

明 細 書

発明の名称：C r－S i 系焼結体

技術分野

[0001] 本発明は、薄膜形成用C r－S i 系焼結体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その特性から半導体や太陽電池など数多くのところで薄膜として使用されている。薄膜の作製には工業的にスパッタリング法が多く採用されている。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強度が低く、スパッタリングターゲットの加工時及び成膜の放電の際に割れる現象があり、スパッタリングターゲットとして使用するのは困難であると知られている。そこで、特許文献1では溶射法でC r、S iの結晶相のスパッタリングターゲットを作製している。しかし、溶射法ではC rの配分が少ない所では十分に強度が上がっておらず、またシリサイド相の粉末を用いて溶射法により作製したスパッタリングターゲットは高強度化していない。

[0003] また、特許文献2では溶融法で微細な共晶組織をもつ組成物を作製している。しかし、溶融法では共晶組織の割合が少なく、初晶が多く存在する組成では高強度化はできない。更に大型化の時に冷却速度の違いから結晶組織の制御が困難となり、強度のムラが大きくなる。

[0004] さらに、特許文献3、4ではシリサイド相が脆いことからシリサイドを多く含む系については言及がない。

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] 本発明の目的は、Cr（クロム）、シリコン（Si）を含む高強度なCr-Si系焼結体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）、シリコン（Si）から構成され、CrSi₂相が特定量以上有する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結果、ガスアトマイズ粉末などの急冷合金粉末を使用することにより高強度なCr-Si系焼結体を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明は、以下の要旨を有するものである。

（１）Cr（クロム）、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（CrSi₂）、シリコン（Si）から構成され、CrSi₂相がバルク中に60wt%以上存在し、焼結体密度が95%以上であり、CrSi₂相の平均粒径が60μm以下であることを特徴とするCr-Si系焼結体。

（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。

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

（４）（１）～（３）のいずれかに記載のCr-Si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。

（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。

発明の効果

[0009] 本発明のCr-Si系焼結体は高強度を有し、スパッタリングターゲットとして用いた場合、高出力下においても割れが無く、高い生産性を得ること

が可能であり、さらに好ましくは酸素量が少ないことから成膜時に低パーティクル化がすることが可能である。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例1と比較例3のX線解析図 以下、本発明を詳細に説明する。

[0011] 本発明はCr（クロム）、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、 CrSi_2 相がバルク中に60wt%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60 μm 以下であることを特徴とするCr-Si系焼結体である。

[0012] 本発明のCr-Si系焼結体の結晶相は、XRDでクロムシリサイド（ CrSi_2 ）相、シリコン（Si）相からなる系であることを特徴とする。珪化反応が十分に進行しておらず、本来組成的には存在しないはずの他のシリサイド相（ Cr_3Si 、 Cr_5Si_3 、 CrSi ）やクロム（Cr）相が局所的に存在すると密度差からマイクロクラックが内在し、特に大型の焼結体では割れ易く、歩留りよく焼結体を製造することができない。また、このような焼結体を用いて、スパッタリングで高パワーを投入した場合、放電中に割れが発生し易く、成膜工程の生産性を低下させる原因となるため、好ましくない。

[0013] 本発明のCr-Si系焼結体は、 CrSi_2 相がバルク中に60wt%以上存在することを特徴とする。好ましくは70wt%以上特に好ましくは80wt%以上である。

[0014] 本発明のCr-Si系焼結体の焼結体密度は、相対密度で95%以上であることを特徴とする。焼結体密度が95%より低いと、強度が減少する。さらに、スパッタリングターゲットとして用いた場合にアーキング発生の頻度が高くなるため、好ましくは97%以上、より好ましくは98%以上である。

[0015] また、本発明のCr-Si系焼結体のクロムシリサイドの粒径は、60 μm 以下であることを特徴とする。60 μm より大きくなると、強度が急激に

減少する。安定的に高い強度を得るためには、粒径は $1 \sim 60 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

[0016] 本発明のCr-Si系焼結体のバルク中の酸素量は、膜とした際のパーティクルの発生及び膜背品の歩留まりの観点から、 $1 \text{ wt} \%$ 以下であることが好ましく、好ましくは $0.5 \text{ wt} \%$ 以下、さらに好ましくは $0.1 \text{ wt} \%$ 以下、よりさらに好ましくは $0.05 \text{ wt} \%$ 以下である。

[0017] 本発明のCr-Si系焼結体の抗折強度は 100 MPa 以上であることが好ましく、より好ましくは $100 \sim 500 \text{ MPa}$ 、さらに好ましくは $150 \sim 500 \text{ MPa}$ 、特に好ましくは $200 \sim 500 \text{ MPa}$ である。焼結体の強度が高ければ研削加工、ボンディング工程においても割れが発生しにくく、歩留りが高いために生産性が良い。更に、スパッタリング中に高いパワーが投入した場合においても、割れの問題が発生しにくい。

[0018] 本発明のCr-Si系焼結体は、Cr（クロム）、シリコン（Si）以外の回避不可な金属不純物を総量として $1 \text{ wt} \%$ 以下含んでも良く、好ましくは $0.5 \text{ wt} \%$ 以下、さらに好ましくは $0.05 \text{ wt} \%$ 、よりさらに好ましくは $0.01 \text{ wt} \%$ 以下含有してもよい。

[0019] Cr（クロム）、シリコン（Si）以外の回避不可な金属不純物としては、特にFe、Ni、Al、Mn、Cu等の金属不純物を総量として $1 \text{ wt} \%$ 以下含んでも良く、好ましくは $0.5 \text{ wt} \%$ 以下、さらに好ましくは $0.05 \text{ wt} \%$ 、よりさらに好ましくは $0.01 \text{ wt} \%$ 以下含有してもよい。

[0020] 個々の元素としては、Feは $0.1 \text{ wt} \%$ 以下、好ましくは $0.05 \text{ wt} \%$ 以下、さらに好ましくは $0.01 \text{ wt} \%$ 以下含有しても良い。Niは $0.01 \text{ wt} \%$ 以下、好ましくは $0.005 \text{ wt} \%$ 以下、さらに好ましくは $0.001 \text{ wt} \%$ 以下含有しても良い。Alは $0.1 \text{ wt} \%$ 以下、好ましくは $0.05 \text{ wt} \%$ 以下、さらに好ましくは $0.01 \text{ wt} \%$ 以下含有しても良い。Mnは $0.005 \text{ wt} \%$ 以下、好ましくは $0.001 \text{ wt} \%$ 以下、さらに好ましくは $0.0005 \text{ wt} \%$ 以下含有しても良い。Cuは $0.01 \text{ wt} \%$ 以下、好ましくは $0.005 \text{ wt} \%$ 以下、さらに好ましくは $0.001 \text{ wt} \%$ 以下

下含有しても良い。

[0021] 次に、本発明のC r - S i 系焼結体の製造方法について、説明する。

[0022] 本発明のC r - S i 系焼結体の製造方法は、クロム、シリコンを用いガスアトマイズ法、アーク溶解法などによる（１）合金原料調整工程、得られた原料粉末をホットプレス炉等の加圧焼成炉を用い圧力5 0 M P a 以下、焼成温度1 1 0 0 ° C ~ 1 3 0 0 ° C で焼成する（２）焼成工程、を含む工程により製造することができる。

[0023] 以下、本発明のC r - S i 系焼結体の製造方法について、工程毎に説明する。

[0024] （１）合金原料調整工程

原料はクロム、シリコンを用いる。原料の純度は99.9%以上が好ましく、より好ましくは99.99%以上である。不純物が多く含まれると、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る。また、原料の酸素量は少ない物が好ましい。原料中の酸素量が多いと最終的にスパッタリングターゲット中の酸素量が多くなり、パーティクルの発生の原因となる。

[0025] 合成原料粉末は、ガスアトマイズ法、アーク溶解法により製造することができる。

[0026] 合金原料粉末はガスアトマイズ法などにより急速冷却し、微細組織を持つ粉末を作製することが好ましい。特にガスアトマイズ法により作製された粒子は数十 μ m程度の球状となり、球状内に微細なC r S i₂相とS i 相を有する粉末となる。表面積が小さくかつ微細粒であることから焼成後の焼結体を低酸素かつ高強度にすることができる。微粉末混合においても高強度なバルクは作製可能であるが、酸素量が多くなる。反対に粗粒の混合では低酸素化は可能であるが、強度が低くなる。他の原料作製方法としては急冷薄帯、アーク溶解など急速冷却の方法が有る。

[0027] ガスマトマイズ法の条件は溶融温度+50~300°Cとすることが好ましい。さらに好ましくは+100~250°Cとすることである。ここで、溶融

温度とは、原料粉末が溶融する温度と表し、通常1300～1500℃である。溶融温度との差が小さい場合、2相の結晶相の融点が高い方が先に析出し、粒子の微細化が困難である。一方、溶融温度との差が高い時はアトマイズ後に粒子同士が焼結し、壁面に固着するため粉末の回収率が悪くなる。

[0028] 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。大気下に粉末を置いておくと表面より酸化が起き、粉末中の酸素量が多くなる。

[0029] アーク溶解法の条件はアークの出力が重要となる。それにより、融点差の大きな材料を合金化できるかどうか決まる。例えばクロムとシリコンの場合、クロムの融点は1863℃、シリコンの融点は1414℃であることから、出力を50～200Aで溶解する必要がある。アーク電流が高すぎるとクロムの昇華量が増えるため、アーク溶解の出力は50～150Aの範囲が好ましい。

[0030] (2) 焼成工程

次に得られた粉末をホットプレス炉等加圧焼成炉を使用すること好ましい。無加圧炉では、シリコンの拡散係数が低いことから高密度化するのが困難である。

[0031] 焼成時のホットプレス圧力は50MPa以下とすることが好ましい。50MPaを超えると加圧可能なホットプレスの型の準備が困難である。大型の焼結体を作製するにあたり、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。

[0032] 焼成温度は、1100℃～1300℃とする。1100℃未満では十分に密度が上がらず、1300℃を超えるとホットプレスの圧力によっては溶解する可能性が有る。また、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。

[0033] 焼成時の保持時間は1～5時間以内とする。1時間より短い時は炉内及びホットプレスの型の中に温度ムラができ均一な組織が得難い。逆に保持時間

が長い時は生産性が悪くなる。

[0034] 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。

[0035] 本発明のC r - S i系焼結体は、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、板状形状に研削加工することができる。

[0036] 本発明のC r - S i系焼結体は、本発明のC r - S i系焼結体からなるスパッタリングターゲットとすることができる。スパッタリングターゲットの製造方法としては、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を用いて接合（ボンディング）することにより、スパッタリングターゲットを得ることができる。

[0037] また、得られたスパッタリングターゲットを用いスパッタリングすることにより薄膜を製造することもできる。

実施例

[0038] 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、本実施例における各測定は以下に行った。

（１）焼結体の密度

焼結体の相対密度は、J I S R 1 6 3 4 に準拠して、アルキメデス法によりかさ密度を測定し、真密度で割って相対密度を求めた。焼結体の真密度は、C r S i₂相の重量a [g] およびS i相の重量をb [g] と、それぞれの真密度4.98 [g/cm³]、2.3 [g/cm³]を用いて、下記式で表される相加平均より算出した。

$$d = (a + b) / ((a / 4.98) + (b / 2.3))$$

（２）X線回折試験

鏡面研磨した焼結体試料の $2\theta = 20 \sim 70^\circ$ の範囲のX線回折パターンを測定した。

[0039] 走査方法 : ステップスキャン法（F T法）

X線源 : Cu K α

パワー : 40 kV、40 mA

ステップ幅 : 0.01°

(3) 焼結体粒径

鏡面研磨し、走査電子顕微鏡で観察し、得られた焼結体組織画像から直径法で焼結体粒径を測定した。少なくとも任意の3点以上を観察し、300個以上の粒子の測定を行った。

(走査電子顕微鏡の観察条件)

加速電圧 : 10 kV

(4) 抗折強度

JIS R 1601に準拠して測定した。

(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。

(5) 酸素量の分析

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の分析値を測定データとした。

[0040] 測定手法 : インパルス炉溶融-赤外線吸収法

装置 : LECO TC436 酸素・窒素分析装置

(6) 金属不純物量の分析

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の分析値を測定データとした。

[0041] 測定手法 : グロー放電質量分析 (GDMS)

(実施例1)

Crフレーク (4N) : 42 wt%、Siフレーク (5N) : 58 wt%
をカーボンルツボ内で溶解し、溶融温度を1650℃としてガスアトマイズ

法により粉末を作製した。粉末を大気下で篩（篩目サイズ：300 μm ）により粉末の粒度調整を実施した。

[0042] 次にこの粉末をカーボン型（53 mm Φ ）に入れ、ホットプレス法によりで焼成し、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 $^{\circ}\text{C}$ /時間

昇温雰囲気 : 真空減圧雰囲気

焼成温度 : 1250 $^{\circ}\text{C}$

圧力 : 10 MPa

焼成時間 : 3時間

焼結体サイズ53 mm Φ $\times$ 7 mm t のマイクロクラックのない焼結体を得られた。焼結体特性を表1に示す。

[0043] （実施例2～5）

焼成条件を変更した以外は、実施例1と同様の方法で焼結体を作製した。焼結体の焼結体特性を表1に示す。

[0044] （実施例6）

Crフレーク（4N）：29 wt %、Siフレーク（5N）：71 wt %
を出力100 Aの条件でアーク溶解法により溶解した。得られたバルクを乳鉢で粉碎し、実施例3の条件で焼成した。焼結体の特性を表1に示す。

[0045] （実施例7）

Crフレーク（4N）：42 wt %、Siフレーク（5N）：58 wt %
をカーボンルツボ内で溶解し、溶融温度を1650 $^{\circ}\text{C}$ としてガスアトマイズ法により粉末を作製し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 ）により粉末の粒度調整を実施した。

[0046] 次にこの粉末をカーボン型（53 mm Φ ）に入れ、ホットプレス法によりで焼成し、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℃/時間

昇温雰囲気 : 真空減圧雰囲気

焼成温度 : 1200℃

圧力 : 20MPa

焼成時間 : 3時間

焼結体サイズ53mmΦ×7mmtのマイクロクラックのない焼結体を得られた。焼結体特性を表1に示す。

[0047] また、金属不純物量をGDMS分析し、Cr、Si以外の金属不純物総量は0.034wt%以下であり、個々の不純物量はFeが0.0066wt%、Niが0.00082wt%、Alが0.000048wt%、Mnが0.00011wt%、Cuが0.000051wt%であった。

(実施例8)

Crフレーク(4N):29wt%、Siフレーク(5N):71wt%をカーボンルツボ内で溶解し、溶融温度を1540℃としてガスアトマイズ法により粉末を作製し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:300μm)により粉末の粒度調整を実施した。

[0048] 次にこの粉末をカーボン型(53mmΦ)に入れ、ホットプレス法によりで焼成し、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℃/時間

昇温雰囲気 : 真空減圧雰囲気

焼成温度 : 1200℃

圧力 : 20MPa

焼成時間 : 3時間

焼結体サイズ53mmΦ×7mm tのマイクロクラックのない焼結体を得られた。焼結体特性を表1に示す。また、金属不純物量をGDMS分析し、Cr、Si以外の金属不純物総量は0.026wt%以下であり、個々の不純物量はFeが0.0027wt%、Niが0.00039wt%、Alが0.000022wt%、Mnが0.000041wt%、Cuが0.000012wt%であった。

(実施例9)

焼成条件を変更した以外は、実施例8と同様の方法で焼結体を作製した。焼結体の焼結体特性を表1に示す。

(実施例10)

Crフレーク(4N):47wt%、Siフレーク(5N):53wt%をカーボンルツボ内で溶解し、溶融温度を1540℃としてガスアトマイズ法により粉末を作製し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:300μm)により粉末の粒度調整を実施した。

[0049] 次にこの粉末をカーボン型(53mmΦ)に入れ、ホットプレス法によりで焼成し、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℃/時間

昇温雰囲気 : 真空減圧雰囲気

焼成温度 : 1200℃

圧力 : 20MPa

焼成時間 : 3時間

焼結体サイズ53mmΦ×7mm tのマイクロクラックのない焼結体を得られた。焼結体特性を表1に示す。また、金属不純物量をGDMS分析し、Cr、Si以外の金属不純物総量は0.03wt%以下であり、個々の不純物量はFeが0.0062wt%、Niが0.00078wt%、Alが

0.000035wt%、Mnが0.000068wt%、Cuが0.000041wt%であった。

[0050] (実施例11)

焼成条件を変更した以外は、実施例10と同様の方法で焼結体を作製した。焼結体の焼結体特性を表1に示す。

(比較例1)

Crフレーク(4N):42wt%、Siフレーク(5N):58wt%をアーク溶解法で溶解した。溶解後得られたバルクの特性を表1に示す。

(比較例2)

比較例1で作製したバルクを乳鉢で粉碎し、ホットプレス法により作製した。焼結体特性を表1に示す。

(比較例3)

Cr粉末(45 μ m)、Si粉末(9 μ m)をV型混合法により混合し、混合粉をホットプレスし、焼結体を作製した。焼結体特性を表1に示す。

(比較例4)

ガスアトマイズ法により作製した粉末を焼成条件を変更して焼成を行った。焼結体特性を表1に示す。

(比較例5)

Crフレーク(4N):29wt%、Siフレーク(5N):71wt%をアーク溶解法で溶解した。溶解後得られたバルクの特性を表1に示す。

[0051]

[表1]

	Cr (wt%)	Si (wt%)	バルク作成方法	温度 (°C)	圧力 (MPa)	保持時間 (h)	結晶相	CrSi ₂ 相割合 (wt%)	CrSi ₂ 相粒径 (μm)	密度 (%)	抗折強度 (MPa)	酸素量 (wt%)
実施例1	42	58	ガスアトマイズ+ホットプレス	1250	10	3	CrSi ₂ , Si	87.1	7	99.0	255	0.5
実施例2	42	58	ガスアトマイズ+ホットプレス	1200	10	3	CrSi ₂ , Si	87.1	7	98.8	249	0.5
実施例3	42	58	ガスアトマイズ+ホットプレス	1150	10	3	CrSi ₂ , Si	87.1	6	95.9	204	0.6
実施例4	42	58	ガスアトマイズ+ホットプレス	1150	40	3	CrSi ₂ , Si	87.1	7	99.4	247	0.6
実施例5	42	58	ガスアトマイズ+ホットプレス	1050	40	3	CrSi ₂ , Si	87.1	6	95.9	166	0.6
実施例6	29	71	アーク溶解+ホットプレス	1150	40	3	CrSi ₂ , Si	60.1	58	97.1	129	0.1
実施例7	42	58	ガスアトマイズ+ホットプレス	1200	20	3	CrSi ₂ , Si	87.1	6	99.9	321	0.02
実施例8	29	71	ガスアトマイズ+ホットプレス	1200	20	3	CrSi ₂ , Si	60.1	3	97.6	245	0.02
実施例9	29	71	ガスアトマイズ+ホットプレス	1250	20	3	CrSi ₂ , Si	60.1	3	99.9	277	0.01
実施例10	47	53	ガスアトマイズ+ホットプレス	1200	20	3	CrSi ₂ , Si	97.6	9	96.6	185	0.02
実施例11	47	53	ガスアトマイズ+ホットプレス	1250	20	3	CrSi ₂ , Si	97.6	10	99.0	192	0.02
比較例1	42	58	アーク溶解	-	-	-	CrSi ₂ , Si	87.1	223	99.8	9	0.01
比較例2	42	58	アーク溶解+ホットプレス	1150	40	3	CrSi ₂ , Si	87.1	106	97.3	50	0.1
比較例3	42	58	粉末混合+ホットプレス	1150	40	3	Cr ₆ Si ₃ , Si	-	-	75.6	31	1.1
比較例4	42	58	ガスアトマイズ+ホットプレス	1000	10	3	CrSi ₂ , Si	87.1	4	92.3	84	0.6
比較例5	29	71	アーク溶解	-	-	-	CrSi ₂ , Si	60.1	144	99.7	68	0.02

[0052] 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。

[0053] なお、本出願は、2018年11月22日出願の日本国特許出願（特願2018-218832）及び2019年06月11日出願の日本国特許出願（特願2019-108661）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。