

明 細 書

発明の名称：

金属－S i 系粉末、その製造方法、並びに金属－S i 系焼結体、スパッタリングターゲット及び金属－S i 系薄膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、金属－S i 系粉末、その製造方法、並びに金属－S i 系焼結体、スパッタリングターゲット及び金属－S i 系薄膜の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、C r S i₂のようなシリサイドは、温度変化に伴って変化し難い高い抵抗率（単位：Ω・cm）を有することから、半導体や太陽電池などの多くの技術分野において薄膜として使用されている。工業的な薄膜の製造では、スパッタリングターゲットを用いたスパッタリング法が多用されている。しかし、C r S i₂のようなシリサイドを含む組成物は、一般的に低い強度を有するため、スパッタリングターゲットへの加工及び成膜中の放電の際に割れることがある。このため、シリサイドを含む組成物は、スパッタリングターゲットとして使用することが困難であることが知られている。

[0003] 下記特許文献1は、スパッタリングターゲットの強度の向上のために、C r 相、S i 相及びシリサイド化合物をターゲット材中に含むスパッタリングターゲットを、溶射法によって製造する方法を開示している。

[0004] 下記特許文献2は、S i とシリサイドを含む共晶凝集体を有する組成物を溶融法によって製造する方法を開示している。

[0005] 下記特許文献3及び4も、S i とシリサイドを含むスパッタリングターゲットを開示している。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開2017-82314号公報

特許文献2：日本国特表2013-502368号公報

特許文献3：日本国特開2002-173765号公報

特許文献4：日本国特開2003-167324号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、上記特許文献1～4の組成物又はスパッタリングターゲットは、低酸素量と高強度とを両立させる点で改善の余地を有していた。

[0008] 本発明の目的は、低酸素量かつ高強度を有する焼結体を製造できる金属-Si系粉末、その製造方法、並びに金属-Si系焼結体、スパッタリングターゲット及び金属-Si系薄膜の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、シリサイド系粉末について鋭意検討を行った結果、例えばガスアトマイズ法を使用することにより、金属-Si系粉末に含まれる金属-Si系粒子中に複数個の結晶相粒子を含有させることができ、金属-Si系粉末を焼成して得られる焼結体が低酸素量でかつ高強度となることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明の第1側面は以下の通りである。

本発明の第1側面は、複数個の結晶相粒子を含む金属-Si系粒子を含有し、前記結晶相粒子が、金属とSiとの化合物を含む結晶相を含む、金属-Si系粉末である。

上記金属-Si系粉末によれば、低酸素量かつ高強度を有する焼結体を製造できる。

[0011] 上記金属-Si系粉末において、前記結晶相粒子が20 μ m以下の平均粒径を有することが好ましい。

この場合、結晶相粒子の平均粒径が20 μ mを超える場合に比べて、より高強度の焼結体を製造できる。

[0012] 上記金属-Si系粉末において、前記金属-Si系粒子が、5～100 μ mの平均粒径を有することが好ましい。

この場合、金属－S i 系粒子の平均粒径が5 μ mより小さい場合に比べて、金属－S i 系粒子の比表面積がより小さくなり、焼結体における酸素量をより小さくすることができる。一方、金属－S i 系粒子の平均粒径が100 μ mより大きい場合に比べて、ガスアトマイズ法による急冷効果が大きくなり、結晶相粒子が粗大化しにくくなるため、焼結体の強度をより大きくすることができる。

[0013] 上記金属－S i 系粉末において、前記金属－S i 系粒子が、前記複数個の結晶相粒子同士間の隙間を充填する物質をさらに含み、前記物質が結晶相で構成されていることが好ましい。

この場合、物質によって複数個の結晶相粒子が分離しにくくなり、金属－S i 系粉末の強度がより向上する。

[0014] 上記金属－S i 系粉末において、前記金属－S i 系粒子が2種類の結晶相を含むことが好ましい。

この場合、金属－S i 系粒子が単一の結晶相で構成される場合に比べて、結晶相粒子の粒成長が抑制され、結晶相粒子が細かい粒子となる。このため、金属－S i 系粉末がより高強度化する。

[0015] 上記金属－S i 系粉末において、前記2種類の結晶相が、シリサイドからなる第1結晶相と、S i からなる第2結晶相とで構成されることが好ましい。

この場合、結晶相粒子が2種類の異なる結晶相で構成されるため、結晶相粒子の粒成長が抑制されて微細粒となる。そのため、金属－S i 系粉末がより高強度になる。

[0016] 上記金属－S i 系粉末において、前記第1結晶相の含有率が前記第2結晶相の含有率よりも大きいことが好ましい。

この場合、第1結晶相の含有率が第2結晶相の含有率以下である場合に比べて、高強度である結晶相粒子の割合が多くなるため、金属－S i 系粉末がより高強度となる。

[0017] 上記金属－S i 系粉末において、前記金属はC rであることが好ましい。

この場合、金属－S i 系粉末は、温度変化に伴って変化し難くかつ高い抵抗率を有する薄膜を製造することが可能となる。

[0018] 上記金属－S i 系粉末は、0.5 wt %以下の酸素を含むことが好ましい。

この場合、金属－S i 系粉末の焼結体を用いて得られるスパッタリングターゲットを用いて膜（薄膜）を製造する際のパーティクルの発生を抑制できると共に、膜製品の歩留まりを向上させることができる。

[0019] 上記金属－S i 系粉末において、真密度に対する軽装密度の相対密度が50%以上であることが好ましい。

この場合、真密度に対する軽装密度の相対密度が50%未満である場合に比べて、金属－S i 系粉末の焼成時の収縮量が小さくなり、ニアネットに焼結体を作製することが可能になる。また、金属－S i 系粉末の、積層造形用の粉末としての有用性を高めることもできる。

[0020] 本発明の第2側面は、上述した金属－S i 系粉末を製造する方法であって、金属とS i との混合物を加熱して溶解させ、融液を形成する工程と、前記融液にガスを噴射する工程とを含む金属－S i 系粉末の製造方法である。

上記製造方法によれば、低酸素量かつ高強度を有する焼結体を製造できる金属－S i 系粉末を製造できる。

[0021] 本発明の第3側面は、上述した金属－S i 系粉末を焼成して得られる金属－S i 系焼結体である。

上記金属－S i 系焼結体は、低酸素量かつ高強度を有することが可能となる。

[0022] 上記金属－S i 系焼結体は、40 μ m以下の平均粒径を有する焼結粒子を含むことが好ましい。

この場合、焼結粒子の平均粒径が40 μ mより大きくなる場合に比べて、焼結体の強度が急激に増加する。

[0023] 上記金属－S i 系焼結体は、0.5 wt %以下の酸素を含み、100 MPa以上の抗折強度を有することが好ましい。

この場合、金属－Si系粉末の焼結体を焼成して得られるスパッタリングターゲットを用いて膜（薄膜）を製造する際のパーティクルの発生を抑制できるとともに、膜を有する製品（膜製品）の歩留まりを向上させることができる。また、焼結体の強度が高ければ、焼結体の研削加工時及び焼結体を基材などに接合するボンディング工程においても割れが発生しにくくなる。このため、膜製品の歩留まりが高くなり、膜製品の生産性が向上する。更に、スパッタリング中に焼結体に対して高いパワーが与えられた場合においても、割れの問題が発生しにくい。

[0024] 本発明の第4側面は、上述した金属－Si系焼結体を含むスパッタリングターゲットである。

上記スパッタリングターゲットは、低酸素量かつ高強度を有することが可能となる。このため、スパッタリングターゲットは、スパッタリングを行う装置の出力が高くても割れにくく、薄膜を製造する場合にその薄膜の生産性を高めることを可能とするとともに、低酸素量を有することから、スパッタリング時の異常放電によるパーティクルの発生を抑制することが可能である。

[0025] 本発明の第5側面は、上述したスパッタリングターゲットを用いてスパッタリングを行い、基材の表面上に薄膜を形成する工程を含む薄膜の製造方法である。

上記薄膜の製造方法は、スパッタリングを行う装置の出力が高くてもスパッタリングターゲットが割れにくいため、薄膜を製造する場合にその薄膜の生産性を高めることが可能となるとともに、スパッタリングターゲットが低酸素量を有することから、スパッタリング時の異常放電によるパーティクルの発生を抑制することが可能となる。

[0026] なお、本発明の側面は以下の通りであってもよい。

（1）金属－Si系粉末であり、一つの粉末の中に1～20 μ mの結晶相粒子が2個以上含まれて、平均粒径が5～100 μ mであることを特徴とする金属－Si系粉末。

- (2) 金属がC r (クロム)である(1)に記載の金属－S i 系粉末。
- (3) 酸素量が0. 5 w t %以下である(1)又は(2)に記載の金属－S i 系粉末。
- (4) 粉末の軽装密度の相対密度が5 0 %以上であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の金属－S i 系粉末。
- (5) 金属フレークとシリコン(S i) フレークを混合し、加熱溶解し、滴下した融液に高圧ガスを噴霧することを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の金属－S i 系粉末の製造方法。
- (6) (1)～(4)のいずれかに記載の粉末からなる金属－S i 系焼結体。
- (7) 平均粒径が4 0 μ m以下、酸素量が0. 5 w t %以下、抗折強度が1 0 0 M P a以上である(6)に記載の金属－S i 系焼結体。
- (8) 金属がC r (クロム)である(6)又は(7)に記載の金属－S i 系焼結体。
- (9) (6)～(8)のいずれかに記載の金属－S i 系焼結体からなることを特徴とするスパッタリングターゲット。
- (1 0) (9)に記載のスパッタリングターゲットを用いてスパッタリングすることを特徴とする薄膜の製造方法。

発明の効果

[0027] 本発明によれば、低酸素量かつ高強度を有する焼結体を製造できる金属－S i 系粉末、その製造方法、並びに、金属－S i 系焼結体、スパッタリングターゲット及び金属－S i 系薄膜の製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]本発明の第1側面の金属－S i 系粉末の一例を模式的に示す断面図である。

[図2]本発明の第3側面の金属－S i 系焼結体を示す断面図である。

[図3]本発明の第5側面の薄膜の形成方法により形成された薄膜を有する薄膜形成体を示す断面図である。

[図4]実施例1で得られた粉末の断面のSEM画像を示す図である。

[図5]比較例2で得られた粉末のSEM画像を示す図である。

発明を実施するための形態

[0029] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0030] <金属－Si系粉末>

まず、本発明の第1側面の金属－Si系粉末について図1を参照して説明する。図1は、本発明の第1側面の金属－Si系粉末の一例を模式的に示す断面図である。図1に示すように、本発明の第1側面の金属－Si系粉末10は、複数個の結晶相粒子11を含む金属－Si系粒子10Aを含有し、結晶相粒子11は、金属とSiとの化合物を含む結晶相を含む。

[0031] 上記金属－Si系粉末10によれば、低酸素量かつ高強度を有する焼結体を製造できる。

[0032] 上記の効果が得られる理由は定かではないが、本発明者らは以下の理由により上記効果が得られるものと推察する。すなわち、金属－Si系粒子10A中に複数個の結晶相粒子11が含まれることにより比表面積が小さくなり、結晶相粒子11に吸着される酸素量（吸着酸素量）を減らせるため、金属－Si系粒子10Aは、焼結体中の酸素量を低下させることができる。また、金属－Si系粒子10A中に複数個の結晶相粒子11が含まれることで、結晶相粒子11が微細粒となり、金属－Si系粒子10Aに応力が加えられる際に、その応力が複数個の結晶相粒子11に分散されるため、高強度の焼結体を製造できる。

[0033] 金属－Si系粉末10は、1つの金属－Si系粒子10Aのみで構成されてもよく、金属－Si系粒子10Aの集合体で構成されてもよい。

[0034] 金属－Si系粒子10A中の結晶相粒子11の個数は、複数個であればよいが、好ましくは10個以上、より好ましくは40個以上、特に好ましくは100個以上である。ただし、金属－Si系粒子10A中の結晶相粒子11の個数は、500個以下であることが好ましい。この場合、結晶相粒子11の集合体としての表面の凹凸が少なくなり、吸着酸素量をより少なくするこ

とができる。ここで、結晶相粒子 11 が結晶相を含むものである。結晶相粒子 11 が結晶相を含むことは、E B S D (Electron Back Scatter Diffraction) 法によって確認することができる。具体的には、金属-Si系粉末 10 の断面（金属-Si系粉末 10 を切断して露出された表面）を、走査電子顕微鏡内で 70° 傾斜させ、その断面における結晶相粒子 11 に電子線を照射し、結晶相粒子 11 からの回折パターンを取得し、この回折パターンの画像に基づいて結晶相の有無を確認することができる。

[0035] 結晶相粒子 11 の平均粒径は特に制限されるものではないが、好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下である。

[0036] 結晶相粒子 11 の平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下であると、結晶相粒子 11 の平均粒径が $20\mu\text{m}$ を超える場合に比べて、より高強度の焼結体を製造できる。結晶相粒子 11 の平均粒径は、焼結体の強度をより高くする観点からは、 $1\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

[0037] 金属-Si系粒子 10A の平均粒径は、結晶相粒子 11 の平均粒径より大きければ特に制限されず、好ましくは $5\sim 100\mu\text{m}$ である。この場合、平均粒径が $5\mu\text{m}$ より小さい場合に比べて、金属-Si系粒子 10A の比表面積がより小さくなり、焼結体における酸素量をより小さくすることができる。一方、平均粒径が $100\mu\text{m}$ より大きい場合に比べて、ガスアトマイズ法による急冷効果が大きくなり、結晶相粒子 11 が粗大化しにくくなるため、焼結体の強度をより大きくすることができる。金属-Si系粒子 10A の平均粒径はより好ましくは $10\sim 70\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $15\sim 40\mu\text{m}$ である。

[0038] 金属-Si系粒子 10A は、複数個の結晶相粒子 11 のみで構成されてもよいが、図 1 に示すように、複数個の結晶相粒子 11 同士間の隙間を充填する物質 12 をさらに含んでもよい。この場合、物質 12 は結晶相で構成される。金属-Si系粒子 10A が、物質 12 をさらに含むことで、物質 12 によって複数個の結晶相粒子 11 が分離しにくくなり、金属-Si系粉末 10

の強度がより向上する。

[0039] 金属－S i 系粉末 1 0 中の金属－S i 系粒子 1 0 A は、結晶相の数に応じて、異なる組織を有することができる。結晶相が 1 つである単相系の粉末の場合は、その結晶相からなる結晶相粒子 1 1 のみが集合して粒子（一つの金属－S i 系粒子 1 0 A）となる。結晶相が 2 つである 2 相系の粉末の場合、割合がより大きい結晶相は結晶相粒子 1 1 を形成するが、割合がより少ない結晶相は結晶相粒子 1 1 を形成せずに結晶相粒子 1 1 の間に充填されて物質 1 2 中に存在する。物質 1 2 は、2 種類の結晶相から構成され、上記結晶相粒子 1 1 より細かいものとなる。物質 1 2 は、例えば層状構造を有することもある。この場合、これらの結晶相粒子 1 1 と層状構造を有する物質 1 2 との集合により粒子（金属－S i 系粒子 1 0 A）が形成される。

[0040] 金属－S i 系粒子 1 0 A は、2 種類の結晶相を含んでも、単一の結晶相で構成されてもよいが、2 種類の結晶相を含むことが好ましい。この場合、金属－S i 系粒子 1 0 A が単一の結晶相で構成される場合に比べて、結晶相粒子の粒成長が抑制され、結晶相粒子が微細粒となる。このため、金属－S i 系粉末 1 0 がより高強度化する。

[0041] 金属－S i 系粒子 1 0 A は、2 種類の結晶相を含む場合、2 種類の結晶相が、シリサイドからなる第 1 結晶相と、S i からなる第 2 結晶相とで構成されることが好ましい。この場合、結晶相粒子が、2 種類の異なる結晶相（結晶構造）で構成されるため、結晶相粒子の粒成長が抑制されて微細組織となる。そのため、金属－S i 系粉末 1 0 がより高強度化する。

[0042] 第 1 結晶相の含有率は、第 2 結晶相の含有率よりも大きくても、第 2 結晶相の含有率以下であってもよいが、第 2 結晶相の含有率よりも大きいことが好ましい。この場合、第 1 結晶相の含有率が第 2 結晶相の含有率以下である場合に比べて、高強度である結晶相粒子の割合が多くなるため、金属－S i 系粉末 1 0 がより高強度化する。

[0043] 金属－S i 系粒子 1 0 A 中の第 1 結晶相の含有率は特に制限されるものではないが、3 0 w t % 以上であることが好ましく、4 0 w t % 以上であるこ

とがより好ましく、50wt%以上であることが特に好ましい。この場合、金属-Si系粒子10A中の第1結晶相の含有率が30wt%未満である場合と比べて、高強度である結晶相粒子の割合が多くなるため、金属-Si系粉末10がより高強度化する。ただし、金属-Si系粒子10A中の第1結晶相の含有率は、95wt%以下であることが好ましく、90wt%以下であることがより好ましい。

[0044] 結晶相粒子11に含まれる金属とSiとの化合物における金属としては、例えばクロム(Cr)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、バリウム(Ba)、カルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)、鉄(Fe)、チタン(Ti)、タンタル(Ta)、コバルト(Co)等が挙げられる。その中でも、金属としては、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)等が好ましく、特に好ましい金属はクロム(Cr)である。この場合、金属-Si系粉末10は、温度変化に伴って変化し難くかつ高い抵抗率を有する薄膜を製造することが可能となる。

[0045] 金属-Si系粉末10の酸素量は、好ましくは0.5wt%以下であり、より好ましくは0.1wt%以下であり、よりさらに好ましくは0.05wt%以下であり、特に好ましくは0.03wt%以下である。金属-Si系粉末10の酸素量が0.5wt%以下であると、金属-Si系粉末10の焼結体を用いて得られるスパッタリングターゲットを用いて膜(薄膜)を製造する際のパーティクルの発生を抑制できるとともに、膜製品の歩留まりを向上させることができる。

[0046] 金属-Si系粉末10の真密度に対する軽装密度の相対密度は、特に制限されないが、50%以上であることが好ましい。この場合、真密度に対する軽装密度の相対密度が50%未満である場合に比べて、金属-Si系粉末10の焼成時の収縮量が小さくなり、ニアネットに焼結体を作製することが可能になる。また、金属-Si系粉末10の、積層造形用の粉末としての有用性を高めることもできる。真密度に対する軽装密度の相対密度は、より好ましくは55%以上であり、さらに好ましくは60%以上である。

[0047] 金属－S i 系粉末１０は、金属不純物総量が好ましくは３００質量ｐｐｍ以下であり、特に好ましくは２００質量ｐｐｍ以下である。ここで、金属不純物とは、金属－S i 系粉末１０を構成する金属以外の金属であって、その濃度が１０００質量ｐｐｍ以下である金属をいう。

[0048] なかでも、金属－S i 系粉末１０を構成する金属が、F e、M n、M g、C a、S r及びB a以外の金属である場合、F e及びM nの合計量が１００質量ｐｐｍ以下であることが好ましく、特に好ましくは５０質量ｐｐｍ以下である。F e及びM nの合計量が１００質量ｐｐｍを超える場合に比べて、金属－S i 系粉末１０は、温度変化に伴って変化し難くかつ高い抵抗率を有する薄膜を製造することが可能となる。

[0049] また、金属－S i 系粉末１０を構成する金属が、F e、M n、M g、C a、S r及びB a以外の金属である場合、M g、C a、S r及びB aの合計量が３質量ｐｐｍ以下であることが好ましく、特に好ましくは２質量ｐｐｍ以下である。M g、C a、S r及びB aの合計量が３質量ｐｐｍを超える場合に比べて、金属－S i 系粉末１０は、温度変化に伴って変化し難くかつ高い抵抗率を有する薄膜を製造することが可能となる。

[0050] <金属－S i 系粉末の製造方法>

次に、本発明の第２側面の金属－S i 系粉末の製造方法について説明する。

[0051] 本発明の金属－S i 系粉末の製造方法は、原料として、金属とシリコン（S i）との混合物を加熱して溶解させ、融液を形成する工程と、融液にガスを噴射する工程とを含む。

[0052] 原料である金属とシリコン（S i）の純度は特に制限されるものではないが、好ましくは９９．９％以上であり、より好ましくは９９．９９％以上である。純度が９９．９％以上であると、純度が９９．９％未満である場合に比べて、金属－S i 系粉末１０が、金属－S i 系粉末１０を焼成して焼結体を形成する焼成工程における異常粒成長の原因や成膜の時のパーティクルの発生源となりにくい。また、原料中の酸素量は少ないことが好ましい。原料

中の酸素量が少ないと、最終的に得られるスパッタリングターゲットにおいて酸素量が少なくなり、金属－S i 系粉末 10 がパーティクルの発生の原因となりにくい。

[0053] 金属及びシリコンの形状は特に制限されるものではないが、フレーク状であることが好ましい。この場合、原料の比表面積が小さくなり、得られる金属－S i 系粉末及び焼結体中の酸素量をより低下させることができる。上記混合物は、金属とシリコンとを混合することにより得ることができる。

[0054] 融液にガスを噴射する工程においては、融液は滴下されてもよく、滴下されなくてもよい。

[0055] 融液にガスを噴射する工程においては、「噴射する」は「噴霧する」ということもある。

[0056] 上述した金属－S i 系粉末の製造方法としては、ガスアトマイズ法を用いることが好ましい。

[0057] ガスマトマイズ法とは、原料を混合し、加熱溶融して融液を形成し、滴下した融液に高圧ガスなどのガスを噴射又は噴霧することにより生成される粒子を急冷し、粉末を作製する技術である。

[0058] 特にガスアトマイズ法により作製された金属－S i 系粉末 10 は、平均粒径（50%粒径）が5～100 μm の粉末であることが好ましく、さらに好ましくは10～70 μm 、特に好ましくは15～40 μm である。

[0059] ガスマトマイズ法で得られる粉末の特徴は、粉末内に含まれる金属－S i 系粒子中に微細な結晶相粒子を有することである。結晶相粒子が、小さい表面積を有しかつ微細粒であることから、粉末の焼成によって得られる焼結体を低酸素量でかつ高強度にすることができる。一方、結晶相粒子を金属－S i 系粒子中に有する粉末ではない微粉末混合物であっても高い強度を有する焼結体を作製することは可能であるが、焼結体中の酸素量が多くなる。また、結晶相粒子を金属－S i 系粒子中に有する粉末ではない粗粒粉末の混合物であっても、低酸素量の焼結体を得ることは可能であるが、粗粒粉末の粒径が大きいために強度が低くなる。

- [0060] 加熱溶融条件における加熱温度は、溶融温度より高くすることが好ましく、加熱温度と溶融温度との差 (ΔT) は $50 \sim 300^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。 ΔT は、さらに好ましくは $100 \sim 250^{\circ}\text{C}$ である。ここで、溶融温度とは、原料粉末が溶融する温度を表す。 ΔT が小さい場合、2相の結晶相の融点が高い方が先に析出し、粉末の微細化が困難である。一方、 ΔT が大きい場合、ガスアトマイズ後に粉末同士が焼結し、壁面に固着するため粉末の回収率が悪くなる。
- [0061] 噴射又は噴霧するガスとしては、アルゴン (Ar)、窒素 (N_2)、ヘリウム (He) などの不活性ガスを用いることができる。
- [0062] ガス圧は、好ましくは 1 MPa 以上、さらに好ましくは 4 MPa 以上、特に好ましくは 7 MPa 以上である。ガスの圧力を 1 MPa 以上にするすることで、急冷効果が大きくなる。また、ガスの圧力は 10 MPa 以下であることが好ましい。この場合、金属-Si系粉末を製造する装置が大型化すること又は金属-Si系粉末の生産性が悪くなることを抑制できる。
- [0063] ガスアトマイズ法は、ルツボ式、電極式の双方を使用することが可能である。ルツボ式を使用する場合、ルツボが使用される。ルツボを構成する材料としては、例えばカーボン、アルミナ、マグネシア、窒化ケイ素、ジルコニア、窒化ホウ素いずれのものでも使用可能である。さらに、ルツボとしては、カーボン、アルミナ、マグネシア、ジルコニアからなる本体に、窒化ホウ素や炭化ケイ素等をコーティングしたルツボも使用可能である。
- [0064] また、ガスアトマイズ後の粉末は、真空中、又は、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気中で管理することが好ましい。この場合、大気下に粉末を置いておく場合に比べて、表面より酸化が起きにくく、粉末中の酸素量を少なくすることができる。
- [0065] <金属-Si系焼結体>
- 次に、本発明の第3側面の金属-Si系焼結体について図2を参照して説明する。図2は本発明の第3側面の金属-Si系焼結体を示す断面図である。

- [0066] 図2に示すように、本発明の第3側面の金属-Si系焼結体20は、金属-Si系粉末10を焼結して得られる焼結体であり、焼結粒子21を含む。
- 金属-Si系焼結体20は、低酸素量かつ高強度を有することが可能となる。
- [0067] 金属-Si系焼結体20に含まれる焼結粒子21の平均粒径は、特に制限されるものではないが、 $40\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。この場合、焼結粒子21の平均粒径が $40\mu\text{m}$ より大きくなる場合に比べて、金属-Si系焼結体20の強度が急激に増加する。金属-Si系焼結体20の強度を安定的に高くするためには、平均粒径は $20\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。焼結粒子21の平均粒径は $1\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。焼結粒子21の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以上である場合、粉碎処理などが不要となり、Fe、酸素などの不純物がより混入しにくくなる。
- [0068] 金属-Si系焼結体20の酸素量は、金属-Si系粉末10の焼結体を焼成して得られるスパッタリングターゲットを用いて膜（薄膜）を製造する際のパーティクルの発生を抑制し、膜製品の歩留まりを向上させる観点から、好ましくは $0.5\text{wt}\%$ 以下であり、より好ましくは $0.1\text{wt}\%$ 以下、さらに好ましくは $0.05\text{wt}\%$ 以下であり、特に好ましくは $0.03\text{wt}\%$ 以下である。
- [0069] 金属-Si系焼結体20の抗折強度は特に制限されるものではないが、好ましくは 100MPa 以上であり、より好ましくは $100\sim500\text{MPa}$ であり、さらに好ましくは $150\sim500\text{MPa}$ であり、特に好ましくは $200\sim500\text{MPa}$ である。焼結体20の強度が高ければ、焼結体20の研削加工時及び焼結体20を基材などに接合するボンディング工程においても割れが発生しにくくなる。このため、膜を有する製品（膜製品）の歩留まりが高くなり、膜製品の生産性が向上する。更に、スパッタリング中に焼結体20に対して高いパワーが与えられた場合においても、割れの問題が発生しにくい。

- [0070] 金属－S i系焼結体20としては、組成により1相系の焼結体と2相系の焼結体があり、粒（焼結粒子21）内に微細結晶相を形成するには2相系の焼結体が好ましい。
- [0071] 金属－S i系焼結体20が2相系の焼結体である場合、結晶相粒子11と、2相系の物質12の両方が存在しており、例えばクロム（C r）42wt%、シリコン（S i）58wt%の組成の場合、結晶相はC r S i₂相とS i相で構成され、結晶相粒子11はC r S i₂相、物質12（2相系）はC r S i₂相とS i相で構成される。結晶相粒子11、2相系の物質12は冷却速度が早いほど微細になる。結晶相粒子11、2相系の物質12が微細であるほど低温で焼結密度が高くなるため、生産にあたりプロセスマージンが大きくなる。このため、金属－S i系焼結体20の生産性が向上する。
- [0072] 金属－S i系焼結体20の金属としては、例えばクロム（C r）、モリブデン（M o）、タングステン（W）、バリウム（B a）、カルシウム（C a）、マグネシウム（M g）、ストロンチウム（S r）、鉄（F e）、チタン（T i）、タンタル（T a）、コバルト（C o）等が挙げられ、その中でもクロム（C r）、モリブデン（M o）、タングステン（W）等が好ましく、特に好ましくはクロム（C r）である。
- [0073] 金属－S i系焼結体20は、例えば、金属－S i系粉末10を、加圧しながら焼成することにより製造することができる。
- [0074] 焼成は、例えばホットプレス炉等の加圧焼成炉を使用する。この場合、無加圧炉を使用する場合に比べて、シリコンの拡散係数が高くなることから、焼結体20の密度を高くすることが容易となる。
- [0075] 焼成時のホットプレス圧力は好ましくは50MPa以下である。この場合、焼成時のホットプレス圧力が50MPaを超える場合に比べて、加圧可能なホットプレスの型の準備が容易となる。大型の焼結体を作製する場合、ホットプレスの圧力は好ましくは5～50MPa、さらに好ましくは5～20MPa、特に好ましくは5～10MPaである。
- [0076] 焼成温度は、好ましくは1100℃～1800℃とする。この場合、焼成

温度が1100℃未満である場合に比べて、焼結体20の密度が十分に上がり、焼成温度が1300℃を超える場合に比べて、ホットプレスの圧力によらず、焼結体20を溶解させないことが可能である。

[0077] 焼成後の降温速度は特に限定されず、焼結炉の容量、焼結体のサイズ及び形状、割れ易さなどを考慮して適宜決定することができる。

[0078] 焼成時の保持時間は好ましくは1～5時間以内とする。焼成時の保持時間は、1時間より短い場合に比べて、炉内及びホットプレスの型の中に温度ムラができにくく、均一な組織が得られやすい。また保持時間が5時間より長い場合に比べて、生産性がより向上する。

[0079] 焼成時の雰囲気としては特に制限はなく、真空またはアルゴン等の不活性雰囲気が好ましい。

[0080] 金属-Si系焼結体20は、種々の形状に加工することが可能である。板形状の金属-Si系焼結体20は、例えば平面研削盤、円筒研削盤、旋盤、切断機、マシニングセンター等の機械加工機を用いて研削加工するにより得ることができる。

[0081] <スパッタリングターゲット>

次に、本発明の第4側面のスパッタリングターゲットについて説明する。

本発明の第4側面のスパッタリングターゲットは、金属-Si系焼結体20を含む。スパッタリングターゲットは、金属-Si系焼結体20で構成される場合、図2に示す金属-Si系焼結体20は、スパッタリングターゲットを兼ねることになる。

[0082] 上記スパッタリングターゲットは、低酸素量かつ高強度を有することが可能となる。このため、スパッタリングターゲットは、スパッタリングを行う装置の出力が高くても割れにくく、薄膜を製造する場合にその薄膜の生産性を高めることを可能とするとともに、低酸素量を有することから、スパッタリング時の異常放電によるパーティクルの発生を抑制することが可能である。

[0083] スパッタリングターゲットは、必要に応じて無酸素銅やチタン等からなる

バックングプレート、バックングチューブにインジウム半田等のボンディング材を用いて接合（ボンディング）されてもよい。

[0084] <薄膜の製造方法>

次に、本発明の第5側面の薄膜の製造方法について図3を参照して説明する。図3は、本発明の第5側面の薄膜の形成方法により形成された薄膜を有する薄膜形成体を示す断面図である。

[0085] 図3に示すように、本発明の薄膜の製造方法は、上述したスパッタリングターゲットを用いて基材42上にスパッタリングして金属-Si系薄膜41を形成し、薄膜形成体40を得る工程を含む。

[0086] 上記薄膜の製造方法は、スパッタリングを行う装置の出力の出力が高くてもスパッタリングターゲットが割れにくいため、薄膜41を製造する場合にその薄膜41の生産性を高めることが可能となるとともに、スパッタリングターゲットが低酸素量を有することから、スパッタリング時の異常放電によるパーティクルの発生を抑制することが可能となる。

[0087] 基材42は、薄膜41を支持することが可能な材料で構成されていれば特に制限されるものではないが、基材42としては、例えばガラス、シリコン、サファイア基板などが挙げられる。

[0088] 薄膜41の厚さは例えば1 μm 以下であればよい。

実施例

[0089] 以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例及び比較例において、結晶相粒子の平均粒径、金属-Si系粒子の平均粒径、焼結体の密度（相対密度）、焼結体を構成する焼結粒子の平均粒径、焼結体の抗折強度、酸素量、金属不純物量、真密度に対する軽装密度の相対密度、結晶相粒子における結晶相の有無の測定はそれぞれ以下に行った。

[0090] (1) 結晶相粒子の平均粒径

ガスアトマイズ法で得られた粉末（ガスアトマイズ粉末）を樹脂に埋めてサンプルを作製し、サンプルを切断してその断面を研磨した。そして、その

断面のうち任意の3点について、走査電子顕微鏡（SEM）で下記の条件で観察し写真を撮った。得られた粉末組織画像（SEM画像）から直径法で結晶相粒子の粒径を測定し、測定した粒径から結晶相粒子の50%粒径を平均粒径として算出した。粒径の測定は、画像内における全て（300個以上）の結晶相粒子について行った。ここで、直径法とは、1個の結晶相粒子全体を円の内側に納まるように配置させた時に円の直径が最小となるときの直径を結晶相粒子の粒径とする方法である。このとき、円の直径が最小となるのは、結晶相粒子が円周と少なくとも2点で接触する場合である。

（走査電子顕微鏡の観察条件）

加速電圧 : 10 kV

測定倍率 : 1500倍

[0091] （2）金属－Si系粒子の平均粒径

金属－Si系粒子の平均粒径は以下のようにして算出した。すなわち、まず金属－Si系粒子を多段篩（25、32、53、75、90、106、150、250 μm ）に通して、篩上に残った粉末を回収して粉末の粒度分布を測定した。そして、金属－Si系粒子の粒度分布に基づいて、D50となる粒径を、金属－Si系粒子の平均粒径として算出した。

[0092] （3）焼結体の密度（相対密度）

焼結体の相対密度dは、JIS R 1634に準拠して測定した。すなわち、アルキメデス法によってかさ密度を測定し、下記式に基づいて焼結体の相対密度を算出した。

焼結体の相対密度 = $100 \times \text{かさ密度} / \text{真密度}$

焼結体の真密度d1は、結晶相Aの重量a [g] および結晶相Bの重量をb [g] と、それぞれの真密度Ma [g/cm^3]、Mb [g/cm^3] を用いて、下記式で表される相加平均より算出した。

$$d1 = (a + b) / ((a / Ma) + (b / Mb))$$

[0093] （4）焼結体を構成する焼結粒子の平均粒径

焼結体の一面を鏡面研磨した後、焼結体を構成する粒子のうち任意の3点

を走査電子顕微鏡で下記の条件で観察し写真を撮った。得られた焼結体組織画像から直径法で焼結体を構成する粒子の粒径を測定し、測定した粒子の粒径から粒子の50%粒径を平均粒径として算出した。粒径の測定は、画像内における全て(300個以上)の粒子について行った。

(走査電子顕微鏡の観察条件)

加速電圧 : 10 kV

測定倍率 : 1500

[0094] (5) 焼結体の抗折強度

焼結体の抗折強度は、JIS R 1601に準拠して測定した。具体的には、試料を用意し、この試料に対して3点曲げ試験を行うことによって抗折強度を測定した。測定条件は下記の通りとした。

(抗折強度の測定条件)

支点間距離 : 30 mm

試料サイズ : 3 × 4 × 40 mm

ヘッド速度 : 0.5 mm/分

[0095] (6) 酸素量

粉末、及び、焼成後の焼結体表面より1 mm以上研削した後の任意の部分より切り出したサンプルについて、以下の測定方法及び装置を用いて酸素量を分析し、その分析値を酸素量(測定データ)とした。

測定手法 : インパルス炉溶融-赤外線吸収法

装置 : 酸素・窒素分析装置(LECO社製 TC436型)

[0096] (7) 金属不純物量

粉末、及び、焼成後の焼結体表面より1 mm以上研削した後の任意の部分より切り出したサンプルについて、以下の測定方法を用いて金属不純物量を分析し、その分析値を金属不純物量(測定データ)とした。

測定方法 : グロー放電質量分析(GDMS)

[0097] (8) 真密度に対する軽装密度の相対密度

粉末の軽装密度は、JIS Z 2504の方法で測定した。そして、下記式

に基づいて粉末の真密度に対する軽装密度の相対密度（％）を算出した。

粉末の真密度に対する軽装密度の相対密度（％）

$= 100 \times \text{粉末の軽装密度} / \text{粉末の真密度}$

粉末の真密度 d_2 は、結晶相 A の重量 a [g] および結晶相 B の重量を b [g] と、それぞれの真密度 M_a [g/cm³]、 M_b [g/cm³] を用いて、下記式で表される相加平均より算出した。

$$d_2 = (a + b) / ((a / M_a) + (b / M_b))$$

[0098] (9) 結晶相粒子における結晶相の有無

ガスアトマイズ法で得られた粉末（ガスアトマイズ粉末）を樹脂に埋めてサンプルを作製し、サンプルを切断してその断面を研磨した。そして、その断面を、走査電子顕微鏡内で 70° 傾斜させ、その断面における結晶相粒子に電子線を照射し、結晶相粒子からの回折パターンを取得し、この回折パターンの画像に基づいて結晶相粒子における結晶相の有無を確認した。回折パターンが観察される場合に結晶相粒子が結晶相を含むと判定した。

[0099] (実施例 1)

以下のようにしてガスアトマイズ法により粉末を作製した。

すなわち、まず、Cr フレーク（4 N）、及び、Si フレーク（5 N）をカーボンルツボ内で混合し、混合物を得た。このとき、混合物中の Cr フレーク（4 N）、及び、Si フレーク（5 N）の含有率をそれぞれ 42 wt % 及び 58 wt % となるようにした。そして、Cr フレーク及び Si フレークをカーボンルツボ内で 1650℃ の溶融温度で溶融させて溶湯を形成し、溶湯を落下させ、溶湯に対し、7 MPa のガス圧でガスを噴射した。こうして粉末を得た。続いて、得られた粉末をグローブボックス内（酸素濃度：0.1 wt % 以下）で篩（篩目サイズ：300 μm）に通し、粉末の粒度調整を実施した。

[0100] 次にこの粉末をカーボン型の凹部（17 mm × 45 mm × 7 mm）に入れ、ホットプレス法により下記の焼成条件で焼成した。

（焼成条件）

焼成炉 : ホットプレス炉

昇温速度 : 200℃/時間

昇温雰囲気 : 真空減圧雰囲気

焼成温度 : 1200℃

圧力 : 20 MPa

焼成時間 : 3時間

[0101] こうして、17 mm×45 mm×7 mm t のサイズを有し、マイクロクラックのない焼結体を得られた。粉末及び焼結体の特性をそれぞれ表1及び表2に示す。また、ガスアトマイズ法で得られた粉末の断面図を図4に示す。図4は、ガスアトマイズ粉末を樹脂に埋めて得られたサンプルを切断してその断面を研磨し、走査電子顕微鏡 (SEM) で観察して得られた粉末組織画像 (SEM画像) を示すものであり、ガスアトマイズ粉末は、粉末の粒度調整の後の状態の粉末である。また、焼結体の密度は、 CrSi_2 (真密度4.98 [g/cm³]) からなる結晶相Aの含有率が87 wt %であり、Si (真密度2.3 [g/cm³]) からなる結晶相Bの含有率が13 wt %であるとして算出した真密度を用いて算出した。

[0102] (実施例2)

以下のようにしてガスアトマイズ法により粉末を作製した。

すなわち、まず、Crフレーク (4 N)、及び、Siフレーク (5 N) をカーボンルツボ内で混合し、混合物を得た。このとき、混合物中のCrフレーク (4 N)、及び、Siフレーク (5 N) の含有率をそれぞれ18 wt %及び82 wt %となるようにした。そして、Crフレーク及びSiフレークをカーボンルツボ内で1650℃の熔融温度で熔融させて溶湯を形成し、溶湯を落下させ、溶湯に対し、7 MPa のガス圧でガスを噴射した。こうしてガスアトマイズ法により粉末を作製した。続いて、得られた粉末をグローブボックス内 (酸素濃度: 0.1 wt %以下) で篩 (篩目サイズ: 300 μm) に通し、粉末の粒度調整を実施した。

[0103] 次にこの粉末をカーボン型の凹部 (17 mm×45 mm×7 mm) に入れ

、ホットプレス法により下記の焼成条件で焼成した。

(焼成条件)

焼成炉 : ホットプレス炉

昇温速度 : 200℃/時間

昇温雰囲気 : 真空減圧雰囲気

焼成温度 : 1275℃

圧力 : 30 MPa

焼成時間 : 3時間

[0104] こうして、17 mm×45 mm×7 mm t のサイズを有し、マイクロクラックのない焼結体を得られた。粉末及び焼結体の特性をそれぞれ表1及び表2に示す。また、焼結体の密度は、 CrSi_2 (真密度4.98 [g/cm³]) からなる結晶相Aの含有率が37 wt %であり、Si (真密度2.3 [g/cm³]) からなる結晶相Bの含有率が63 wt %であるとして算出した真密度を用いて算出した。

[0105] (実施例3～4)

ガスアトマイズ条件としてのガス圧を表1に示す通りに変更したこと以外は実施例2と同様にして粉末及び焼結体を作製した。粉末及び焼結体の特性をそれぞれ表1及び表2に示す。

[0106] (実施例5)

以下のようにしてガスアトマイズ法により粉末を作製した。

すなわち、まず、Crフレーク(4N)、及び、Siフレーク(5N)をカーボンルツボ内で混合し、混合物を得た。このとき、混合物中のCrフレーク(4N)、及び、Siフレーク(5N)の含有率をそれぞれ29 wt %及び71 wt %となるようにした。そして、Crフレーク及びSiフレークをカーボンルツボ内で1600℃の溶融温度で溶融させて溶湯を形成し、溶湯を落下させ、溶湯に対し、7 MPaのガス圧でガスを噴射した。こうしてガスアトマイズ法により粉末を作製した。続いて、得られた粉末をグローブボックス内(酸素濃度: 0.1 wt %以下)で篩(篩目サイズ: 300 μm

）に通し、粉末の粒度調整を実施した。

[0107] 次にこの粉末をカーボン型の凹部（ $17\text{ mm} \times 45\text{ mm} \times 7\text{ mm}$ ）に入れ、ホットプレス法により焼成した。

（焼成条件）

焼成炉 : ホットプレス炉

昇温速度 : $200^\circ\text{C}/\text{時間}$

昇温雰囲気 : 真空減圧雰囲気

焼成温度 : 1250°C

圧力 : 20 MPa

焼成時間 : 3時間

[0108] こうして、 $17\text{ mm} \times 45\text{ mm} \times 7\text{ mm}$ のサイズを有し、マイクロクラックのない焼結体を得られた。粉末及び焼結体の特性をそれぞれ表1及び表2に示す。焼結体の密度は、 CrSi_2 （真密度 $4.98\text{ [g/cm}^3\text{]}$ ）からなる結晶相Aの含有率が $51\text{ wt}\%$ であり、Si（真密度 $2.3\text{ [g/cm}^3\text{]}$ ）からなる結晶相Bの含有率が $49\text{ wt}\%$ であるとして算出した真密度を用いて算出した。

[0109] （実施例6）

以下のようにしてガスアトマイズ法により粉末を作製した。

すなわち、まず、Crフレーク（ 4 N ）、及び、Siフレーク（ 5 N ）をカーボンルツボ内で混合し、混合物を得た。このとき、混合物中のCrフレーク（ 4 N ）、及び、Siフレーク（ 5 N ）の含有率をそれぞれ $48\text{ wt}\%$ 及び $52\text{ wt}\%$ となるようにした。そして、Crフレーク（ 4 N ）及びSiフレーク（ 5 N ）をカーボンルツボ内で 1690°C の熔融温度で熔融させて溶湯を形成し、溶湯を落下させ、溶湯に対し、 7 MPa のガス圧でガスを噴射した。こうしてガスアトマイズ法により粉末を作製した。続いて、得られた粉末をグローブボックス内（酸素濃度： $0.1\text{ wt}\%$ 以下）で篩（篩目サイズ： $300\text{ }\mu\text{m}$ ）に通し、粉末の粒度調整を実施した。

[0110] 次にこの粉末をカーボン型の凹部（ $17\text{ mm} \times 45\text{ mm} \times 7\text{ mm}$ ）に入れ

、ホットプレス法により焼成した。

(焼成条件)

焼成炉 : ホットプレス炉

昇温速度 : 200℃/時間

昇温雰囲気 : 真空減圧雰囲気

焼成温度 : 1300℃

圧力 : 20 MPa

焼成時間 : 3時間

[0111] こうして、17 mm×45 mm×7 mm t のサイズを有し、マイクロクラックのない焼結体を得られた。粉末及び焼結体の特性をそれぞれ表1及び表2に示す。焼結体の密度は、 CrSi_2 (真密度4.98 [g/cm³]) からなる結晶相Aの含有率が100 wt %であるとして算出した。

[0112] (実施例7)

以下のようにしてガスアトマイズ法により粉末を作製した。

すなわち、まず、Crフレーク(4 N)、及び、Siフレーク(5 N)をカーボンルツボ内で混合し、混合物を得た。このとき、混合物中のCrフレーク(4 N)、及び、Siフレーク(5 N)の含有率をそれぞれ80 wt %及び20 wt %となるようにした。そして、Crフレーク(4 N)及びSiフレーク(5 N)をカーボンルツボ内で1950℃の熔融温度で熔融させて溶湯を形成し、溶湯を落下させ、溶湯に対し、7 MPaのガス圧でガスを噴射した。こうしてガスアトマイズ法により粉末を作製した。続いて、得られた粉末をグローブボックス内(酸素濃度: 0.1 wt %以下)で篩(篩目サイズ: 300 µm)に通し、粉末の粒度調整を実施した。

[0113] 次にこの粉末をカーボン型の凹部(17 mm×45 mm×7 mm)に入れ、ホットプレス法によりで焼成した。

(焼成条件)

焼成炉 : ホットプレス炉

昇温速度 : 200℃/時間

昇温雰囲気：真空減圧雰囲気

焼成温度：1600℃

圧力：40 MPa

焼成時間：3時間

[0114] こうして、17 mm×45 mm×7 mm t のサイズを有し、マイクロクラックのない焼結体を得られた。粉末及び焼結体の特性をそれぞれ表1及び表2に示す。焼結体の密度は、 Cr_3Si （真密度6.46 [g/cm³]）からなる結晶相Aの含有率が48 wt %であり、 Cr_5Si_3 （真密度5.87 [g/cm³]）からなる結晶相Bの含有率が52 wt %であるとして算出した真密度を用いて算出した。

[0115] （実施例8）

実施例1で得られた粉末をグローブボックス内（酸素濃度：0.1 wt %以下）で篩（篩目サイズ：150 μm）に通し、粉末の粒度調整を実施し、150 μmの篩上に残った粉末を使用した。

[0116] 次にこの粉末を実施例1と同様にしてホットプレス法によりで焼成した。

こうして、17 mm×45 mm×7 mm t のサイズを有し、マイクロクラックのない焼結体を得られた。粉末及び焼結体の特性をそれぞれ表1及び表2に示す。焼結体の密度は、 Cr_2Si （真密度4.98 [g/cm³]）からなる結晶相Aの含有率が87 wt %であり、 Si （真密度2.3 [g/cm³]）からなる結晶相Bの含有率が13 wt %であるとして算出した真密度を用いて算出した。

[0117] （実施例9）

実施例1で得られた粉末をグローブボックス内（酸素濃度：0.1 wt %以下）で篩（篩目サイズ：32 μm）に通し、粉末の粒度調整を実施した。

[0118] 次にこの粉末を実施例1と同様にしてホットプレス法によりで焼成した。

こうして、17 mm×45 mm×7 mm t のサイズを有し、マイクロクラックのない焼結体を得られた。粉末及び焼結体の特性をそれぞれ表1及び表2に示す。焼結体の密度は、 Cr_2Si （真密度4.98 [g/cm³]）か

らなる結晶相Aの含有率が87wt%であり、Si（真密度2.3 [g/cm³]）からなる結晶相Bの含有率が13wt%であるとして算出した真密度を用いて算出した。

[0119] （実施例10）

実施例1で得られた粉末をグローブボックス内（酸素濃度：0.1wt%以下）で篩（篩目サイズ：106μm）に通し、粉末の粒度調整を実施した。続いて、上記篩（篩目サイズ：106μm）を通った粉末を更に篩（篩目サイズ：90μm）で粒度調整を実施し、90μmの篩上に残った粉末を使用した。

[0120] 次にこの粉末を実施例1と同様にしてホットプレス法によりで焼成した。

こうして、17mm×45mm×7mmのサイズを有し、マイクロクラックのない焼結体を得られた。粉末及び焼結体の特性をそれぞれ表1及び表2に示す。焼結体の密度は、Cr₂Si（真密度4.98 [g/cm³]）からなる結晶相Aの含有率が87wt%であり、Si（真密度2.3 [g/cm³]）からなる結晶相Bの含有率が13wt%であるとして算出した真密度を用いて算出した。

[0121] （比較例1）

Cr粉末（4N）18wt%とSi粉末（5N）82wt%を混合し、1250℃で仮焼成して仮焼結体を得た後、粉砕した。その後、粉砕した仮焼結体をFe製の缶に入れ、真空脱気後、缶を溶接し、HIP（熱間等方圧加圧法）法により下記の焼成条件で焼成し、焼結体を得た。

（焼成条件）

昇温速度 : 200℃/時間

昇温雰囲気 : Ar

焼成温度 : 1250℃

圧力 : 100MPa

焼成時間 : 1時間

[0122] こうして得られた焼結体の特性をそれぞれ表1及び表2に示す。焼結体の

密度は、 CrSi_2 （真密度 $4.98 [\text{g}/\text{cm}^3]$ ）からなる結晶相 A の含有率が $37 \text{ wt} \%$ であり、 Si （真密度 $2.3 [\text{g}/\text{cm}^3]$ ）からなる結晶相 B の含有率が $63 \text{ wt} \%$ であるとして算出した真密度を用いて算出した。

[0123] （比較例 2）

Cr 粉末（4 N） $42 \text{ wt} \%$ と Si 粉末（5 N） $58 \text{ wt} \%$ を混合し、混合粉末を 1250°C で仮焼成して仮焼結体を得た後、粉碎した。その後、粉碎した仮焼結体をホットプレス法により下記の焼成条件で焼成し、焼結体を得た。

（焼成条件）

焼成炉 : ホットプレス炉

昇温速度 : $200^\circ\text{C}/\text{時間}$

昇温雰囲気 : 真空減圧雰囲気

焼成温度 : 1200°C

圧力 : 20 MPa

焼成時間 : 3 時間

[0124] こうして得られた焼結体の特性をそれぞれ表 1 及び表 2 に示す。また、得られた粉末を図 5 に示す。図 5 は、走査電子顕微鏡（SEM）で観察して得られた粉末の画像（SEM 画像）を示すものであり、粉末は、仮焼結体を粉碎した後の段階の粉末である。また、焼結体の密度は、結晶相 A : CrSi_2 （真密度 $4.98 [\text{g}/\text{cm}^3]$ ）からなる結晶相 A の含有率が $87 \text{ wt} \%$ であり、 Si （真密度 $2.3 [\text{g}/\text{cm}^3]$ ）からなる結晶相 B の含有率が $13 \text{ wt} \%$ であるとして算出した真密度を用いて算出した。

[0125] （比較例 3）

微細な CrSi_2 粉末（平均粒径 $5 \mu\text{m}$ ）と微細な Si 粉末（平均粒径 $9 \mu\text{m}$ ）を混合して、ホットプレス法により表 2 に示す温度、圧力及び保持時間で焼成して焼結体を得た。こうして得られた焼結体の特性を表 2 に示す。焼結体の密度は、 CrSi_2 （真密度 $4.98 [\text{g}/\text{cm}^3]$ ）からなる結晶相 A の含有率が $87 \text{ wt} \%$ であり、 Si （真密度 $2.3 [\text{g}/\text{cm}^3]$ ）からな

る結晶相 B の含有率が 1 3 w t % であるとして算出した真密度を用いて算出した。

[0126]

[表1]

粉末												
	Cr	Si	粉末合金化 方法	温度	ガス 圧	結晶相 粒子の 平均粒径	結晶相 粒子数	結晶相 の種類	金属-Si 系粉末の 平均 粒子径	軽装密度 (相対密度)	酸素 量	金属 不純物 総量
実施例1	42	58	ガスアトマイズ法	1650	7	4	122	CrSi ₂ /Si	31	59.8	0.02	240
実施例2	18	82	ガスアトマイズ法	1610	7	4	67	CrSi ₂ /Si	32	59.7	0.02	210
実施例3	18	82	ガスアトマイズ法	1610	1	8	38	CrSi ₂ /Si	67	60.5	0.02	170
実施例4	18	82	ガスアトマイズ法	1610	3	6	42	CrSi ₂ /Si	48	60.3	0.02	190
実施例5	29	71	ガスアトマイズ法	1600	7	2	275	CrSi ₂ /Si	35	58.6	0.02	190
実施例6	48	52	ガスアトマイズ法	1690	7	9	43	CrSi ₂	31	56.0	0.02	240
実施例7	80	20	ガスアトマイズ法	1950	7	8	55	Cr ₃ Si/Cr ₅ Si ₃	36	59.9	0.02	850
実施例8	42	58	ガスアトマイズ法	1650	7	13	307	CrSi ₂ /Si	197	62.4	0.01	240
実施例9	42	58	ガスアトマイズ法	1650	7	2	59	CrSi ₂ /Si	18	57.1	0.03	240
実施例10	42	58	ガスアトマイズ法	1650	7	7	147	CrSi ₂ /Si	92	61.3	0.01	240
比較例1	18	82	粉碎+仮焼	1250	-	-	1	CrSi ₂ /Si	-	26.5	1.5	160
比較例2	42	58	粉碎+仮焼	1250	-	-	1	CrSi ₂ /Si	-	27.3	0.1	4400
比較例3	42	58	-	-	-	6	1	CrSi ₂ /Si	6	24.4	0.64	1100

[表2]

	焼結体							
	焼結体 作製方法	温度	圧力	保持 時間	焼結 粒子の 平均 粒径	密度	抗折 強度	酸素 量
		(°C)	(MPa)	(h)	(μm)	(%)	(MPa)	(wt%)
実施例1	ホットプレス法	1200	20	3	6	99.9	305	0.02
実施例2	ホットプレス法	1275	30	3	5	99.9	280	0.02
実施例3	ホットプレス法	1275	30	3	10	95.7	163	0.02
実施例4	ホットプレス法	1275	30	3	7	98.3	209	0.02
実施例5	ホットプレス法	1250	20	3	3	99.6	277	0.02
実施例6	ホットプレス法	1300	20	3	10	99.2	193	0.02
実施例7	ホットプレス法	1600	40	3	9	95.6	280	0.03
実施例8	ホットプレス法	1200	20	3	15	99.5	146	0.01
実施例9	ホットプレス法	1200	20	3	3	99.9	366	0.04
実施例10	ホットプレス法	1200	20	3	9	99.6	196	0.02
比較例1	HIP法	1250	100	1	46	98.1	58	1.8
比較例2	ホットプレス法	1200	20	3	70	99.2	33	0.1
比較例3	ホットプレス法	1150	40	3	3	99.1	160	0.66

[0127] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2020年05月26日出願の日本国特許出願（特願2020-091321）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

符号の説明

[0128] 10…金属－Si系粉末、10A…金属－Si系粒子、11…結晶相粒子、12…物質、20…金属－Si系焼結体、21…焼結粒子、40…薄膜形成体、41…薄膜、42…基材。