヴェルク - プランゼー - シュトラーセ 7 1 ，プランゼー エスエー内
- (72)発明者 ヴィンクラー，イェルク
オーストリア共和国 6 6 0 0 ロイツテ，メタルヴェルク - プランゼー - シュトラーセ 7 1 ，プランゼー エスエー内
- (72)発明者 フランツケ，エンリコ
オーストリア共和国 6 6 0 0 ロイツテ，メタルヴェルク - プランゼー - シュトラーセ 7 1 ，プランゼー エスエー内
- (72)発明者 リンケ，クリスティアン
オーストリア共和国 6 6 0 0 ロイツテ，メタルヴェルク - プランゼー - シュトラーセ 7 1 ，プランゼー エスエー内
- (72)発明者 シェーラー，トーマス
オーストリア共和国 6 6 0 0 ロイツテ，メタルヴェルク - プランゼー - シュトラーセ 7 1 ，プランゼー エスエー内
- 審査官 安齋 美佐子
- (56)参考文献 特表 2 0 1 6 - 5 0 4 4 8 4 (J P , A)
特表 2 0 1 7 - 5 2 5 8 5 2 (J P , A)
国際公開第 9 7 / 0 0 8 3 5 9 (W O , A 1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 2 3 C 1 4 / 0 0 - 1 4 / 5 8