

## 明 細 書

発明の名称：C r－S i－C系焼結体

### 技術分野

[0001] 本発明は、膜形成用C r－S i－C系焼結体に関するものである。

### 背景技術

[0002] 近年、C r S i<sub>2</sub>のようなクロムシリサイドをはじめとするシリサイドは、その特性から、半導体や太陽電池など数多くの用途で膜（薄膜）として使用されている。膜、主に薄膜、の作製方法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 i<sub>2</sub>のようなシリサイドを含む組成物（例えば、焼結体）は、一般的に強度が低いために、スパッタリングターゲットへの加工時及び成膜の放電の際に割れるなどの現象が生じる。そのため、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のは困難であることが知られている。そこで、特許文献1では溶射法でC r及びS iの結晶相のスパッタリングターゲット（主としてC r相及びS i相からなる合金ターゲット）を作製している。しかし、溶射法で作製されるスパッタリングターゲットは、C rの割合が少ない組成領域においては十分な強度を有していない。同様に、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も十分な強度を有していない。

[0003] また、特許文献2では溶融法により、微細な共晶組織を有する組成物を作製している。しかし、溶融法で得られる組成物は、共晶組織の割合が少なく、なおかつ、初晶（すなわち、組成物に占める割合が最も高い結晶相）の割合が多い組成領域では、強度が十分ではない。更に、このような組成物は、大型化をする場合に、相間の冷却速度の違いのために、結晶組織の制御が困難であり、組成物全体としての強度のムラが大きくなる。

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

[0004] 近年、膜（薄膜の）抵抗率の温度変化特性を改善（すなわち、抵抗率の温

度依存性の低減)したC r - S i系のスパッタリングターゲットとして、C r - S i系焼結体中に、カーボンやホウ素などの第3元素を添加した焼結体を使用したスパッタリングターゲットが検討されている。しかしながら、このような焼結体は、高密度化が困難である。そのため、第三元素を添加した焼結体をスパッタリングターゲットとして使用すると、大量のパーティクルが発生し、得られる膜製品の歩留まり、すなわち生産性が、低かった。

## 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、クロム(C r)、シリコン(S i)、カーボン(C)を含む高密度なC r - S i - C系焼結体を提供すること、更には高密度なC r - S i - C系焼結体、これ含むスパッタリングターゲット及び該スパッタリングターゲットを使用する膜の製造方法、の少なくともいずれかを提供することである。本発明は、特に、従来のC r - S i系焼結体よりも、パーティクル発生が抑制されるC r - S i - C系焼結体、その製造方法及びこれを含むスパッタリングターゲット及び該スパッタリングターゲットを使用する膜の製造方法、の少なくともいずれかを提供すること、を目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは、C r - S i - C系焼結体及びその製造プロセスについて鋭意検討を行った。その結果、ガスアトマイズ粉末などの急冷合金粉末(溶融金属粉末)を使用することにより、高密度なC r - S i - C系焼結体が得られること、並びに、特定の構造を有するC r - S i - C系焼結体をスパッタ

リングターゲットとして使用した場合に、パーティクルの発生が抑制されることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明は特許請求の範囲の記載の通りであり、また、本発明の要旨及び態様は以下の通りである。

(1) クロム (C r)、シリコン (S i)、カーボン (C) を含む C r－S i－C 系焼結体であり、焼結体の相対密度が 90% 以上かつ、ポア率が 13% 以下であることを特徴とする C r－S i－C 系焼結体。

(2) 組成範囲としてカーボンが 1～20 wt %、シリコンが 20～70 wt %、残部がクロムである (1) に記載の C r－S i－C 系焼結体。

(3) クロムシリサイドと、クロムカーバイド、シリコンカーバイド及びカーボンの群から選ばれる 1 以上と、を含む (1) 又は (2) に記載の C r－S i－C 系焼結体。

(4) C r S i、C r S i<sub>2</sub> 及び C r<sub>3</sub> S i の群から選ばれる 1 以上を主相とする (1) 乃至 (3) のいずれかひとつに記載の C r－S i－C 系焼結体。

(5) 酸素量が 1 wt % 以下である (1) 乃至 (4) のいずれかひとつに記載の C r－S i－C 系焼結体。

[0009] (6) 抗折強度が 100 MPa 以上である (1) 乃至 (5) のいずれかひとつに記載の C r－S i－C 系焼結体。

(7) クロム及びシリコンのガスアトマイズ粉末、並びに、クロム及びシリコンの少なくともいずれかとカーボンとを含むカーボン源と、を混合して合金原料粉末を得る工程、及び、該合金原料粉末を真空雰囲気、圧力 50 MPa 以下、及び、焼成温度 1350℃ 以上 1800℃ 以下で、ホットプレスする焼成工程、を有する (1) 乃至 (6) のいずれかひとつに記載の C r－S i－C 系焼結体の製造方法。

(8) 前記カーボン源は、クロム及びシリコンの少なくともいずれかを含む炭化物である (7) に記載の製造方法。

(9) (1) 乃至 (6) のいずれかひとつに記載の C r－S i－C 系焼結

体からなるスパッタリングターゲット。

(10) (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膜の製造方法。

### 発明の効果

[0010] 本発明により、クロム、シリコン、カーボンを含む高密度なC r - S i - C系焼結体を提供すること、更には高密度なC r - S i - C系焼結体、これを含むスパッタリングターゲット及び該スパッタリングターゲットを使用する膜の製造方法、の少なくともいずれかを提供することができる。好ましくは、本発明のC r - S i - C系焼結体は相対密度が90%以上を有しスパッタリングターゲットとして用いた場合、スパッタリングターゲットとして使用した際にパーティクルが少なく、さらに高い生産性を得ることが可能である。本発明は、特に、従来のC r - S i 系焼結体よりも、パーティクル発生が抑制されるC r - S i - C系焼結体、その製造方法及びこれを含むスパッタリングターゲット及び該スパッタリングターゲットを使用する膜の製造方法、の少なくともいずれかを提供すること、ができる。

### 図面の簡単な説明

[0011] [図1]ポア率測定に供するレーザー顕微鏡観察図

### 発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明について、その実施形態の一例を示し、これを詳細に説明する。

本発明は、クロム(C r)、シリコン(S i)、カーボン(C)を含むC r - S i - C系焼結体であり、焼結体の相対密度が90%以上かつ、ポア率が13%以下であることを特徴とするC r - S i - C系焼結体である。

本発明のC r - S i - C系焼結体(以下、「本発明の焼結体」ともいう。)は、クロム、シリコン及びカーボンを主成分とする焼結体であり、好ましくはクロム、シリコン及びカーボンからなる焼結体である。

本発明の焼結体は、クロムシリサイドと、クロムカーバイド、シリコンカーバイド及びカーボンの群から選ばれる1以上と、を含むことが好ましい。

- [0013] 本発明の焼結体が含むクロムシリサイドとして、クロムのモノシリサイド、ジシリサイド及びトリシリサイドの群から選ばれる1以上、更には $\text{CrSi}$ 、 $\text{CrSi}_2$ 、 $\text{Cr}_3\text{Si}$ 及び $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ の群から選ばれる1以上、また更には $\text{CrSi}$ 、 $\text{Cr}_3\text{Si}$ 及び $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ の群から選ばれる1以上が挙げられる。本発明の焼結体は、2以上のクロムシリサイドを含んでいてもよく、 $\text{CrSi}$ 、 $\text{CrSi}_2$ 、 $\text{Cr}_3\text{Si}$ 及び $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ の群から選ばれる2以上を含むことが好ましく、 $\text{CrSi}$ 、 $\text{Cr}_3\text{Si}$ 及び $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ の群から選ばれる2以上を含むことがより好ましく、 $\text{CrSi}$ 又は $\text{Cr}_3\text{Si}$ と、 $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ と、を含むことが更に好ましい。
- [0014] 本発明の焼結体は、クロムカーバイド ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ )、シリコンカーバイド ( $\text{SiC}$ ) 及びカーボン ( $\text{C}$ ) の少なくともいずれか、更にはシリコンカーバイド及びカーボンの少なくともいずれか、また更にはシリコンカーバイドを含むことが好ましい。
- 本発明の焼結体は、クロムシリサイドと、クロムカーバイド、シリコンカーバイド及びカーボンの群から選ばれる1以上と、からなる焼結体であってもよいが、これらに加えて、シリコン ( $\text{Si}$ ) 及びクロム ( $\text{Cr}$ ) の少なくともいずれか、更にはシリコンを含んでいてもよい。
- [0015] 本発明の焼結体は、クロムシリサイドを主相とすることが好ましく、 $\text{CrSi}$ 、 $\text{CrSi}_2$ 及び $\text{Cr}_3\text{Si}$ の群から選ばれる1以上を主相とすることがより好ましく、 $\text{CrSi}$ を主相とすることが更に好ましい。本発明における主相とは、焼結体の結晶相において最も割合の高い結晶相であり、例えば、焼結体の質量に対する主相の結晶相の質量割合が50wt%超、60wt%以上又は70wt%以上であることが挙げられる。さらに、本発明の焼結体に占めるクロムシリサイドの質量割合 (wt%) は70wt%以上又は75wt%以上であり、80wt%以下又は95wt%以下であることが例示できる。
- [0016] 本発明において、クロムシリサイドなどの焼結体に含まれる結晶相は、その粉末X線回折 (以下、「XRD」ともいう。) パターンから同定すること

ができる。XRDパターンは一般的なXRD装置（例えば、RINT UItima III、リガク社製）により測定することができる。本発明におけるXRD測定条件として、以下の条件が挙げられる。

|        |           |                                                     |
|--------|-----------|-----------------------------------------------------|
| [0017] | 加速電流・電圧   | : 40 mA・40 kV                                       |
|        | 線源        | : CuK $\alpha$ 線 ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) |
|        | 測定モード     | : 連続スキャン                                            |
|        | スキャン条件    | : $2^\circ$ / 分                                     |
|        | 測定範囲      | : $2\theta = 20^\circ$ から $80^\circ$                |
|        | 発散縦制限スリット | : 10 mm                                             |
|        | 発散／入射スリット | : $1/2^\circ$                                       |
|        | 受光スリット    | : 0.3 mm                                            |

得られるXRDパターンとICDDのデータベースを対比することで、焼結体の結晶相を同定すればよい。

[0018] 本発明の焼結体の相対密度は90%以上であることを特徴とし、好ましくは92%以上、更に好ましくは94%以上、特に好ましくは96%以上である。また、相対密度は100%以下又は99%以下であることが挙げられる。90%よりも相対密度が低い焼結体では、膜とするとき（すなわち、該焼結体を用いて成膜するとき）に、焼結体の一部が粗大な粒子として脱離する（すなわち、パーティクルが発生する）。これによって、焼結体に粗大なポア（例えば、最大長さが50  $\mu\text{m}$ 以上であるポア；以下、「粗大孔」ともいう。）が発生する。同時に、パーティクルが膜として付着しながら成膜される（すなわち、パーティクルを取り込んだ膜が成膜される）。パーティクルを取り込んだ膜は物性及び特性が不均一であるため、使用することができない。このように、90%よりも相対密度が低い焼結体は、膜の生産性を低下させる。

[0019] 本発明における「相対密度」（%）は、真密度に対する実測密度の割合であり、（実測密度 [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] / 真密度 [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]） $\times 100$ から求められる値である。

実測密度は、J I S R 1 6 3 4 に準拠して、アルキメデス法により測定される体積に対する乾燥質量から求められるかさ密度である。アルキメデス法に先立ち、前処理は煮沸法であることが好ましく、焼結体を水中で煮沸すればよい。

[0020] 真密度は、以下の式から求められる密度である。

$$d = 1 / \{ (R_1 / M_1) + (R_2 / M_2) + (R_3 / M_3) + (R_4 / M_4) + (R_5 / M_5) + (R_6 / M_6) + (R_7 / M_7) + (R_8 / M_8) + (R_9 / M_9) \}$$

上式において、 $d$  は焼結体の真密度  $[g / cm^3]$  であり、 $M_1$  乃至  $M_8$  及び  $R_1$  乃至  $R_8$  は、それぞれ、焼結体に含まれる  $Si$ 、 $C$ 、 $Cr$ 、 $SiC$ 、 $CrSi$ 、 $CrSi_2$ 、 $Cr_3Si$ 、 $Cr_3C_2$  及び  $Cr_5Si_3$  の各結晶相の真密度  $[g / cm^3]$ 、並びに、焼結体に占める各結晶相の質量割合  $[wt\%]$  である。

[0021] 各結晶相の真密度は、それぞれの結晶相の ICDD (Version 2.1502) に記載の値を用いればよい。真密度として、以下の値が例示できる。

|            |   |                        |
|------------|---|------------------------|
| $Si$       | : | $2.33 g / cm^3 (=M_1)$ |
| $C$        | : | $2.28 g / cm^3 (=M_2)$ |
| $Cr$       | : | $7.20 g / cm^3 (=M_3)$ |
| $SiC$      | : | $3.12 g / cm^3 (=M_4)$ |
| $CrSi$     | : | $5.36 g / cm^3 (=M_5)$ |
| $CrSi_2$   | : | $4.98 g / cm^3 (=M_6)$ |
| $Cr_3C_2$  | : | $6.66 g / cm^3 (=M_7)$ |
| $Cr_5Si_3$ | : | $5.87 g / cm^3 (=M_8)$ |
| $Cr_3Si$   | : | $6.46 g / cm^3 (=M_9)$ |

[0022] なお、各結晶相の ICDD の番号は、 $Si$  が 00-026-1481、 $C$  が 00-026-1080、 $Cr$  が 01-077-759、 $SiC$  が 00-002-105、 $CrSi$  が 03-065-3298、 $CrSi_2$  が 01-0

72-6184、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ が01-071-2287、 $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ が01-072-0347、及び、 $\text{Cr}_3\text{Si}$ が01-070-301であることが挙げられる。

[0023] 各結晶相の質量割合は、前述の条件で測定されるXRDパターンを用いて同定された焼結体の結晶相と、該焼結体を構成する元素（Cr、Si及びC）の比率から求められる、各結晶相の質量割合〔wt%〕である。例えば、焼結体のXRDパターンに含まれる結晶相が $\text{CrSi}$ 、 $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ 及び $\text{SiC}$ であり、なおかつ、組成分析より得られる該焼結体の組成が、CrがXmol%、SiがYmol%及びCがZmol%である場合、以下の式から求められるモル割合〔mol%〕に、各結晶相の真密度を乗じて得られる質量割合〔wt%〕である。

$$\begin{aligned}
 [0024] \quad X &= 1 \times M_{\text{CrSi}} + 5 \times M_{\text{Cr}_5\text{Si}_3} \\
 Y &= 1 \times M_{\text{CrSi}} + 3 \times M_{\text{Cr}_5\text{Si}_3} + 1 \times M_{\text{SiC}} \\
 Z &= 1 \times M_{\text{SiC}}
 \end{aligned}$$

上式において $M_{\text{CrSi}}$ は $\text{CrSi}$ のモル割合〔mol%〕、 $M_{\text{Cr}_5\text{Si}_3}$ は $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ のモル割合〔mol%〕及び、 $M_{\text{SiC}}$ は $\text{SiC}$ のモル割合〔mol%〕である。

[0025] また、3種の結晶相（結晶相A乃至C）を含む本発明の焼結体の真密度は、以下の式から求めることができる。

$$\begin{aligned}
 [0026] \quad d &= (a + b + c) / ((a/Ma) + (b/Mb) + (c/Mc)) \\
 &\text{又は、}
 \end{aligned}$$

$$d = 1 / ((Ra/Ma) + (Rb/Mb) + (Rc/Mc))$$

[0027] 上式において、dは焼結体の真密度〔g/cm<sup>3</sup>〕であり、a、b及びcは、それぞれ、焼結体に含まれる結晶相A、B及びCの質量〔g〕であり、また、Ma、Mb及びMcは、それぞれ、焼結体に含まれる結晶相A、B及びCの真密度〔g/cm<sup>3</sup>〕であり、また、Ra、Rb及びRcは、それぞれ、焼結体に含まれる結晶相A、B及びCの質量割合〔wt%〕である。結晶相A、B及びCは、Si、C、Cr、SiC、 $\text{CrSi}$ 、 $\text{CrSi}_2$ 、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$

及び $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ の群から選ばれる3種であり、好ましくは(1) $\text{CrSi}$ 、 $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ 及び $\text{SiC}$ 、(2) $\text{Cr}_3\text{Si}$ 、 $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ 及び $\text{SiC}$ 、若しくは、(3) $\text{CrSi}_2$ 、 $\text{Si}$ 及び $\text{C}$ であり、より好ましくは $\text{CrSi}$ 、 $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ 及び $\text{SiC}$ である。

[0028] 本発明の焼結体は、ポア率が13%以下であることを特徴とする。ポア率が13%より大きくなると、膜とするとき（すなわち、該焼結体を使用して膜を製造するとき）に、膜の生産性が急激に低下する。安定的に、高い生産性を得るためには、ポア率は8%以下が好ましく、6%以下がより好ましく、4%以下が特に好ましい。本発明の焼結体は、気孔を含んでいてもよいが、ポアを含まないこと（すなわちポア率が0%）が好ましく、本発明の焼結体のポア率は0%以上、0%超、0.5%以上又は1%以上であることが例示できる。

[0029] 本発明において「ポア率」とは、焼結体の表面の観察図から求められる気孔の割合であり、表面粗さ $R_a \leq 0.02 \mu\text{m}$ である焼結体の表面の観察図を画像解析することにより測定される気孔の割合である。ポア率は、スパッタリング前後のいずれの状値の焼結体の表面の観察図から求めることができるが、スパッタリング前後のいずれの状値の焼結体の表面の観察図から求めることが好ましい。該観察図において、ポアの形状は任意であり、例えば、略球状、略多面体状又は不定形状であることが挙げられる。該観察図は、一般的なレーザー顕微鏡（例えば、 $VX-250$ 、キーエンス社製）を使用したレーザー顕微鏡観察により得られる観察図であればよい。レーザー顕微鏡観察の観察条件として、以下の条件が挙げられる。

[0030]           観察倍率    : 200倍  
                  観察視野   : 5視野以上、好ましくは5～8視野、  
                                  より好ましくは5視野

[0031] 図1に、レーザー顕微鏡観察により得られる観察図の1視野を示す。図1で示すように観察図(100)において、気孔は黒色領域(10)として確認され、焼結体は白色領域(11)として確認される。各視野のポア率(%)

）は、各観察図における黒色領域及び白色領域の合計面積に対する黒色領域の割合（％）求めればよい。観察した各視野のポア率の平均値を持って、本発明のポア率とすればよい。画像解析は、汎用の画像解析ソフト（例えば、Image-Pro、Media Cybernetics社製）により、得られた観察図を解析すればよい。画像解析条件として以下の条件が挙げられる。なお、コントラスト比は0～100のいずれかをとり値である。

[0032]           測定視野                    :   5視野以上、好ましくは5～8視野、  
                                                  より好ましくは5視野

                  コントラスト比       :   100

[0033]   本発明の焼結体は、シリコン（Si）量が、20～70wt％の範囲であることが好ましく、より好ましくは25～65wt％、より好ましくは30～60wt％、さらに好ましくは35～55wt％である。シリコン量が20wt％よりも低いときは焼結体全体の半導体相（すなわち、SiC相及びSi相）の量が少なくなりやすく、抵抗率の温度変化が大きくなりやすい。また、シリコン量が70wt％よりも高いとき、更には50wt％よりも高いときは半導体相の量が多くなり、得られる膜の抵抗率の温度変化が大きくなりやすい。本発明の焼結体の好ましいシリコン量として、20wt％以上、25wt％以上又は30wt％以上であり、また、70wt％以下、65wt％以下、50wt％以下、45wt％以下又は40wt％以下であることが挙げられる。

[0034]   本発明の焼結体におけるシリコン量は、質量測定により得られる本発明の焼結体の質量に対する、シリコンの質量割合（wt％）である。本発明の焼結体に含まれるシリコンは、本技術分野で使用される一般的な方法で測定することができ、例えば、ICP分析により測定することが挙げられる。

[0035]   本発明の焼結体は、カーボン（C）量が1～20wt％の範囲であることが好ましく、より好ましくは1～15wt％、さらに好ましくは1～10wt％、更に好ましくは5～10wt％である。カーボン量が1wt％よりも低いときは膜の抵抗率の温度変化特性が改善されない（すなわち、温度依存

性が小さくなりにくい)。一方、カーボン量が20wt%よりも多いと焼結体中で絶縁性に近い高抵抗率を示すSiC相が多量になりやすく、該SiC相がDC放電をする場合にパーティクルを発生させる原因となりやすい。本発明の焼結体の好ましいカーボン量として、1wt%以上、3wt%以上又は4wt%以上であり、また、20wt%以下、15wt%以下、10wt%以下又は9wt%以下であることが挙げられる。

[0036] 本発明の焼結体における炭素の含有量は、焼結体の質量に対する、炭素の質量割合(wt%)である。炭素は本技術分野で使用される一般的な方法で測定することができ、例えば、一般的な炭素・硫黄分析装置(例えば、LECO-C844炭素・硫黄分析装置)を使用した燃焼-赤外線吸収法により炭素を測定することが例示できる。

[0037] 本発明の焼結体は、シリコン及びカーボンの残部がクロムであればよく、本発明の焼結体のクロムの含有量として、10wt%超79wt%未満、更には15~75wt%、また更には35~70wt%であることが例示できる。また、本発明の焼結体の好ましい組成範囲としてカーボンが1~20wt%、シリコンが20~70wt%、残部がクロムであること、が挙げられる。

[0038] 本発明の焼結体が含む金属元素(半金属元素を含む。本明細書において、以下同じ。)は、クロム及びシリコンであることが好ましい。しかしながら、本発明の焼結体はクロム(Cr)、シリコン(Si)、炭素(C)以外に、鉄(Fe)、アルミニウム(Al)等の金属不純物を含んでいてもよい。鉄やアルミニウムなどの金属元素は不可避不純物として含まれる。すなわち、本発明の焼結体は、不可避不純物を含んでいてもよく、不可避不純物として金属不純物(クロム及びシリコン以外の金属元素)、更には不可避不純物としての鉄及びアルミニウムを含んでよい。これら金属不純物(クロム及びシリコン以外の金属元素)を総量として1wt%以下含んでいてもよく、好ましくは0.5wt%以下、さらに好ましくは0.3wt%以下含んでいてもよい。本発明の焼結体は金属不純物を含まないことが好ましく、クロム及

びシリコン以外の金属元素を総量 0 w t % 以上、0 w t % 超又は 0. 1 w t % 以上であることが例示できる。

[0039] さらに、本発明の焼結体は、これをスパッタリングターゲットとして使用する場合の特性を低下させない程度であれば酸素を含んでいてもよい。本発明の焼結体の酸素 (O) 量は、少ないことが好ましく、例えば、1 w t % 以下であること、が好ましい。酸素量が 1 w t % よりも多くなると、絶縁性の酸化物由来のパーティクルが成膜中に多く発生しやすくなる。さらに好ましくは、本発明の焼結体の酸素量は、0. 5 w t % 以下、特に好ましくは 0. 1 w t % 以下である。本発明の焼結体は、酸素を含まないこと（すなわち、酸素量が 0 w t % であること）が好ましいが、0 w t % 超又は 0. 0 1 w t % 以上であることが例示できる。

[0040] 本発明の焼結体における酸素量は、焼結体の質量に対する、酸素の質量割合 (w t %) である。本発明の焼結体に含まれる酸素は本技術分野で使用される一般的な方法で測定することができる。例えば、酸素の含有量は不活性ガス融解－赤外線吸収法による分析により測定できる。不活性ガス融解－赤外線吸収法には、一般的な酸素・窒素分析装置（例えば、LECO－ON 7 3 6 酸素・窒素分析装置）を使用すればよい。

[0041] 本発明の焼結体は、目的に応じた任意の形状を有していればよく、例えば、円板状、円柱状、板状、直方体状、立方体状、多面体状及び略多面体状の群から選ばれる 1 以上、が挙げられる。

[0042] 本発明の焼結体は、抗折強度が 1 0 0 M P a 以上であることが好ましく、特に好ましくは 1 5 0 M P a 以上である。抗折強度がこの範囲にあることにより、本発明の焼結体を、3 0 0 m m を超える大型サイズの焼結体として作製した場合であっても、加工で割れるリスクなど、加工時の欠陥発生を低減することが可能であり、更にスパッタリングターゲットとして使用したときの割れ等の欠陥の発生も抑制しやすくなる。本発明の焼結体の抗折強度は、3 0 0 M P a 以下、2 5 0 M P a 又は 2 0 0 M P a 以下であることが例示できる。

本発明における抗折強度は、JIS R 1601に準拠する方法により測定すればよい。

[0043] 本発明の焼結体の好ましい実施形態として、ポア率が13%以下であり、クロムシリサイドと、クロムカーバイド、シリコンカーバイド及びカーボンの群から選ばれる1以上と、を含むことを特徴とする焼結体、が挙げられ、該ポア率は11%以下、10%以下又は6%以下であり、かつ、0%以上、0%超又は0.3%以上であることが好ましい。さらに、該クロムシリサイドは、 $\text{CrSi}$ 、 $\text{CrSi}_2$ 、 $\text{Cr}_3\text{Si}$ 及び $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ の群から選ばれる2以上を含むことが好ましく、 $\text{CrSi}$ 、 $\text{CrSi}_2$ 及び $\text{Cr}_3\text{Si}$ の群から選ばれる1以上を含むことがより好ましく、 $\text{CrSi}$ 及び $\text{Cr}_3\text{Si}$ と、 $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ であることがより好ましい。また該焼結体は、 $\text{CrSi}$ 及び $\text{Cr}_3\text{Si}$ と、シリコンカーバイドを含むことがより好ましい。また更に、該焼結体は相対密度が90%以上であること、更には93%以上100%以下であることが好ましい。また更に、該焼結体は抗折強度が150MPa以上250MPa以下であることが好ましく、180MPa以上220MPa以下であることがより好ましい。

[0044] 本発明の焼結体の製造方法は、クロム、シリコン、カーボンを用い粉末混合する(1)合金原料粉末調製工程、得られた合金原料粉末をホットプレス炉等の加圧焼成炉を用い圧力50MPa以下、焼成温度1200℃～1800℃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。

[0045] 以下、本発明の焼結体の製造方法について、工程毎に説明する。

[0046] (1)合金原料調製工程

合金原料調製工程に供する原料(以下、「出発原料」ともいう。)は、クロム、シリコン及びカーボンである。

クロムは、高純度クロムであることが好ましく、例えば、3N(純度99.9%以上)、更には4N(純度99.99%以上)のクロムであることが挙げられる。

シリコンは、高純度シリコンであることが好ましく、例えば、それぞれ、

3 N（純度 99.9%以上）、更には 4 N（純度 99.99%以上）、また更には 5 N（純度 99.999%以上）のシリコンであることが挙げられる。

カーボン（カーボン源）は、炭素（C）及びその化合物であればよく、クロム及びケイ素の少なくともいずれかの炭化物であることが好ましく、クロムカーバイド（ $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ）、炭化ケイ素（SiC）及び炭素（C）の群から選ばれる 1 以上、更にはクロムカーバイド及びシリコンカーバイドの少なくともいずれか、が挙げられる。クロムカーバイド及びシリコンカーバイドは、それぞれ、クロム及びケイ素の出発原料としても、みなすことができる。

[0047] 出発原料は、例えば、クロム（Cr）、シリコン（Si）、クロムカーバイド（ $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ）、炭化ケイ素（SiC）、炭素（C）を用いることができる。

さらに、出発原料は、クロム及びシリコンに加え、又は、クロム及びシリコンに代わり、クロム及びシリコンの合金を含んでもよく、クロム及びシリコンの溶融金属粉末を含んでいることが好ましい。

[0048] 本発明において「溶融金属粉末」とは、溶融させた金属が冷却した状態の粉末、更には溶融した金属が急速冷却した状態の粉末であり、微細組織を有する粉末である。溶融金属粉末として、例えば、急冷薄帯、アーク溶解、ガスアトマイズ、水アトマイズ、遠心アトマイズ及び真空アトマイズの群から選ばれる 1 以上により得られる粉末、更には急冷薄帯、アーク溶解及びガスアトマイズの群から選ばれる 1 以上により得られる粉末、また更にはガスアトマイズにより得られる粉末、が挙げられる。溶融金属粉末は、粉碎工程を必須とすることなく得られる粉末、更には粉碎工程を経ることなく得られる粉末であるため、粉碎工程を経て得られる粉末と比べ、不純物量がより少なくなりやすい。

[0049] 出発原料は、ガスアトマイズにより得られる粉末（以下、「ガスアトマイズ粉末」ともいう。）を含むことが好ましく、クロム及びシリコンのガスアトマイズ粉末を含むことが特に好ましい。ガスアトマイズ法により作製され

た粒子は数十 $\mu\text{m}$ 程度の球状となり、球状内に微細な結晶相を有する。ガスアトマイズ粉末は、表面積が小さくかつ微細な粒子からなる粉末であることから、焼成後の焼結体を低酸素かつ高強度にすること、すなわち酸素量が少ないこと、及び、強度の高い焼結体を得られる合金原料粉末として供すること、ができる。

[0050] ガスアトマイズ粉末として、例えば、平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の粉末であり、また、球状及び略球状の少なくともいずれかの形状を有する粉末であること、また、クロムシリサイドの多結晶粒子から構成される粉末、更には、互いに結晶相の異なるクロムシリサイドの多結晶を含む粒子から構成される粉末、であることが例示できる。

[0051] ガスアトマイズ粉末は、少なくとも $\text{CrSi}_2$ を結晶相に含むことが好ましく、 $\text{Si}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{CrSi}$ 、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 及び $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ の群から選ばれる1以上と、 $\text{CrSi}_2$ とを結晶相に含むことがより好ましく、 $\text{Si}$ 及び $\text{CrSi}$ の少なくともいずれかと、 $\text{CrSi}_2$ とを結晶相に含むことが更に好ましい。

[0052] ガスマトマイズ法の条件は任意であるが、例えば、クロム及びシリコンを溶解させる処理温度を、熔融温度 $+50\sim 300^\circ\text{C}$ とすることが好ましく、熔融温度 $+100\sim 250^\circ\text{C}$ とすることがさらに好ましい。これにより、熔融金属、すなわち液体状態の金属、が得られる。

[0053] ここで、「熔融温度」とは、クロムやシリコンの原料粉末やフレークなどの前駆物質が熔融する温度であり、物質固有の値である。熔融温度として、 $1300^\circ\text{C}\sim 1500^\circ\text{C}$ が例示できる。そのため、処理温度は $1350^\circ\text{C}$ 以上 $1800^\circ\text{C}$ 以下が例示でき、 $1350^\circ\text{C}$ 以上、 $1370^\circ\text{C}$ 以上又は $1390^\circ\text{C}$ 以上であり、また、 $1800^\circ\text{C}$ 以下、 $1700^\circ\text{C}$ 以下、 $1550^\circ\text{C}$ 以下又は $1470^\circ\text{C}$ 以下であることが挙げられる。熔融温度と処理温度との差が小さい場合（例えば、差が $50^\circ\text{C}$ 未満の場合）、2相の結晶相の融点が高い方が先に析出するなど、得られる粉末を構成する合金粒子の微細化が困難である。一方、熔融温度と処理温度との差が大きい場合はアトマイズ後に粒子同士が焼結し、該粒子がガスアトマイズ装置の壁面に固着するため粉末の回

収率が悪くなる（歩留まりが悪くなる）。

[0054] ガスアトマイズ法には、出発原料として供するクロム及びシリコンのガスアトマイズ粉末が得られる前駆物質を供すればよい。該前駆物質は、クロム及びシリコン並びにその化合物の少なくともいずれかであればよく、クロム及びシリコンの粉末、フレーク又はバルクであればよく、クロム及びシリコンのフレークであることが好ましい。

[0055] クロムの前駆物質は、高純度クロムのフレークであることが好ましく、例えば、3 N（純度99.9%以上）、更には4 N（純度99.99%以上）のクロムのフレークであることが挙げられる。

シリコンの前駆物質は、高純度シリコンのフレークであることが好ましく、例えば、それぞれ、3 N（純度99.9%以上）、更には4 N（純度99.99%以上）、また更には5 N（純度99.999%以上）のシリコンのフレークであることが挙げられる。

[0056] ガスアトマイズ法においては、ガス流を通過させるように、得られた熔融金属を該ガス流に滴下することで、ガスアトマイズ粉末が得られる。

該ガス流は、不活性ガスであればよく、例えば、アルゴン（Ar）、窒素（N<sub>2</sub>）及びヘリウム（He）の群から選ばれる1以上、更にはアルゴンが挙げられる。

ガス流の圧力（以下、「ガス圧」ともいう。）は、1 MPa以上、4 MPa以上又は6 MPa以上であり、また、10 MPa以下更には9 MPa以下であればよい。

[0057] ガスアトマイズ法は、ルツボ式及び電極式の少なくともいずれかの方式であればよく、ルツボ式であることが好ましい。ルツボ式によるガスアトマイズ法で使用するルツボは、例えば、カーボン、アルミナ、マグネシア、窒化ケイ素、ジルコニア及び窒化ホウ素の群から選ばれる1以上からなるルツボ、若しくは、カーボン、アルミナ、マグネシア及びジルコニアの群から選ばれる1以上からなる本体に、窒化ホウ素及び炭化ケイ素の少なくともいずれかをコーティングしたルツボ、であることが好ましい。

- [0058] ガスアトマイズ後の粉末（ガスアトマイズ粉末）は真空雰囲気中、又は窒素、アルゴン等の不活性雰囲気中で管理（保管）することが好ましく、次いで行われる焼成工程に供する前に酸化雰囲気暴露しないことが好ましい。大気下に粉末を置いておくなど、酸化雰囲気暴露するとアトマイズ粉末の表面より酸化が起き、該粉末の酸素量が多くなる。
- [0059] なお、溶融金属粉末の使用に代わり、粉末混合法によりクロム及びシリコンを混合して得られる混合粉末を焼結体の出発原料として使用することが従来から知られている。例えば、微粉末混合（微細な粉末の物理混合）においても高強度な焼結体は作製可能である。しかしながら、当該方法で得られる粉末を焼成して得られる焼結体は酸素量が多くなる。反対に、粗粒の混合（粗粒を含む粉末の物理混合）により、得られる焼結体の低酸素化は可能であるが、その強度が低くなる。他の原料（溶融金属粉末）の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挙げられる。
- [0060] 出発原料の酸素量は少ないことが好ましい。出発原料中の酸素量が多いと本発明の焼結体を使用するスパッタリングターゲット中の酸素量が多くなる。このような多大な酸素量はパーティクルの発生の原因となりやすい。出発原料は、それぞれ、酸素量が0.5 wt %以下、更には0.1 wt %以下であることが好ましく、また、0 wt %以上、0 wt %超又は0.01 wt %以上であることが例示できる。
- [0061] 合金原料調製工程に供する、特に好ましい出発原料として、クロム及びシリコンのガスアトマイズ粉末、並びに、クロム及びシリコンの炭化物、更にはクロム及びシリコンのガスアトマイズ粉末、並びに、クロムカーバイドが挙げられる。
- [0062] 出発原料の形状は任意であるが、粉末であることが挙げられる。
- 粉末（出発原料）の混合方法としては、出発原料が均一に混合される方法であればよく、また、V型混合、ミキサーなどあらゆる混合機を使用することが可能である。混合方法は、乾式混合及び湿式混合の少なくともいずれかであればよく、乾式混合であることが好ましく、V型混合機を使用した乾式

混合であることがより好ましい。これにより合金原料粉末が得られる。

[0063] 混合雰囲気は、出発原料が酸化されにくい雰囲気であることが好ましく、真空雰囲気及び不活性雰囲気の少なくともいずれか、更には窒素雰囲気及びアルゴン雰囲気の少なくともいずれか、更にはアルゴン雰囲気、が挙げられる。

[0064] 混合機の回転速度や攪拌速度など、混合速度は10rpm以上200rpm以下、更には50rpm以上100rpm以下であることが挙げられる。また、混合時間は、30分以上5時間以下、更には45分以上3時間以下であることが挙げられる。

[0065] 合金原料調製工程により得られる原料（合金原料粉末）の純度は99%以上が好ましく、より好ましくは99.9%以上である。原料合金粉末に不純物が多く含まれる（すなわち純度が低くなる）と、該不純物が焼成工程における異常粒成長の原因となりやすい。また、該異常成長粒は、成膜時にパーティクルの発生源となりやすい。

[0066] 好ましい合金原料調製工程として、クロム及びシリコンの溶融金属粉末（クロムシリコンの溶融合金粉末）、並びに、カーボン源を含む出発原料を、真空雰囲気及び不活性雰囲気の少なくともいずれか混合し、合金原料粉末を得る工程、が挙げられる。該溶融金属粉末はクロム及びシリコンのガスアトマイズ粉末であること、が好ましい。該カーボン源がクロム及びシリコンの少なくともいずれかを含む炭化物を含むことが好ましく、クロムカーバイド（ $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ）及び炭化ケイ素（ $\text{SiC}$ ）の少なくともいずれかであることがより好ましく、クロムカーバイドであることが更に好ましい。

[0067] （2）焼成工程

焼成工程では、得られた合金原料粉末をホットプレス炉等の加圧焼成炉を用い圧力50MPa以下、焼成温度1200℃～1800℃で焼成する。焼成には、ホットプレス炉等の加圧焼成炉を使用すること好ましい。シリコンの拡散係数が低いことから無加圧炉では、得られる焼結体を高密度化するのが困難である。

焼成工程では、加圧焼成により合金原料粉末を焼成する。該工程における加圧焼成として、ホットプレス及び熱間静水圧プレスの少なくともいずれか、好ましくはホットプレス、が挙げられる。

[0068] 焼成時のホットプレス圧力（以下、単に「圧力」もという。）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（プレスダイ）の準備が困難である（汎用の型を使用しにくい）。汎用の型としてカーボン製の型が例示できる。

大型の焼結体を作製するにあたり、ホットプレス圧力は好ましくは5～45MPa、さらに好ましくは10～40MPa、特に好ましくは15～40MPaである。本工程において、好ましいホットプレス圧力は、5MPa以上、10MPa以上又は15MPa以上であり、かつ、50MPa以下、45MPa以下又は40MPa以下であることが挙げられる。

[0069] 焼成温度は、1350℃～1800℃とする。1350℃未満では、得られる焼結体の密度が十分に上がらない。一方、焼成温度が1800℃を超えると、焼成中での材料（焼結体）の溶解する可能性がある。特に好ましい焼成温度として1300℃以上、1325℃以上又は1350℃以上であり、かつ、1800℃以下、1600℃以下又は1400℃以下、が挙げられる。

[0070] 昇温速度及び降温速度は特に限定されず、焼成炉の容積、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。昇温速度として、例えば、100℃/時間以上又は150℃/時間以上であり、また、300℃/時間以下又は250時間以下であることが挙げられる。

[0071] 焼成時の保持時間は1～5時間とすること、更には1.5時間以上3.5時間以下とすることが例示できる。1時間以上とすることで焼成炉内及びホットプレスの型（プレスダイ）の中の温度ムラが抑制され、均一な組織を有する焼結体を得られやすくなる。保持時間が5時間以下であることで工業的な生産性での焼結が可能となる。

焼成雰囲気は、真空雰囲気、真空減圧雰囲気、またはアルゴン等の不活性

雰囲気が好き、アルゴン雰囲気又は真空雰囲気がより好ましく、真空雰囲気が更に好ましい。真空雰囲気で焼成することにより、原料合金粉末と同等な組成を有する焼結体を得られやすくなる。なお、本発明において、真空雰囲気と真空減圧雰囲気とは互換的に使用している。

[0072] 特に好ましい焼成工程として、合金原料粉末を、真空雰囲気で、圧力50 MPa以下、及び、焼成温度1350℃以上1800℃以下で、加圧焼成する工程、が挙げられる。該加圧焼成はホットプレス処理であることが好ましく、また、該合金原料粉末はクロム及びシリコンの溶融金属粉末を含むことが好ましく、クロム及びシリコンの溶融金属粉末と、クロム及びシリコンの少なくともいずれかの炭化物とを含む粉末組成物であることがより好ましい。

[0073] 本発明の焼結体の特に好ましい製造方法として、クロム及びシリコンのガスアトマイズ粉末、並びに、クロム及びシリコンの少なくともいずれかとカーボンとを含むカーボン源と、を混合して合金原料粉末を得る工程、及び、該合金原料粉末を真空雰囲気で、圧力50 MPa以下、及び、焼成温度1350℃以上1800℃以下で、ホットプレスする焼成工程、を有する製造方法が挙げられる。該カーボン源は、クロム及びシリコンの少なくともいずれかを含む炭化物であることが好ましく、クロムカーバイドであることがより好ましい。

[0074] 本発明の焼結体は、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できる。これにより、目的に応じた任意の形状とすればよい。

[0075] 本発明の焼結体は、構造材料、電極材料や半導体材料などの公知のシリサイドの用途に使用することができ、特にスパッタリングターゲット（以下、単に「ターゲット」ともいう。）として使用することが好ましい。

本発明の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。

[0076] スパッタリングターゲットの製造方法は任意であり、本発明の焼結体をそのままスパッタリングターゲットしてもよい。また、必要に応じて、無酸素

銅やチタン等からなるバックリングプレート、及び、バックリングチューブにインジウム半田等を用い、本発明の焼結体とバックリングプレートを接合（ボンディング）することにより、本発明の焼結体をスパッタリングターゲットとすることができる。

[0077] 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膜（薄膜）を製造することもできる。すなわち、本発明の焼結体は、本発明の焼結体、バックリングプレート及びバックリングチューブを備えたスパッタリングターゲット、とすることができ、また、該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、膜の製造方法、に使用することができる。

[0078] スパッタリングの条件は任意であるが、例えば、以下の条件が挙げられる。

[0079]                   成膜電力    : 100W以上800W以下、  
                                          好ましくは150W以上300W以下  
                  ガス圧        : 0.2Pa以上1.0Pa以下、  
                                          好ましくは0.3Pa以上0.7Pa以下  
                  ガス雰囲気 : 不活性雰囲気、好ましくはアルゴン雰囲気  
                  成膜時間    : 0.5時間以上3時間以下、  
                                          好ましくは0.5時間以上1.5時間以下

[0080] 抵抗率の温度依存性を低減するため、スパッタリング後の膜は熱処理（アニール処理）をすることが好ましい。アニール処理の条件として以下の条件が挙げられる。

[0081]           アニール雰囲気   : 真空雰囲気  
                  アニール時間     : 1時間  
                  アニール温度     : 200℃～600℃の任意の温度

[0082] 本発明の焼結体を使用して得られる膜（以下、「本発明の膜」ともいう。）は、任意の厚さを有していればよく、例えば、膜厚が5nm以上又は10nm以上であり、また、1μm以下又は500nm以下であることが挙げら

れる。

[0083] 本発明の膜は、Si-Cr-C系の膜であり、クロムシリサイドと、クロムカーバイド、シリコンカーバイド及びカーボンの群から選ばれる1以上の非晶質膜であり、好ましくは、クロムシリサイドと、シリコンカーバイド又はカーボンの非晶質膜である。

[0084] 本発明の膜は基材上に存在する膜、すなわち基材上に形成された状態の膜であり、特にスパッタ膜である。従って、本発明の膜は自立した膜とは異なり、本発明の膜と基材とが積層した積層体とみなすこともできる。該基材は、目的に応じた任意の材質からなる基材であればよく、金属、半金属、セラミックス、ガラス及び高分子の群から選ばれる1以上からなる基材、更には金属、半金属及びガラスの群から選ばれる1以上からなる基材、また更にはガラスからなる基材、が挙げられる。

[0085] 本発明の膜は、膜の温度が1℃変化したときの抵抗率の変化割合、いわゆる抵抗温度係数(Temperature Coefficient of Resistance; 以下、「TCR」ともいう。)が小さいことが好ましく、測定温度40℃～150℃におけるTCRの最大値(以下、「最大TCR」ともいう。)が100ppm/℃以下又は98ppm/℃以下であることが好ましい。

[0086] また、測定温度40℃～150℃におけるTCRの最小値(以下、「最小TCR」ともいう。)が-25ppm/℃以上又は0ppm/℃以上であることが挙げられる。

[0087] 本発明において、TCRは、一般的な抵抗率測定装置(例えば、8403型AC/DCホール測定システム、東陽テクニカ社製)を用いて測定される膜の抵抗率の値を使用し、以下の式から求めることができる。

$$[0088] \quad TCR = (R - R_{30}) / \{R_{30} \times (T - 30)\} \times 10^6$$

上式において、TCRは抵抗温度係数[ppm/℃]、Rは測定温度における抵抗率[Ω・cm]、R<sub>30</sub>は30℃における抵抗率[Ω・cm]、及び、Tは測定温度[℃]である。

本発明の膜は、測定温度40℃～150℃におけるTCRの平均値（以下、「平均TCR」ともいう。）が100ppm/℃以下、50ppm/℃以下又は15ppm/℃以下であることが好ましい。平均TCRは0ppm/℃以上、1ppm/℃以上又は10ppm/℃以上であることが挙げられる。

[0089] 平均TCRは、測定温度40℃～150℃において、10℃間隔で測定されるTCRの絶対値の平均であり、以下の式から求めることができる。

$$\text{平均TCR} = (\text{TCR}_{40} + \text{TCR}_{50} + \dots + \text{TCR}_{150}) / 12$$

[0090] 上式において、 $\text{TCR}_{40}$ は測定温度40℃におけるTCRの絶対値[ppm/℃]、 $\text{TCR}_{50}$ は測定温度50℃におけるTCRの絶対値[ppm/℃]等、10℃間隔で測定される各測定温度におけるTCRの絶対値[ppm/℃]である。

[0091] 本発明の膜は、30℃～150℃の温度範囲を10℃間隔で測定されるTCRのプロット13点から得られる一次近似式（直線近似）の直線の傾き（以下、「TCR傾き」ともいう。）が $\pm 0.7 \text{ ppm}/\text{C}^2$ であることが好ましく、 $\pm 0.5 \text{ ppm}/\text{C}^2$ 、 $\pm 0.3 \text{ ppm}/\text{C}^2$ 、 $\pm 0.2 \text{ ppm}/\text{C}^2$ 、 $\pm 0.1 \text{ ppm}/\text{C}^2$ 又は0（ゼロ）ppm/℃<sup>2</sup>であることが好ましい。TCR傾きがこの範囲であることで、車載センサーなどの温度変化の大きな環境で使用されるセンサー用途における検出感度が安定する。

### 実施例

[0092] 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のように行った。

[0093] （1）焼結体の結晶相

焼結体の結晶相は、上述した条件で、XRDパターンを測定及び同定した。

[0094] （2）焼結体の相対密度

焼結体の相対密度は、真密度に対する実測密度の割合（％）として求めた。

。まず、J I S R 1 6 3 4 に準拠して、アルキメデス法により測定される体積に対する乾燥質量により持てられるかさ密度を測定し、これを実測密度とした。

[0095] 真密度は以下の式から求めた。

$$d = 1 / \{ (R_1 / M_1) + (R_2 / M_2) + (R_3 / M_3) + (R_4 / M_4) + (R_5 / M_5) + (R_6 / M_6) + (R_7 / M_7) + (R_8 / M_8) + (R_9 / M_9) \}$$

[0096] 上式において、 $d$  は焼結体の真密度  $[g / cm^3]$  であり、 $M_1$  乃至  $M_9$ 、及び、 $R_1$  乃至  $R_9$  は、それぞれ、焼結体に含まれる  $Si$ 、 $C$ 、 $Cr$ 、 $SiC$ 、 $CrSi$ 、 $CrSi_2$ 、 $Cr_3Si$ 、 $Cr_3C_2$  及び  $Cr_5Si_3$  の真密度  $[g / cm^3]$  並びに質量割合  $[wt\%]$  である。

[0097] 焼結体に含まれる結晶相は上述の条件で測定された XRD パターンを同定し、また、焼結体の組成は ICP 分析により行った。測定された元素を、得られた結晶相とから、各結晶相の質量割合を求めた。

[0098] また、三相からなる焼結体の場合における焼結体の真密度は、結晶相 A の質量  $a [g]$ 、結晶相 B の質量  $b [g]$ 、結晶相 C の質量  $c [g]$  と、それぞれの真密度  $M_a [g / cm^3]$ 、 $M_b [g / cm^3]$ 、 $M_c [g / cm^3]$  を用いて、下式より算出した。

$$d = (a + b + c) / ((a / M_a) + (b / M_b) + (c / M_c))$$

[0099] (3) 焼結体のポア率

鏡面研磨し、レーザー顕微鏡で観察し、得られた焼結体組織画像から画像解析により測定した。鏡面研磨は、DP-懸濁液  $1 \mu m$  (丸本ストリアル社製) を用いて、表面粗さ  $R_a \leq 2 \mu m$  となるように行った。少なくとも任意の 5 視野を観察し、画像解析よりポアの面積を算出し、ポア率を 5 回 (すなわち、各視野に対して 1 回ずつ) 測定し、各視野のポア率の測定結果の平均値をポア率とした。

[0100] 測定視野 (観察倍率) : 200 倍

各視野のポア率 (%) = (画像解析で算出したポアの面積 / 測定面

積) × 100

[0101] (4) 粗大孔の数

焼結体の任意の場所から直径10.16cmの焼結体を切り出し、インボンドリングを行い、スパッタリングターゲットとした。下記条件により、スパッタリング試験を行い、スパッタリング後のターゲットの最大長さが50μm以上の穴の数をレーザー顕微鏡により数え、粗大孔とした。

[0102] (5) 酸素量

焼結体の表面を1mm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(縦3mm×横20mm×厚み4mmの角型形状)中の酸素の含有量を溶融-赤外線吸収法により測定した。

[0103] 測定手法 : インパルス炉溶融-赤外線吸収法

装置 : LECO ON736 酸素・窒素分析装置

[0104] (6) 抗折強度

焼結体の抗折強度は、JIS R 1601に準拠する方法により測定した。

試験方法 : 3点曲げ試験

支点間距離 : 30mm

試料サイズ : 3×4×40mm

ヘッド速度 : 0.5mm/分。

[0105] (実施例1)

前駆物質としてCrフレーク(4N):33wt%、及び、Siフレーク(5N):67wt%を使用した。カーボンルツボ内で処理温度を1650℃としてCrフレーク及びSiフレークを溶融してクロム及びシリコンの溶融金属を得た。その後、ガス圧7MPaのアルゴンガス流を通過させるように該溶融金属を滴下するガスアトマイズ法により粉末(ガスアトマイズ粉末)を作製し、これをクロム及びシリコンの出発原料とした。当該ガスアトマイズ粉は、CrSi<sub>2</sub>とSiとからなる結晶相を有していた。その後、ガスアトマイズ粉末が62wt%、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>粉末が38wt%となるように、ガス

アトマイズ粉末と $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 粉末（製品名：Chromium Carbide、PPM社製）をアルゴン雰囲気下でV型混合機を使用して60rpmで1時間乾式混合により混合し、Crが55wt%、Siが39wt%、Cが6wt%である合金原料粉末とした。

[0106] 次に、この合金原料粉末をカーボン製の型（プレスダイ：直径15.2cm）に入れ、ホットプレス法によりで焼成し、本実施例の焼結体を得た。焼成条件を以下に示す。

[0107]                      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（真空雰囲気）  
                              焼成雰囲気：真空減圧雰囲気（真空雰囲気）  
                              焼成温度    ：1350℃  
                              圧力           ：40MPa  
                              焼成時間    ：3時間

[0108] これにより、焼結体サイズが直径15.2cm×厚さ7mmである、マイクロクラックのない円板状の焼結体を得られた。

[0109] XRD測定の結果より、本実施例の焼結体はCrSi、 $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ 及びSiCからなるCr-Si-C系焼結体であることが確認できた。当該XRDの測定結果より、本実施例の焼結体の相対密度は、結晶相A：CrSi（真密度5.36[g/cm<sup>3</sup>]）が52wt%、結晶相B： $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ （真密度5.87[g/cm<sup>3</sup>]）が27wt%、及び、結晶相C：SiC（真密度3.21[g/cm<sup>3</sup>]）が21wt%として算出した真密度、を用いて算出した。

[0110] （実施例2～7）

焼成条件を表1に示す条件に変更したこと以外は、実施例1と同様の方法で焼結体（Cr-Si-C系焼結体）を作製した。得られた焼結体は、いずれもCrSi、 $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ 及びSiCからなるCr-Si-C系焼結体であった。

[0111] （実施例8）

前駆物質として、Crフレーク（4N）：59wt%、及び、Siフレーク（5N）：41wt%を使用した。カーボンルツボ内で、処理温度を1650℃としてこれらを溶解して熔融金属を得た。ガス圧7MPaのアルゴンガス流を通過させるように該熔融金属を滴下することでガスアトマイズ法によりガスアトマイズ粉末を作製した。当該ガスアトマイズ粉は、CrSi<sub>2</sub>とCrSiとからなる結晶相を有していた。その後、上記ガスアトマイズ粉が62wt%、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>粉末が36wt%となるようにCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>粉末とガスアトマイズ粉末を混合したこと以外は実施例1と同様な方法で混合し、Crが69wt%、Siが26wt%、及び、Cが5wt%である本実施例の合金原料粉末とした。

[0112] 当該合金原料粉末を使用したこと以外は実施例1と同様な方法で焼成し、Cr-Si-C系焼結体を得、これを本実施例の焼結体とした。XRD測定の結果より、焼結体の相対密度は、結晶相A：Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>（真密度5.87[g/cm<sup>3</sup>]）が23wt%、結晶相B：Cr<sub>3</sub>Si（真密度6.46[g/cm<sup>3</sup>]）が61wt%、及び、結晶相C：SiC（真密度3.21[g/cm<sup>3</sup>]）が16wt%として算出した真密度を用い、算出した。

[0113] （実施例9）

前駆物質として、Crフレーク（4N）：42wt%、及び、Siフレーク（5N）：58wt%を使用した。カーボンルツボ内で、処理温度を1650℃としてこれらを溶解して熔融金属を得た。ガス圧7MPaのアルゴンガス流を通過させるように、該熔融金属を滴下することでガスアトマイズ法によりガスアトマイズ粉末を作製した。当該ガスアトマイズ粉は、CrSi<sub>2</sub>とSiとからなる結晶相を有していた。その後、上記ガスアトマイズ粉が95wt%、C粉末が5wt%となるようにC粉末とガスアトマイズ粉末を混合したこと以外は実施例1と同様な方法で混合し、Crが40wt%、Siが55wt%、及び、Cが5wt%である本実施例の合金原料粉末とした。

[0114] 当該合金原料粉末を使用したこと以外は実施例1と同様な方法で焼成し、焼結体サイズが直径15.2cm×厚さ7mmである、マイクロクラックの

ない円板状の焼結体を得、これを本実施例の焼結体とした。

[0115] XRD測定の結果より、本実施例の焼結体は $\text{CrSi}_2$ 、 $\text{Si}$ 及び $\text{C}$ からなる $\text{Cr-Si-C}$ 系焼結体であることが確認できた。当該XRDの測定結果の結果より、本実施例の焼結体の相対密度は、 $\text{CrSi}_2$ が83wt%、 $\text{Si}$ が12wt%、及び、 $\text{C}$ が5wt%として算出した真密度、を用いて算出した。

[0116] (実施例10)

$\text{C}$ 粉末が15wt%となるように $\text{C}$ 粉末とガスアトマイズ粉末を混合したこと以外は実施例9と同様な方法で、 $\text{Cr}$ が36wt%、 $\text{Si}$ が49wt%、及び、 $\text{C}$ が15wt%である本実施例の合金原料粉末とした。

[0117] 当該合金原料粉末を使用したこと以外は実施例1と同様な方法で焼成し、焼結体サイズが直径15.2cm×厚さ7mmである、マイクロクラックのない円板状の焼結体を得た。

XRD測定の結果より、本実施例の焼結体は $\text{CrSi}_2$ 、 $\text{Si}$ 及び $\text{C}$ からなる $\text{Cr-Si-C}$ 系焼結体であることが確認できた。当該XRDの測定結果の結果より、本実施例の焼結体の相対密度は、 $\text{CrSi}_2$ が74wt%、 $\text{Si}$ が11wt%、及び、 $\text{C}$ が15wt%として算出した真密度、を用いて算出した。

[0118] (比較例1)

$\text{Cr}$ 粉末：31wt%、 $\text{CrSi}_2$ 粉末：48wt%、 $\text{SiC}$ 粉末：21wt%として、V型混合機で粉末混合を行い合金原料粉末を得たこと以外は実施例1と同様な方法で、 $\text{CrSi}$ 、 $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ 及び $\text{SiC}$ の結晶相からなる焼結体を得た。

[0119] (比較例2)

実施例9と同様な方法で、 $\text{Cr}$ が42wt%及び $\text{Si}$ が58wt%であり、 $\text{CrSi}_2$ と $\text{Si}$ とからなる結晶相を有するガスアトマイズ粉末を得た。

当該ガスアトマイズ粉末を使用したこと、焼成温度を1250℃としたこと、及び、圧力を15MPaとしたこと以外は比較例1と同様な方法で焼結

体を作製した。

[0120] X R D 測定の結果より、本実施例の焼結体は  $\text{CrSi}_2$  及び  $\text{Si}$  からなる  $\text{Cr-Si}$  系焼結体（クロムシリサイドの焼結体）であることが同定できた。  
当該 X R D の測定結果及び I C P による組成分析の結果より、本比較例の焼結体の相対密度は、 $\text{CrSi}_2$  が 87 wt % 及び  $\text{Si}$  が 13 wt % として算出した真密度、を用いて算出した。

[0121] 実施例 1 乃至 10、並びに、比較例 1 及び 2 の製造条件を表 1 に、得られた焼結体の評価結果を表 2 に示した。

[0122] [表1]

|        | 合金原料粉末<br>の組成 (wt%) |    |    | 混合粉末結晶相<br>(合金原料粉末の結晶相)                               | 焼結体サイズ  | 焼成工程       |             |              |
|--------|---------------------|----|----|-------------------------------------------------------|---------|------------|-------------|--------------|
|        | Cr                  | Si | C  |                                                       |         | 温度<br>(°C) | 圧力<br>(MPa) | 保持時間<br>(時間) |
| 実施例 1  | 55                  | 39 | 6  | $\text{CrSi}_2 + \text{Si} + \text{Cr}_3\text{C}_2$   | 15.2cmφ | 1350       | 40          | 3            |
| 実施例 2  | 55                  | 39 | 6  | $\text{CrSi}_2 + \text{Si} + \text{Cr}_3\text{C}_2$   | 15.2cmφ | 1350       | 15          | 3            |
| 実施例 3  | 55                  | 39 | 6  | $\text{CrSi}_2 + \text{Si} + \text{Cr}_3\text{C}_2$   | 15.2cmφ | 1375       | 15          | 3            |
| 実施例 4  | 55                  | 39 | 6  | $\text{CrSi}_2 + \text{Si} + \text{Cr}_3\text{C}_2$   | 15.2cmφ | 1400       | 15          | 3            |
| 実施例 5  | 55                  | 39 | 6  | $\text{CrSi}_2 + \text{Si} + \text{Cr}_3\text{C}_2$   | 15.2cmφ | 1425       | 15          | 3            |
| 実施例 6  | 55                  | 39 | 6  | $\text{CrSi}_2 + \text{Si} + \text{Cr}_3\text{C}_2$   | 15.2cmφ | 1450       | 15          | 3            |
| 実施例 7  | 55                  | 39 | 6  | $\text{CrSi}_2 + \text{Si} + \text{Cr}_3\text{C}_2$   | 15.2cmφ | 1500       | 15          | 3            |
| 実施例 8  | 69                  | 26 | 5  | $\text{CrSi}_2 + \text{CrSi} + \text{Cr}_3\text{C}_2$ | 15.2cmφ | 1500       | 15          | 3            |
| 実施例 9  | 40                  | 55 | 5  | $\text{CrSi}_2 + \text{Si} + \text{C}$                | 15.2cmφ | 1350       | 15          | 3            |
| 実施例 10 | 36                  | 49 | 15 | $\text{CrSi}_2 + \text{Si} + \text{C}$                | 15.2cmφ | 1350       | 40          | 3            |
| 比較例 1  | 55                  | 39 | 6  | $\text{Cr} + \text{CrSi}_2 + \text{SiC}$              | 15.2cmφ | 1350       | 40          | 3            |
| 比較例 2  | 42                  | 58 | —  | $\text{CrSi}_2 + \text{Si}$                           | 15.2cmφ | 1250       | 15          | 3            |

[0123]

[表2]

|        | 結晶相                                                          | 密度<br>(相対密度 : %) | ポア率<br>(%) | 抗折強度<br>(MPa) | 酸素量<br>(wt%) |
|--------|--------------------------------------------------------------|------------------|------------|---------------|--------------|
| 実施例 1  | $\text{CrSi} + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{SiC}$          | 98.7             | 0.7        | 203           | 0.08         |
| 実施例 2  | $\text{CrSi} + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{SiC}$          | 90.2             | 12.6       | 162           | —            |
| 実施例 3  | $\text{CrSi} + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{SiC}$          | 92.1             | 10.9       | 166           | —            |
| 実施例 4  | $\text{CrSi} + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{SiC}$          | 92.6             | 9.7        | 175           | —            |
| 実施例 5  | $\text{CrSi} + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{SiC}$          | 94.8             | 5.7        | 202           | —            |
| 実施例 6  | $\text{CrSi} + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{SiC}$          | 95.9             | 5.2        | 207           | —            |
| 実施例 7  | $\text{CrSi} + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{SiC}$          | 98.4             | 0.9        | 212           | —            |
| 実施例 8  | $\text{Cr}_3\text{Si} + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{SiC}$ | 95.7             | 9.3        | 186           | 0.10         |
| 実施例 9  | $\text{CrSi}_2 + \text{Si} + \text{C}$                       | 91.5             | 7.8        |               |              |
| 実施例 10 | $\text{CrSi}_2 + \text{Si} + \text{C}$                       | 95.2             | 5.5        |               |              |
| 比較例 1  | $\text{CrSi} + \text{Cr}_5\text{Si}_3 + \text{SiC}$          | 87.5             | 16.1       | 104           | 0.63         |
| 比較例 2  | $\text{CrSi}_2 + \text{Si}$                                  | 99.8             | 1.2        |               |              |

## [0124] &lt;粗大孔の確認&gt;

実施例 1 及び 8、並びに、比較例 1 の焼結体を、それぞれ、旋盤加工し、該焼結体から直径 10.16 mm、厚み 5 mm の円板状の焼結体を切り出した。得られた焼結体をバッキングプレートにボンディングすることでスパッタリングターゲットとし、以下の条件でガラス基板（製品名：無アルカリガラス C、ミツル工学研究所社製）上への成膜（スパッタリング）を行った。

成膜電力 : 800 W

ガス圧 : 0.5 Pa

ガス雰囲気 : Ar のみ（アルゴン雰囲気）

成膜時間 : 1 時間

[0125] 成膜後のターゲットをレーザー顕微鏡により表面観察を行った。その結果、実施例のターゲットでは、気孔径 50  $\mu\text{m}$  以上の穴（粗大孔）が発生していないことを確認した。

[0126]

[表3]

|       | 粗大孔（個） |
|-------|--------|
| 実施例 1 | 0      |
| 実施例 8 | 0      |
| 比較例 1 | 43     |

## [0127] ＜成膜＞

実施例 7、9 及び 10、並びに、比較例 2 の焼結体を使用したこと、及び、以下の条件を適用したこと以外は、＜粗大孔の確認＞と同様な方法でスパッタリングを行い、成膜した。

成膜電力 : 200 W

ガス圧 : 0.5 Pa

ガス雰囲気: アルゴン雰囲気

成膜時間 : 1 時間

[0128] 成膜は複数回行い、複数の膜（スパッタリング膜）を得た。得られた膜（スパッタリング膜）は、それぞれ、真空雰囲気、1 時間、及び、200℃～600℃範囲において10℃刻みのいずれかの温度でアニール処理した。これにより、それぞれの実施例について、膜厚が100 nmであるスパッタリング膜を複数枚得た。アニール処理後の膜を以下の条件で評価した。

## [0129] （抵抗率）

膜の抵抗率は、8403型AC/DCホール測定システム（東陽テクニカ製）を用い、30℃で測定した。測定は、スパッタリング膜を備えたガラス基板を1 cm角で切り出したものについて行った。

## [0130] （TCR）

30℃から150℃まで10℃間隔で膜の抵抗率を測定し、以下の式から各温度におけるTCRを求めた。

$$TCR \text{ (ppm/}^{\circ}\text{C)} = (R - R_{30}) / (R_{30} \times (T - 30)) \times 10^6$$

[0131] 40℃～150℃で測定されたTCRにおける、最大値を最大TCR、最

小値を最小TCR、及び、TCRの絶対値の平均を平均TCRとした。

[0132] (TCR傾き)

TCRの測定で得られた40℃～150℃のTCRの値を温度－TCRでプロットし、該プロットから得られる一次直線近似式を求めた。該一次直線近似式の傾きの値をTCR傾きとした。

[0133] 平均TCRの値が最も小さくなったアニール温度、及び、当該アニール温度でアニール処理後の膜の評価結果を下表に示す。

[0134] [表4]

|        | アニール<br>温度(°C) | 抵抗率<br>( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) | 平均 TCR<br>(ppm/°C) | 最大 TCR<br>(ppm/°C) | 最小 TCR<br>(ppm/°C) | TCR 傾き<br>(ppm/°C <sup>2</sup> ) |
|--------|----------------|-------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------------------|
| 実施例 7  | 420            | 290                                 | 4                  | 9                  | －4                 | －0.12                            |
| 実施例 9  | 380            | 898                                 | 77                 | 97                 | 55                 | －0.38                            |
| 実施例 10 | 510            | 1009                                | 9                  | 6                  | －20                | －0.21                            |
| 比較例 2  | 230            | 1170                                | 64                 | 104                | 17                 | －0.78                            |

[0135] 上表より、実施例と比べ、比較例2は相対密度が高く、なおかつ、ポア率が低いにも関わらず、得られる膜はTCR傾きが大きく、温度変化における抵抗率の変化が大きいことが分かる。

[0136] 令和2年7月31日に出願された日本国特許出願2020-129947号、及び、令和3年4月5日に出願された日本国特許出願特願2021-63955号の明細書、特許請求の範囲及び要約書の全内容をここに引用し、本開示の明細書の開示として、取り入れる。

## 符号の説明

[0137] 100 観察図

10 黒色領域（ポア）

11 白色領域（焼結体）

### 請求の範囲

- [請求項1] クロム（Cr）、シリコン（Si）、カーボン（C）を含むCr-Si-C系焼結体であり、焼結体の相対密度が90%以上かつ、ポア率が13%以下であることを特徴とするCr-Si-C系焼結体。
- [請求項2] 組成範囲としてカーボンが1～20wt%、シリコンが20～70wt%、残部がクロムである請求項1に記載のCr-Si-C系焼結体。
- [請求項3] クロムシリサイドと、クロムカーバイド、シリコンカーバイド及びカーボンの群から選ばれる1以上と、を含む請求項1又は2に記載のCr-Si-C系焼結体。
- [請求項4] CrSi、CrSi<sub>2</sub>及びCr<sub>3</sub>Siの群から選ばれる1以上を主相とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載のCr-Si-C系焼結体。
- [請求項5] 酸素量が1wt%以下である請求項1乃至4のいずれか一項に記載のCr-Si-C系焼結体。
- [請求項6] 抗折強度が100MPa以上である請求項1乃至5のいずれか一項に記載のCr-Si-C系焼結体。
- [請求項7] クロム及びシリコンのガスアトマイズ粉末、並びに、クロム及びシリコンの少なくともいずれかとカーボンとを含むカーボン源と、を混合して合金原料粉末を得る工程、及び、該合金原料粉末を真空雰囲気、で、圧力50MPa以下、及び、焼成温度1350℃以上1800℃以下で、ホットプレスする焼成工程、を有する請求項1乃至6のいずれか一項に記載のCr-Si-C系焼結体の製造方法。
- [請求項8] 前記カーボン源は、クロム及びシリコンの少なくともいずれかを含む炭化物である請求項7に記載の製造方法。
- [請求項9] 請求項1乃至6のいずれか一項に記載のCr-Si-C系焼結体からなるスパッタリングターゲット。
- [請求項10] 請求項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

グする膜の製造方法。