

明 細 書

発明の名称：

C r－S i 系焼結体、スパッタリングターゲット、及び薄膜の製造方法 技術分野

[0001] 本発明の一側面は、薄膜の形成等に用いられるC r－S i 系焼結体、スパッタリングターゲット、及び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等のシリサイドは、温度変化に伴って変化し難い高い抵抗率（単位： $\Omega \cdot \text{cm}$ ）を有することから、半導体、太陽電池、自動車用センサー、及び家電用センサー等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、スパッタリング法が多用されている。しかし一般的に、シリサイドを含む組成物の機械的強度は低いため、スパッタリングターゲットの加工及び成膜中の放電の際に、シリサイドを含むスパッタリングターゲットは割れ易い。したがって、シリサイドを含む従来の組成物はスパッタリングターゲットとして使用し難い。下記特許文献1は、スパッタリングターゲットの機械的強度の向上のために、クロム（C r）及びシリコン（S i）の結晶相を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。しかし、溶射法で製造されたスパッタリングターゲットにおいてC rの含有量が少ない箇所では、機械的強度が十分に高まらない。また特許文献1に記載の方法では、シリサイドの粉末を用いた溶射法によりスパッタリングターゲットが作製されるため、スパッタリングターゲットの機械的強度が十分に高まらない。

[0003] 下記特許文献2は、S iとシリサイドを含む微細な共晶組織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。しかし、溶融法によって製造された組成物においては、共晶組織の割合が低く多量の初晶が存在するので、組成物の機械的強度が十分に高まらない。このような組成物が大型化される場合、組成物内における冷却速度の違いに因り結晶組織の制御が困難

となり、組成物における機械的強度の斑が大きくなる。

- [0004] 下記特許文献3及び4も、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。しかし特許文献3には、スパッタリングターゲット中の不純物の含有量が記載されていない。特許文献4には、スパッタリングターゲット中の酸素及び炭素其々の含有量が記載されている。または特許文献4には、スパッタリングターゲットの製造過程において、シリサイド粉末を機械的に粉砕する工程が記載されている。しかし特許文献4には、半導体膜特性を劣化させる金属不純物の含有量の記載が無い。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 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

- [0006] 本発明の一側面の目的は、Cr及びSiを含み、高い機械的強度を有するCr-Si系焼結体、当該焼結体を含むスパッタリングターゲット、及び当該スパッタリングターゲットを用いた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

- [0007] 本発明者らは、化学量論組成においてクロムシリサイド(CrSi₂)相及びSi相から構成され、特定量以上のSi相を含むCr-Si系焼結体の製造プロセスについて鋭意検討を行った。その結果、本発明者らは、ガスアトマイズ粉末等の急冷合金粉末を使用することにより高い機械的強度を有するCr-Si系焼結体が見出され、本発明を完成するに至った。
- [0008] すなわち、本発明の一側面に係るCr-Si系焼結体、スパッタリングタ

ーゲット、及び薄膜の製造方法は、以下の通りである。

(1) クロム (Cr)、シリコン (Si) を含む Cr-Si 系焼結体であり、X線回折で帰属される結晶構造がクロムシリサイド (CrSi_2)、シリコン (Si) から構成され、Si相がバルク中に40質量%以上存在し、焼結体密度が95%以上であり、 CrSi_2 相の平均粒径が $40\mu\text{m}$ 以下かつSi相の平均粒径が $30\mu\text{m}$ 以下であり、 $\text{Mn} + \text{Fe} + \text{Mg} + \text{Ca} + \text{Sr} + \text{Ba}$ の合計の不純物量が200ppm以下であることを特徴とする Cr-Si 系焼結体。

つまり、本発明の一側面に係る Cr-Si 系焼結体 (sintered material) は、Cr及びSiを含む Cr-Si 系焼結体であって、Cr-Si 系焼結体が、結晶質の CrSi_2 相及び結晶質の Si 相を含み、Cr-Si 系焼結体における Si 相の含有量が、40質量%以上であり、Cr-Si 系焼結体の真密度に対する Cr-Si 系焼結体の相対密度が、95%以上であり、 CrSi_2 相の平均結晶粒径が、 $40\mu\text{m}$ 以下であり、Si相の平均結晶粒径が、 $30\mu\text{m}$ 以下であり、Cr-Si 系焼結体における不純物の含有量の合計が、200質量ppm以下であり、不純物が、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr) 及びバリウム (Ba) からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素である。

(2) 抗折強度が100MPa以上であることを特徴とする (1) に記載の Cr-Si 系焼結体。

つまり、本発明の一側面に係る Cr-Si 系焼結体の抗折強度は、100MPa以上であってよい。

(3) バルク中の酸素量が1質量%以下であることを特徴とする (1) 又は (2) のいずれかに記載の Cr-Si 系焼結体。

つまり、本発明の一側面に係るC r－S i系焼結体における酸素の含有量は、1質量%以下であってよい。

(4) (1)～(3)のいずれかに記載のC r－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。

つまり、本発明の一側面に係るスパッタリングターゲットは、上記のC r－S i系焼結体を含む。

(5) (4)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。

つまり、本発明の一側面に係る薄膜の製造方法は、上記のスパッタリングターゲットを用いたスパッタリングにより、薄膜を形成する工程を備える。

発明の効果

[0009] 本発明の一側面によれば、C r及びS iを含み、高い機械的強度を有するC r－S i系焼結体、当該焼結体を含むスパッタリングターゲット、及び当該スパッタリングターゲットを用いた薄膜の製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0010] 以下では、本発明の好適な実施形態が説明される。本発明は下記実施形態に限定されるものではない。以下に記載の「質量%」は、重量%(w t%)と言い換えられてよい。以下に記載のC r－S i系焼結体は、バルクと言い換えられてよい。

[0011] 本実施形態に係るC r－S i系焼結体は、C r及びS iを含む。C r－S i系焼結体は、結晶質のC r S i₂相及び結晶質のS i相を含む。C r－S i系焼結体におけるS i相の含有量は、40質量%以上である。C r－S i系焼結体の真密度に対するC r－S i系焼結体の相対密度は、95%以上である。C r S i₂相の平均結晶粒径は、40μm以下であり、S i相の平均結晶粒径が、30μm以下である。C r－S i系焼結体における不純物の含有量の合計は、200質量ppm以下であり、不純物が、M n、F e、M g、C

a、S r及びB aからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素である。

本実施形態に係るスパッタリングターゲットは、上記のC r－S i系焼結体を含む。

本発明の一側面に係る薄膜の製造方法は、上記のスパッタリングターゲットを用いたスパッタリングにより、薄膜を形成する工程を備える。

本実施形態に係るC r－S i系焼結体は機械的強度に優れるため、本実施形態に係るスパッタリングターゲットは、高出力下でのスパッタリングにおいて割れ難い。したがって、本実施形態に係るスパッタリングターゲットを用いたスパッタリングによる薄膜の製造方法では、高い生産性を達成することができる。

本実施形態の詳細は、以下の通りである。

[0012] C r－S i系焼結体中のC r S i₂相、S i相及びこれらの結晶構造は、X線回折（XRD）法によって検出及び特定されてよい。C r S i₂相の結晶構造は、六方晶系に属する。S i相の結晶構造（ダイヤモンド構造）は、立方晶系に属する。C r S i₂相及びS i相は、C r－S i系焼結体中に混在してよい。C r S i₂相は、C r S i₂からなる一つ以上の結晶粒を含んでよい。S i相は、S iからなる一つ以上の結晶粒を含んでよい。C r－S i系焼結体は、C r S i₂相及びS i相のみからなっていてよい。C r－S i系焼結体がC r S i₂相及びS i相のみからなる場合、C r－S i系焼結体が高い機械的強度を有し易い。C r－S i系焼結体中においてC rの珪化反応が十分に進行しておらず、化学量論比において存在しないはずの他のシリサイド相（C r₃S i、C r₅S i₃、C r S i等）及び／又はクロム（C r）相が局部的にC r－S i系焼結体中に存在する場合、C r－S i系焼結体中の密度差に起因するマイクロクラックがC r－S i系焼結体中に内在し、特に大型のC r－S i系焼結体は割れ易く、このようなC r－S i系焼結体を高い歩留り率（y i e l d r a t e）で製造することは困難である。また、他のシリサイド相及び／又はクロム相を含むC r－S i系焼結体からなるスパッタリングターゲットへ高パワーが供給された場合、放電中にC r－S i系

焼結体が割れ易く、成膜工程の生産性が低下する。

ただし、Cr-Si系焼結体が十分に高い機械的強度を有し、スパッタリング中のスパッタリングターゲットの割れが十分に抑制される限りにおいて、Cr-Si系焼結体は、CrSi₂相及びSi相に加えて、少量の他のシリサイド相及び少量のクロム相のうち少なくともいずれかを含んでもよい。

[0013] Cr-Si系焼結体におけるSi相の含有量は、40質量%以上99質量%以下である。Cr-Si系焼結体におけるSi相の含有量は、好ましくは60質量%以上99質量%以下、より好ましくは80質量%以上99質量%以下であってよい。Si相の含有量が多いほどCr-Si系焼結体の抵抗率が高く、抵抗率が高い薄膜を製造することが可能である。同様の理由から、Cr-Si系焼結体におけるSi相の含有量は、48.7質量%以上62.6質量%以下であってもよい。

Cr-Si系焼結体におけるCrSi₂相の含有量は、1質量%以上60質量%以下、好ましくは1質量%以上40質量%以下、より好ましくは1質量%以上20質量%以下であってよい。CrSi₂相の含有量が少ないほどCr-Si系焼結体の抵抗率が高く、抵抗率が高い薄膜を製造することが可能である。ただし、CrSi₂相の含有量が少な過ぎる場合、Cr-Si系焼結体は温度変化に伴って変化し難い抵抗率を有し難い。同様の理由から、Cr-Si系焼結体におけるCrSi₂相の含有量は、37.4質量%以上51.3質量%以下であってもよい。

[0014] Cr-Si系焼結体の真密度に対するCr-Si系焼結体の相対密度は、95%以上100%以下である。相対密度が95%より低い場合、Cr-Si系焼結体の機械的強度が低下する。スパッタリングによる成膜中に異常放電（アーキング）が発生した場合、スパッタリングターゲット表面が溶融又は飛散し、薄膜において粒子欠陥（パーティクル）が発生する。粒子欠陥（パーティクル）とは、スパッタリング中に気化されることなくスパッタリングターゲットから脱離して薄膜に付着した粗大な粒子である。アーキング及び粒子欠陥（パーティクル）の発生頻度を抑制し易いことから、Cr-Si

系焼結体の相対密度は、好ましくは97%以上100%以下、より好ましくは98%以上100%以下であってよい。同様の理由から、Cr-Si系焼結体の相対密度は、98.4%以上99.9%以下であってもよい。

[0015] CrSi₂相の平均結晶粒径 (average crystal grain size) は、1 μm以上40 μm以下である。CrSi₂相の平均結晶粒径が40 μmより大きくなる場合、Cr-Si系焼結体の機械的強度が急激に低下する。安定的に高い機械的強度が得られ易いことから、CrSi₂相の平均結晶粒径は、好ましくは1 μm以上20 μm以下、より好ましくは1 μm以上10 μm以下であってよい。同様の理由から、CrSi₂相の平均結晶粒径は、3 μm以上4 μm以下であってもよい。

Si相の平均結晶粒径は、1 μm以上30 μm以下である。Si相の平均結晶粒径が30 μmより大きくなる場合、Cr-Si系焼結体の機械的強度が急激に低下する。安定的に高い機械的強度が得られ易いことから、Si相の平均結晶粒径は、好ましくは1以上20 μm以下、より好ましくは1 μm以上10 μm以下であってよい。同様の理由から、Si相の平均結晶粒径は、3 μm以上5 μm以下であってもよい。

CrSi₂相及びSi相其々の平均結晶粒径は、研磨されたCr-Si系焼結体の表面又は断面の反射電子像において測定されてよい。Cr-Si系焼結体の表面又は断面の反射電子像は、走査型電子顕微鏡 (SEM) によって撮影されてよい。反射電子像内のCrSi₂相及びSi相其々の結晶粒は、結晶構造の違いによって識別されてよい。CrSi₂相及びSi相其々の結晶粒の結晶構造及び結晶方位は、SEMによって測定される電子線後方散乱回折 (EBSD) パターンに基づいて特定されてよい。反射電子像内のCrSi₂相及びSi相其々の結晶粒は、組成の違い (Crの有無) によって識別されてもよい。CrSi₂相及びSi相其々の結晶粒の組成は、SEMに付属するエネルギー分散型X線分光 (EDS) 装置、又は電子線マイクロアナライザ (EPMA) によって特定されてよい。

CrSi₂相及びSi相其々の結晶粒径は、直径法によって測定されてよい

。つまり、 CrSi_2 相の結晶粒径は、 Cr-Si 系焼結体の表面又は断面に露出する CrSi_2 相の一つの結晶粒の断面積と同じ面積を有する円の直径（円相当径）であってよい。 Si 相の結晶粒径は、 Cr-Si 系焼結体の表面又は断面に露出する Si 相の一つの結晶粒の断面積と同じ面積を有する円の直径（円相当径）であってよい。 CrSi_2 相及び Si 相其々の結晶粒径の面積は、市販の画像解析ソフトによって測定されてよい。

Cr-Si 系焼結体の反射電子像内における CrSi_2 相の結晶粒の断面積の合計は、 s_1 と表されてよい。 CrSi_2 相の真密度は、 d_1 と表されてよい。 Cr-Si 系焼結体の反射電子像内の Si 相の結晶粒の断面積の合計は、 s_2 と表されてよい。 Si 相の真密度は d_2 と表されてよい。 Cr-Si 系焼結体の中の CrSi_2 相の含有量（単位：質量％）は、 $(d_1 \times s_1) / \{ (d_1 \times s_1) + (d_2 \times s_2) \}$ に略等しくてよい。 Cr-Si 系焼結体の中の Si 相の含有量（単位：質量％）は、 $(d_2 \times s_2) / \{ (d_1 \times s_1) + (d_2 \times s_2) \}$ に略等しくてよい。上記のように、 CrSi_2 相及び Si 相其々の結晶粒の断面積の合計に基づいて、 Cr-Si 系焼結体の中の CrSi_2 相及び Si 相其々の含有量が特定されてもよい。

[0016] 薄膜における粒子欠陥（パーティクル）の発生が抑制され易く、薄膜の歩留まり率が高まることから、 Cr-Si 系焼結体における酸素の含有量は、0質量％以上1質量％以下、好ましくは0質量％以上0.5質量％以下、より好ましくは0質量％以上0.1質量％以下、最も好ましくは0質量％以上0.05質量％以下であってよい。同様の理由から、 Cr-Si 系焼結体における酸素の含有量は、0.02質量％以上0.07質量％以下であってもよい。

[0017] Cr-Si 系焼結体の抗折強度（flexural strength）は、好ましくは100MPa以上500MPa以下、より好ましくは150MPa以上500MPa以下、最も好ましくは200MPa以上500MPa以下であってよい。 Cr-Si 系焼結体の抗折強度が高いほど、研削加工及びボンディング等のスパッタリングターゲットの製造工程において Cr-Si

S i 系焼結体が割れ難く、スパッタリングターゲットの歩留り率が高く、スパッタリングターゲットの生産性が向上する。またC r - S i 系焼結体の抗折強度が高い場合、スパッタリング中に高いパワーがスパッタリングターゲットへ供給されたとしても、スパッタリングターゲットが割れ難い。同様の理由から、C r - S i 系焼結体の抗折強度は、1 5 1 M P a 以上2 9 1 M P a 以下であってもよい。C r - S i 系焼結体の抗折強度は、C r - S i 系焼結体の機械的強度を示す指標の一つである。

[0018] C r - S i 系焼結体における不純物の含有量の合計は、0 質量 p p m 以上2 0 0 質量 p p m 以下であり、不純物は、M n、F e、M g、C a、S r 及びB a からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素である。つまりC r - S i 系焼結体におけるM n、F e、M g、C a、S r 及びB a の含有量の合計は、2 0 0 質量 p p m 以下である。不純物の含有量の合計が2 0 0 質量 p p m 以下であることにより、C r - S i 系焼結体が高い機械的強度を有し、薄膜における粒子欠陥（パーティクル）の発生が十分に抑制される。同様の理由から、C r - S i 系焼結体における上記不純物の含有量の合計は、好ましくは0 質量 p p m 以上1 0 0 質量 p p m 以下、より好ましくは0 質量 p p m 以上5 0 質量 p p m 以下であってよい。同様の理由から、C r - S i 系焼結体における上記不純物の含有量の合計は、1 9 . 7 8 質量 p p m 以上3 1 . 0 0 質量 p p m 以下であってもよい。

[0019] C r - S i 系焼結体が高い機械的強度を有し易く、薄膜における粒子欠陥（パーティクル）の発生が抑制され易いことから、C r - S i 系焼結体におけるF e 及びM n の含有量の合計は、好ましくは0 質量 p p m 以上1 0 0 質量 p p m 以下、より好ましくは0 質量 p p m 以上5 0 p p m 以下、又は1 9 . 2 9 質量 p p m 以上3 0 . 4 9 質量 p p m 以下であってよい。

[0020] C r - S i 系焼結体が高い機械的強度を有し易く、薄膜における粒子欠陥（パーティクル）の発生が抑制され易いことから、C r - S i 系焼結体におけるM g、C a、S r 及びB a の含有量の合計は、好ましくは0 質量 p p m 以上3 質量 p p m 以下、より好ましくは0 質量 p p m 以上2 質量 p p m 以下

、又は0.49質量ppm以上2.99質量ppm以下であってよい。

[0021] 以下では、本実施形態に係るCr-Si系焼結体の製造方法が説明される。

[0022] 本実施形態に係るCr-Si系焼結体の製造方法は、CrSi₂相及びSi相の両方が一つの合金粒子内に包含される合金粉末を調製する工程(1)と、合金粉末を50MPa以下の圧力で加圧しながら、1100~1400℃の焼成温度で合金粉末を焼成(sinter)することにより、Cr-Si系焼結体を得る工程(2)、を含む。

[0023] 以下では、Cr-Si系焼結体の製造方法が工程毎に説明される。

[0024] (1) 合金粉末の調製工程

合金粉末の原料には、純クロム及び純シリコンが用いられる。純クロム及び純シリコン其々の純度は、好ましくは99.9質量%以上、より好ましくは99.99質量%以上、もっとも好ましくは99.999質量%以上である。高純度の純クロム及び純シリコンから合金粉末を調製することにより、Cr-Si系焼結体における上記不純物の含有量の合計が200質量ppm以下であるCr-Si系焼結体を製造することができる。各原料中の不純物は、焼成工程における異常粒成長の原因となる。また各原料中の不純物は、Cr-Si系焼結体のスパッタリングによる成膜時に、粒子欠陥(パーティクル)の発生源となる。各原料中の酸素の含有量は少ないことが好ましい。各原料中の酸素の含有量が多いほど、Cr-Si系焼結体中の酸素の含有量が多くなり、スパッタリングによる成膜時に、粒子欠陥(パーティクル)が発生し易い。Si相の含有量が40質量%以上であるCr-Si系焼結体を製造するためには、合金粉末の原料中の純シリコンの割合は、好ましくは71質量%以上99質量%以下、又は75質量%以上82質量%以下であってよい。同様の理由から、合金粉末の原料中の純クロムの割合は、好ましくは1質量%以上29質量%以下、又は18質量%以上25質量%以下であってよい。

[0025] 合金粉末の調製工程では、ガスアトマイズ法、急冷薄帯(ストリップキャ

スト) 法、又はアーク溶解法等により、クロム及びシリコンを含む合金の液相を急速に冷却する工程を経て、合金粉末が作製される。特に合金粉末はガスアトマイズ法によって作製されることが好ましい。

[0026] ガスアトマイズ法では、高周波誘導溶解により、純クロム及び純シリコンから溶湯が得られる。溶湯は不活性ガスで満たされたチャンバー内へ滴下される。滴下された溶湯に高圧ガスを吹き付けることにより、溶湯から多数の微細の液滴が形成され、各液滴がチャンバー内で急速に冷却される。その結果、微細な結晶組織を含む合金粉末が得られる。特に、ガスアトマイズ法により形成された合金粉末を構成する各合金粒子は、直径が数十 μm 程度である略球状の粒子である。ガスアトマイズ法により形成された一つの合金粒子内には、平均結晶粒径が40 μm 以下であるCrSi₂相及び平均結晶粒径が30 μm 以下であるSi相其々の微細な結晶粒が形成される。球状の合金粒子の比表面積は他の形状を有する合金粒子に比べて小さく、且つ合金粒子内の結晶粒は微細である。その結果、Cr-Si系焼結体の製造過程における合金粒子の酸化が抑制され、Cr-Si系焼結体中の酸素の含有量が低減され、Cr-Si系焼結体の機械的強度が高まる。上記の球状粒子よりも小さい微粉末の混合及び焼成によって製造されたCr-Si系焼結体の場合、機械的強度は高いが、酸素の含有量が多くなる。対照的に、上記の球状粒子よりも大きい粗粉末の混合及び焼成によって製造されたCr-Si系焼結体の場合、酸素の含有量は少ないが、機械的強度が低くなる。CrSi₂相の平均結晶粒径が40 μm 以下であり、Si相の平均結晶粒径が30 μm 以下であるCr-Si系焼結体を製造するためには、合金粉末の粒径は、好ましくは1 μm 以上300 μm 以下であってよい。

[0027] ガスアトマイズ法における溶湯の温度は、好ましくは熔融温度+50℃以上熔融温度+300℃以下、より好ましくは熔融温度+100℃以上熔融温度+250℃以下である。ここで、「熔融温度」とは、純クロム及び純シリコンの両方が熔融する温度を意味する。熔融温度は、通常1300℃以上1500℃以下である。熔融温度と溶湯の温度との差が小さい場合、CrSi₂

相及びS i相のうち融点が高い結晶相が先に析出し易く、各相の結晶粒の微細化が困難である。一方、溶融温度と溶湯の温度との差が大きい場合、アトマイズ後に合金粒子同士が焼結し易く、合金粒子がチャンバーの内壁面に固着し易く、合金粉末の回収率が低下する。

[0028] ガスアトマイズ法によって得られた合金粉末は、真空中、又不活性雰囲気中で保管されることが好ましい。不活性雰囲気は、窒素又はアルゴン等の不活性ガスであってよい。合金粉末が大気下で保管される場合、合金粉末の表面が酸化され易く、合金粉末中の酸素の含有量が多くなる。

[0029] アーク溶解法の条件としては、アークの出力が重要となる。アークの出力により、融点差の大きいクロム及びシリコンを合金化できるかどうかが決まる。クロムの融点は1863℃であり、シリコンの融点は1414℃であることから、クロム及びシリコンを合金化するためには、50～200Aのアーク電流でクロム及びシリコンを溶解する必要がある。アーク電流が高過ぎる場合、クロムの昇華量が増える。クロムの昇華を抑制するためには、アーク電流が50A以上150A以下であることが好ましい。

[0030] (2) 焼成工程 (ホットプレス法)

焼成工程では、上記の合金粉末をホットプレス炉等の加圧焼成炉で焼成することが好ましい。合金粉末が無加圧炉で焼成される場合、シリコンの拡散係数が低いことから、Cr-Si系焼結体を高密度化することが困難である。

[0031] 焼成工程において合金粉末に加える圧力(焼成圧力)は、50MPa以下であることが好ましい。焼成圧力が50MPaを超える場合、焼成圧力に耐え得る型の準備が困難である。大型のCr-Si系焼結体が製造される場合、焼成圧力は、好ましくは20MPa以下、より好ましくは10MPa以下である。

[0032] 焼成工程における合金粉末の温度(焼成温度)は、1100℃以上1400℃以下である。焼成温度が1100℃未満である場合、Cr-Si系焼結体の密度が十分に高まらない。焼成温度が1400℃を超える場合、焼成圧

力によっては合金粉末が溶解する可能性がある。また、上記の焼成温度で加熱された後のC r - S i 系焼結体の降温速度は、特に限定されない。焼結炉の容量、C r - S i 系焼結体のサイズ及び形状、並びにC r - S i 系焼結体割れ易さ等を考慮して、降温速度を適宜決定することができる。

- [0033] 焼成圧力及び焼成温度を上記の値に保持する時間（焼成時間）は、1時間以上5時間以下である。焼成時間が1時間より短い場合、焼成炉内及型内において温度斑が生じ易く、C r S i₂相及びS i相から構成される結晶組織がC r - S i 系焼結体内に均一に形成され難い。対照的に、焼成時間が5時間よりも長い場合、C r - S i 系焼結体の生産性が悪くなる。

焼成圧力、焼成温度及び焼成時間を上記範囲内に制御することにより、相対密度が95%以上であるC r - S i 系焼結体を製造することができる。

- [0034] 焼成工程の雰囲気は、特に制限はされない。C r - S i 系焼結体の酸化を抑制するために、焼成工程の雰囲気は、真空、又はアルゴン等の不活性雰囲気であることが好ましい。

- [0035] 上記の方法で作製されたC r - S i 系焼結体の加工（研削又は切断等）により、板状のC r - S i 系焼結体が形成されてよい。C r - S i 系焼結体の加工手段は、平面研削盤、円筒研削盤、旋盤、切断機、又はマシニングセンター等の機械加工機であってよい。

- [0036] C r - S i 系焼結体を含むスパッタリングターゲットの製造方法では、必要に応じてC r - S i 系焼結体がバックングプレート又はバックングチューブと接合されてよい。バックングプレート及びバックングチューブ其々は、無酸素銅又はチタン等からなっていてよい。C r - S i 系焼結体とバックングプレート又はバックングチューブとの接合（ボンディング）は、インジウム（I n）半田等を用いた接合であってよい。

- [0037] C r - S i 系焼結体を含むスパッタリングターゲットから製造される薄膜の組成は、C r - S i 系焼結体の組成と略同じであってよい。薄膜は、C r 及びS iに加えて他の添加元素（ドーパント等）を更に含んでよい。

実施例

[0038] 以下の実施例及び比較例により、本発明が詳細に説明される。本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。以下に記載の「焼結体」とは、C r - S i 系焼結体を意味する。以下に記載の「w t」（重量）は、質量と言い換えられてよい。

実施例及び比較例では、以下の測定が行われた。

[0039] (1) 焼結体の相対密度

焼結体の相対密度は、J I S R 1 6 3 4 に準拠する方法により測定された。焼結体の嵩密度 d' は、アルキメデス法により測定された。焼結体の相対密度は、焼結体の嵩密度 d' を焼結体の真密度 d で割った値 (d' / d) である。焼結体の真密度 d は、下記数式 A で表される相加平均である。数式 A 中の a は、焼結体に含まれる C r S i₂ 相の重量 (単位: g) である。数式 A 中の b は、焼結体に含まれる S i 相の重量 (単位: g) である。数式 A 中の 4.98 は、C r S i₂ 相の真密度 (単位: g / c m³) である。数式 A 中の 2.3 は、S i 相の真密度 (g / c m³) である。

$$d = (a + b) / \{ (a / 4.98) + (b / 2.3) \} \quad (A)$$

[0040] (2) 平均結晶粒径

<C r S i₂ 相>

鏡面研磨を経た焼結体の表面の反射電子像が、走査電子顕微鏡によって撮影された。反射電子像は、焼結体の表面内の少なくとも 3 か所において撮影された。反射電子像内の 300 個以上の C r S i₂ 相の結晶粒其々の粒径が直径法により測定された。つまり、各結晶粒の粒径は円相当径である。以上の方法により、C r S i₂ 相の平均結晶粒径が測定された。

<S i 相>

鏡面研磨を経た焼結体の表面の反射電子像が、E B S D パターンの測定装置が付属する電解放出型走査電子顕微鏡によって撮影された。反射電子像は、焼結体の表面内の少なくとも 3 か所において撮影された。反射電子像内の 300 個以上の S i 相の結晶粒其々の粒径が直径法により測定された。つまり、各結晶粒の粒径は円相当径である。方位差が 5° 以上である結晶界面が

結晶粒界と判定された。以上の方法により、S i 相の平均結晶粒径が測定された。

(走査電子顕微鏡の観察条件)

加速電圧 : 20 kV

[0041] (3) 抗折強度

焼結体の抗折強度が、J I S R 1601 に準拠する方法により測定された。

(抗折強度の測定条件)

試験方法 : 3点曲げ試験

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。

[0042] (4) 焼結体中の酸素の含有量の分析

焼結体の表面を1 mm以上研削した後、焼結体の任意の部分より切り出されたサンプル中の酸素の含有量が測定された。

測定手法 : インパルス炉溶融-赤外線吸収法

装置 : L E C O T C 4 3 6 酸素・窒素分析装置

[0043] (5) 焼結体中の金属不純物の含有量の分析

焼結体の表面を1 mm以上研削した後、焼結体の任意の部分よりサンプルが切り出された。サンプル中の各元素(不純物を含む。)の含有量が測定された。

測定手法 : グロー放電質量分析(GDMS)

[0044] (6) スパッタリング試験(実施例4~6及び比較例1~3の場合)

焼結体の任意の箇所から円板が切り出された。円板のサイズは、10.16 cmφであった。インジウムボンディングにより、上記円板からスパッタリングターゲットが作製された。このスパッタリングターゲットを用いたスパッタリング試験により、薄膜が基板の表面に形成された。基板のサイズは、5 cm × 5 cmであった。スパッタリング後のターゲットの割れの有無が

調べられた。スパッタリング後の基板の表面に形成された粒子欠陥の数（パーティクル数）が数えられた。

[0045]（実施例1）

ガスアトマイズ法により、18wt%のCrフレーク及び82wt%のSiフレークから合金粉末（原料粉末）が作製された。Crフレークの純度は、4N（99.99wt%）であった。Siフレークの純度は、5N（99.999wt%）であった。ガスアトマイズ法では、Crフレーク及びSiフレークをカーボンルツボ内で溶解することにより、1600℃の溶湯が作製された。ガスアトマイズ法によって得られた合金粉末を大気下で篩を用いて分級することにより、合金粉末の粒度が調整された。篩の目開きサイズは、300μmであった。つまり、粒径が300μm以下である合金粉末が回収された。

[0046] カーボン型に容れられた上記合金粉末がホットプレス法により焼成され、焼結体を得られた。カーボン型のサイズは、53mmφであった。ホットプレス法は、以下の条件下で実施された。焼結体のサイズは、53mmφ×7mm tであった。焼結体には、マイクロクラックが形成されていなかった。

（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℃
焼成圧力 ：30MPa
焼成時間 ：3時間

[0047]（実施例2）

実施例2のガスアトマイズ法では、25wt%のCrフレーク及び75wt%のSiフレークから合金粉末が作製された。実施例2のガスアトマイズ法における溶湯の温度は、1550℃であった。実施例2の焼成圧力は、10MPaであった。

上記事項を除いて実施例 1 と同様の方法で、実施例 2 の焼結体が作製された。実施例 2 の焼結体には、マイクロクラックが形成されていなかった。

[0048] (実施例 3)

実施例 3 のホットプレス法における焼成温度及び焼成圧力は、下記表 1 に示される。焼成温度及び焼成圧力を除いて実施例 2 と同様の方法で、実施例 3 の焼結体が作製された。実施例 3 の焼結体には、マイクロクラックが形成されていなかった。

[0049] (実施例 4)

実施例 4 のホットプレス法における焼成温度は、下記表 1 に示される。実施例 4 のホットプレス法では、実施例 1 とはサイズが異なる型を用いて焼結体が作製された。実施例 4 の焼結体のサイズは、130 mm ϕ $\times$ 7 mm t であった。これらの事項を除いて実施例 1 と同様の方法で、実施例 4 の焼結体が作製された。実施例 4 の焼結体には、マイクロクラックが形成されていなかった。

[0050] (実施例 5)

実施例 5 のホットプレス法では、実施例 1 とはサイズが異なる型を用いて焼結体が作製された。実施例 5 の焼結体のサイズは、130 mm ϕ $\times$ 7 mm t であった。これらの事項を除いて実施例 3 と同様の方法で、実施例 5 の焼結体が作製された。実施例 5 の焼結体には、マイクロクラックが形成されていなかった。

[0051] (実施例 6)

実施例 6 のホットプレス法では、実施例 1 とはサイズが異なる型を用いて焼結体が作製された。実施例 6 の焼結体のサイズは、130 mm ϕ $\times$ 7 mm t であった。実施例 6 のガスアトマイズ法では、20 wt % の Cr フレーク及び 80 wt % の Si フレークから合金粉末が作製された。実施例 6 のホットプレス法における焼成温度、焼成圧力及び焼成時間は、下記表 1 に示される。

上記事項を除いて実施例 1 と同様の方法で、実施例 6 の焼結体が作製され

た。実施例6の焼結体には、マイクロクラックが形成されていなかった。

[0052] (比較例1)

比較例1では、ガスアトマイズ法が実施例されなかった。Cr粉末及びSi粉末からなる混合物の焼成及び粉碎により、比較例1の原料粉末が作製された。Cr粉末及びSi粉末の混合物は、1250℃で焼成された。Cr粉末の純度は、4N(99.99wt%)であった。Si粉末の純度は、5N(99.999wt%)であった。上記の原料粉末が容れられたFe缶の真空脱気後、Fe缶が溶接によって密閉された。Fe缶内の原料粉末が熱間静水圧プレス(Hot Isostatic Press; HIP)法により焼成され、比較例1の焼結体を得られた。HIP法における焼成温度、焼成圧力及び焼成時間は、下記表1に示される。

[0053] (比較例2)

比較例2では、ガスアトマイズ法が実施例されなかった。CrSi₂粉末及びSi粉末の混合により、比較例2の原料粉末が作製された。この原料粉末がホットプレス法により焼成され、比較例2の焼結体を得られた。Si粉末の純度は、5N(99.999wt%)であった。比較例2の原料粉末中のCrの含有量は、下記表1に示される。比較例2の原料粉末中のSiの含有量は、下記表1に示される。

上記の事項を除いて実施例4と同様で、比較例2の焼結体を作製された。

[0054] (比較例3)

比較例3では、ガスアトマイズ法が実施例されなかった。Cr粉末及びSi粉末の混合により、比較例3の原料粉末が作製された。この原料粉末がホットプレス法により焼成され、比較例3の焼結体を得られた。Cr粉末の純度は、4N(99.99wt%)であった。Si粉末の純度は、5N(99.999wt%)であった。比較例3の原料粉末中のCrの含有量は、下記表1に示される。比較例3の原料粉末中のSiの含有量は、下記表1に示される。

上記の事項を除いて実施例4と同様で、比較例3の焼結体を作製された。

[0055] 実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 3 其々の焼結体は、結晶質の CrSi_2 相及び結晶質の Si 相からなっていた。実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 3 其々の焼結体中の Si 相の含有量は、下記表 1 に示される。実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 3 其々の焼結体の製造方法の概要は、下記表 1 に示される。実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 3 其々の焼結体に関する上記測定の結果は、下記の表 1 及び表 2 に示される。下記表 2 中の「ppm」は wt ppm を意味する。

[0056]

[表1]

表 1	原料粉末		焼結体の製造方法	焼成工程			結晶相	Si相の含有量	平均結晶粒径		相対密度	抗折強度	酸素の含有量	
	Cr	Si		温度	圧力	時間			CrSi ₂ 相	Si相				
														wt%
単位			—				—							
実施例1	18	82	ガスアトマイズ＋ホットプレス	1300	30	3	CrSi ₂ , Si	62.6	4	5	98.4	151	0.02	
実施例2	25	75	ガスアトマイズ＋ホットプレス	1300	10	3	CrSi ₂ , Si	48.7	4	4	99.7	291	0.02	
実施例3	25	75	ガスアトマイズ＋ホットプレス	1250	20	3	CrSi ₂ , Si	48.7	3	3	99.9	268	0.02	
実施例4	18	82	ガスアトマイズ＋ホットプレス	1275	30	3	CrSi ₂ , Si	62.6	3	5	99.9	283	0.07	
実施例5	25	75	ガスアトマイズ＋ホットプレス	1250	20	3	CrSi ₂ , Si	48.7	3	3	99.9	259	0.02	
実施例6	20	80	ガスアトマイズ＋ホットプレス	1275	30	3	CrSi ₂ , Si	58.5	3	3	99.9	282	0.02	
比較例1	18	82	粉碎＋HIP法	1250	100	1	CrSi ₂ , Si	62.6	46	34	98.1	58	1.8	
比較例2	18	82	粉末混合＋ホットプレス	1275	30	3	CrSi ₂ , Si	62.6	6	10	97.1	107	0.7	
比較例3	18	82	粉末混合＋ホットプレス	1275	30	3	CrSi ₂ , Si	62.6	4	42	96.8	60	0.5	

[0057] [表2]

表2	不純物	放電後の割れ						パーティクル数
		Mn	Fe	Mg	Ca	Sr	Ba	
単位		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	個
実施例1		0.37	24	0.74	2	0	0	-
実施例2		0.41	27	0.15	0.59	0	0	-
実施例3		0.29	19	0.04	0.45	0	0	-
実施例4		0.33	25	1.3	0.99	0	0.7	21
実施例5		0.49	30	0.03	0.48	0	0	8
実施例6		0.55	22	0.05	0.47	0	0	17
比較例1		0.96	39	4	3.3	0	0.13	262
比較例2		7.2	220	0.64	3.5	0	0	141
比較例3		30	900	1.1	3.7	0	0.09	182
	合計							

[0058] 実施例1～6其々のC r－S i焼結体は、比較例1～3其々のC r－S i焼結体よりも抗折強度に優れていた。実施例4～6其々のC r－S i焼結体は、スパッタリング中に割れ難く、且つ薄膜における粒子欠陥（パーティクル数）を抑制できる点において、比較例1～3其々のC r－S i焼結体よりも優れていた。

産業上の利用可能性

[0059] 例えば、本発明の一側面に係るC r－S i系焼結体は、半導体、太陽電池、自動車用センサー、又は家電用センサーに備わる薄膜の材料（スパッタリングターゲット）に用いられてよい。

請求の範囲

- [請求項1] C r 及び S i を含む C r - S i 系焼結体であって、
前記 C r - S i 系焼結体が、結晶質の C r S i₂ 相及び結晶質の S i 相を含み、
前記 C r - S i 系焼結体における前記 S i 相の含有量が、40 質量 % 以上であり、
前記 C r - S i 系焼結体の真密度に対する前記 C r - S i 系焼結体の相対密度が、95 % 以上であり、
前記 C r S i₂ 相の平均結晶粒径が、40 μm 以下であり、
前記 S i 相の平均結晶粒径が、30 μm 以下であり、
前記 C r - S i 系焼結体における不純物の含有量の合計が、200 質量 ppm 以下であり、
前記不純物が、Mn、Fe、Mg、Ca、Sr 及び Ba からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素である、
C r - S i 系焼結体。
- [請求項2] 抗折強度が、100 MPa 以上である、
請求項1 に記載の C r - S i 系焼結体。
- [請求項3] 前記 C r - S i 系焼結体における酸素の含有量が、1 質量 % 以下である、
請求項1 又は2 に記載の C r - S i 系焼結体。
- [請求項4] 請求項1 ～3 のいずれか一項に記載の C r - S i 系焼結体を含む、
スパッタリングターゲット。
- [請求項5] 請求項4 に記載のスパッタリングターゲットを用いたスパッタリングにより、薄膜を形成する工程を備える、
薄膜の製造方法。