



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202438698 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：113106426

(22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 02 月 22 日

(51)Int. Cl. : C23C14/34 (2006.01)
C22C1/04 (2023.01)

C22C5/00 (2006.01)

(30)優先權：2023/02/22 日本
2023/06/28 日本
2023/06/28 日本2023-026471
2023-106367
2023-106369(71)申請人：日商田中貴金屬工業股份有限公司(日本) TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.
(JP)

日本

(72)發明人：木村紗織 KIMURA, SAORI (JP)；近藤壽惠 KONDO, YOSHIE (JP)；仲沢達也
NAKAZAWA, TATSUYA (JP)；小川晃平 OGAWA, KOHEI (JP)；前藤啓介
MAETO, KEISUKE (JP)；堀川留夢 HORIKAWA, TOMU (JP)；山田登士
YAMADA, TAKASHI (JP)；宮本浩史 MIYAMOTO, HIROSHI (JP)；武原真彦
TAKEHARA, MASAHIKO (JP)；細井拓也 HOSOI, TAKUYA (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：3 項 圖式數：2 共 45 頁

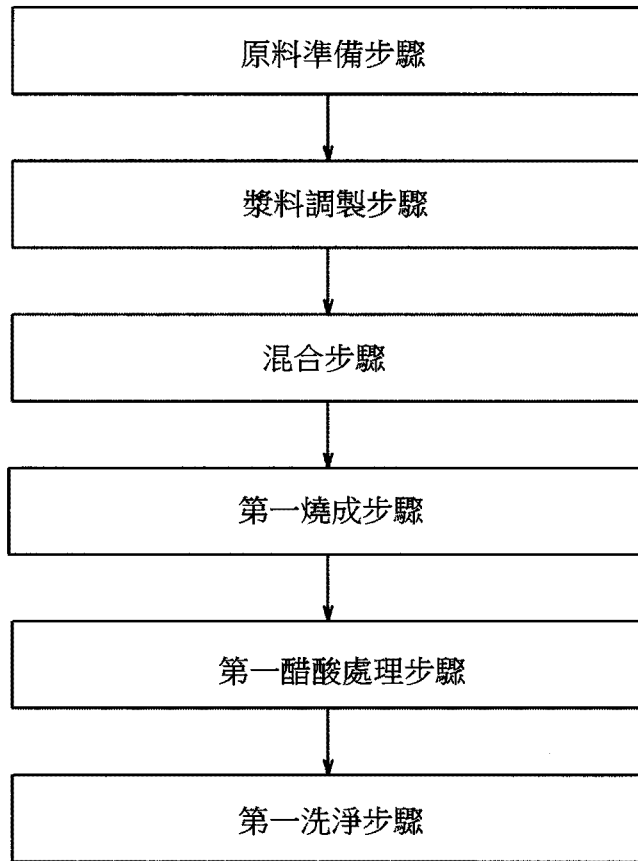
(54)名稱

濺鍍靶及其製造方法

(57)摘要

目的在於提供具備高度組成均勻性之濺鍍靶。一種濺鍍靶，其係由貴金屬合金所組成之濺鍍靶，前述貴金屬合金由 5 種以上的貴金屬元素所組成，且 X 射線繞射光譜中在繞射角 2θ 為 $38\sim 44^\circ$ 之範圍內被觀察到的波峰之數量為 1。

指定代表圖：



【圖 1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】

濺鍍靶及其製造方法

【中文】

目的在於提供具備高度組成均勻性之濺鍍靶。一種濺鍍靶，其係由貴金屬合金所組成之濺鍍靶，前述貴金屬合金由5種以上的貴金屬元素所組成，且X射線繞射光譜中在繞射角 2θ 為 $38\sim 44^\circ$ 之範圍內被觀察到的波峰之數量為1。

【指定代表圖】圖 1

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

濺鍍靶及其製造方法

【技術領域】

【0001】本發明關於濺鍍靶及其製造方法。

【先前技術】

【0002】作為物理氣相沈積法之一種的濺鍍(sputtering)，係藉由將Ar等之離子衝擊於靶(target)，而使由構成該靶之材料所組成之薄膜能夠堆積於基材上。此時，藉由使用含有複數的成分之靶，將能夠以1次之成膜處理來形成由複數的成分所組成之薄膜。因此，濺鍍被利用於具有各式各樣的組成之薄膜之製造。

【0003】作為代表性的製造用於濺鍍之靶之方法，可舉出溶解法與燒結法。溶解法係藉由將原料溶解後，使其凝固，接下來，藉由塑性加工或機械加工來製成靶之方法。燒結法係將粉末狀之原料燒結來製成靶之方法。特別是，燒結法亦能適用於高融點材料，故廣泛地使用著。若利用燒結法來製造含有複數的成分之靶時，只要將複數的原料粉末混合後，進行燒結即可(例如，專利文獻1~3)。

【0004】另外，在物理氣相沈積之領域中，一般亦進行著形成由貴金屬所組成之薄膜。特別是，近年來，亦進行著藉由濺鍍來進行包含2或3種之貴金屬元素之合金薄膜

之成膜(例如，專利文獻4、5)。

【0005】 在此，作為貴金屬元素，可舉出金(Au)、銀(Ag)、鉑(Pt)、鈀(Pd)、銻(Rh)、銱(Ir)、鈳(Ru)、鐵(Os)。雖然該等的元素屬於所謂的貴金屬元素的一群，但實際的物理、化學特性則為各個元素為不同。另外，由該等貴金屬元素所組成之貴金屬合金，亦已知會隨著組成之不同而特性會大大地改變。因此，由貴金屬合金所組成之薄膜，被期待著具有因應於該組成之各式各樣的特性。

【0006】 進而，近年來，亦對於由貴金屬所組成之高熵合金(High-Entropy Alloy；HEA)進行研究。所謂的高熵合金，依定義會有所不同，狹義而言指包含約莫等原子量的各5種以上的元素，且形成單相固溶體之合金。由於高熵合金顯示出與通常的合金大為不同的性質，故受到矚目。以往，作為高熵合金，一般為使用Cr、Mn、Fe、Co、Ni等之卑金屬(base metals)元素，但亦有合成僅由貴金屬元素所組成之高熵合金(例如，非專利文獻1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

專利文獻1：日本特開2014-041682號公報

專利文獻2：日本特開2014-098206號公報

專利文獻3：日本特開2024-010347號公報

專利文獻4：日本特開2000-109943號公報

專利文獻5：日本特開2006-228688號公報

[非專利文獻]

【0008】

非專利文獻 1：Journal of the American Chemical Society, 2022年2月, Vol. 144, No. 8, p.3365-3369

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0009】如上述般，由多種之貴金屬元素所組成之多元系貴金屬合金(multicomponent noble metal alloys)備受關注。因此認為，若能夠藉由濺鍍來形成由多元系貴金屬合金所組成之薄膜時，將為有利的。

【0010】然而，如上述般，貴金屬合金之特性會因為組成而大大地改變，若薄膜之合金組成具有偏差(variation)時，特性亦會產生偏差。因此，為了充分地發揮貴金屬合金所具有之特性，要求著具有高度均勻之組成之貴金屬合金薄膜。

【0011】特別是，在製造由上述之高熵合金所組成之薄膜時，認為是期望能極力地降低組成之偏析。即，當薄膜內具有組成之偏析時，該部分之中將變得無法滿足所謂的以等原子量來含有各個元素之條件，而有無法得到高熵合金本來之特性之虞。另外，當組成之偏析大時，亦有無法形成單相固溶體之情形。因此，相較於以往的一般合金，要求著顯著高的組成均勻性。

【0012】如此般地，為了利用濺鍍來製造組成極為均

勻的貴金屬合金薄膜，必須極力地排除使組成產生不均勻性之因素。因此，即使是濺鍍中所使用之靶，亦要求著具備高度的組成均勻性。

【0013】然而，經本發明人等之檢討之結果得知，在利用以往的方法來製造由多元系貴金屬合金所組成之濺鍍靶時，難以達成如上述般之高度的組成均勻性。

【0014】本發明之目的為解決上述之問題，提供一種具備高度組成均勻性之濺鍍靶。

[解決課題之手段]

【0015】本發明之發明人等為了達成上述目的，進行了檢討。其結果，得到以下之見解。

【0016】(1)藉由混合由不同之貴金屬元素所組成之複數之粉末，並進行燒結來製造靶時，靶內會殘留組成之偏析。此係認為是，由於貴金屬元素未充分地進行合金化之緣故。

【0017】(2)即使是將作為原料之由不同之貴金屬元素所組成之複數之粉末，藉由溶解法來製造靶時，靶內仍然會殘留組成之偏析。

【0018】(3)對此，只要是將事先以滿足指定條件之方式均勻地合金化而得到之貴金屬合金粉末進行燒結時，即便是包含5種以上的貴金屬元素之情形，亦能夠防止靶內之組成之偏析。藉由該方法所得到之靶，組成極為均勻。

【0019】本發明為基於上述見解而完成之發明，該要旨如下。

【0020】1. 一種濺鍍靶，其係由貴金屬合金所組成之濺鍍靶，

前述貴金屬合金由5種以上的貴金屬元素所組成，且X射線繞射光譜中在繞射角 2θ 為 $38\sim 44^\circ$ 之範圍內被觀察到的波峰之數量為1。

【0021】2. 如上述1之濺鍍靶，其中，對於前述貴金屬元素之全部，藉由能量分散型X射線分光法進行測量，含有量之變動係數CV為0.2以下。

【0022】3. 一種濺鍍靶之製造方法，其係由貴金屬合金所組成之濺鍍靶之製造方法，包含下述之步驟：

合金粉末準備步驟：準備作為原料之合金粉末；及，

燒結步驟：將前述合金粉末進行燒結，

前述合金粉末係由5種以上的貴金屬元素之合金所組成之貴金屬合金粉末，且

平均粒徑為 $0.1\sim 100\mu\text{m}$ ，

X射線繞射光譜中在繞射角 2θ 為 $38\sim 44^\circ$ 之範圍內被觀察到的波峰之數量為1。

[發明效果]

【0023】藉由本發明，能夠提供組成之均勻性為優異之由5種以上的貴金屬合金所組成之濺鍍靶。

【圖式簡單說明】**【0024】**

[圖1]表示本發明之一實施形態中之原料(貴金屬合金粉末)之製造方法之流程圖。

[圖2]表示本發明中其他的實施形態中之原料(貴金屬合金粉末)之製造方法之流程圖。

【實施方式】

【0025】 以下，對於本發明之實施形態進行具體說明。尚，本發明並不限定於以下所說明之實施形態。

【0026】

[濺鍍靶]

本發明之一實施形態中之濺鍍靶，其係由貴金屬合金所組成之濺鍍靶。然後，前述貴金屬合金係由5種以上的貴金屬元素所組成之合金，並滿足下述之條件。

· X射線繞射光譜中在繞射角 2θ 為 $38\sim 44^\circ$ 之範圍內被觀察到的波峰之數量為1

【0027】

· 貴金屬元素

作為構成前述貴金屬合金之貴金屬並未特別限定，能夠使用任意之貴金屬元素。即，前述貴金屬合金，係由選自由Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru及Os所組成之群組之至少5種之元素所組成之合金。

【0028】 尚，上述貴金屬元素之中，Os具有在製造過

程中經加熱之際而容易揮發之性質。因此，就製造容易度之觀點而言，前述貴金屬合金較佳為：由選自由 Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ir及 Ru 所組成之群組之至少 5 種之元素所組成之合金。

【0029】構成前述合金之貴金屬元素之數目，只要是 5 以上即可，上限並未特別限定。即，亦可包含全部 8 種之貴金屬元素。前述貴金屬元素之數目可以是 6 種，亦可以是 7 種。

【0030】尚，關於上述貴金屬合金中所包含之各貴金屬元素之比例(含有量)並未特別限定，能設為任意之值。例如，製造由之前所述之高熵合金所組成之濺鍍靶時，只要將前述貴金屬合金中所包含之各貴金屬元素之比例設為幾乎等值即可。具體而言，將前述貴金屬合金中所包含之全部貴金屬元素之含有量(原子%)之中，最大之含有量(C_{max})與最小之含有量(C_{min})之差($C_{max}-C_{min}$)定義為 ΔC ，該 ΔC 較佳為 10.0 原子% 以下，又較佳為 5.0 原子% 以下，更佳為 3.0 原子% 以下，最佳為 2.0 原子% 以下。另一方面，前述 ΔC 越低越佳，下限亦可為 0 原子%。

【0031】

• XRD 光譜中之波峰數量：1

若上述貴金屬合金中所包含之貴金屬元素未充分合金化時，X 射線繞射光譜中在繞射角 2θ 為 $38\sim 44^\circ$ 之範圍將會觀察到來自各元素的複數之波峰。因此，本發明中，將在前述範圍內被觀察到的波峰之數目設為 1。只要是 XRD 光

譜中之波峰數量為1條，則可稱為能夠均勻地合金化。尚，在此，之所以將計數波峰數量之繞射角 2θ 之範圍定在 $38\sim 44^\circ$ ，是因為在該範圍能觀察到貴金屬元素(Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru及Os)之波峰之緣故。

【0032】

- 藉由EDX測量之含有量之變動係數CV

本發明中，對於構成前述貴金屬合金之全部之金屬元素，藉由能量分散型X射線分光法(EDX)測量含有量，該含有量之變動係數CV較佳為0.2以下，又較佳為0.15以下。尚，在此，所謂的變動係數CV為0.2以下，意味著構成前述貴金屬合金之貴金屬元素分別之含有量之變動係數CV為0.2以下。藉由本發明，能得到如前述變動係數CV為0.2以下般之極為均勻的貴金屬合金之燒成體。另一方面，前述變動係數CV越低越佳，故關於下限亦未特別限定。典型而言，前述變動係數CV可以是0.05以上，亦可以是0.08以上。

【0033】只要是藉由EDX測量之含有量之變動係數CV滿足上述條件，則可稱為能夠更均勻地合金化。

【0034】

- 微晶大小

構成本發明之濺鍍靶之貴金屬合金之微晶大小並未特別限定。然而，微晶大小越小的話，藉由濺鍍所得到之薄膜之平滑性則會越高。另外，能夠抑制濺鍍時之粉粒(particle)之產生。因此，構成濺鍍靶之貴金屬合金之微晶

大小較佳為 140nm 以下，又較佳為 100nm 以下，更佳為 50nm 以下。另一方面，關於前述微晶大小之下限則亦未限定，典型而言，可以是 1nm 以上，亦可以是 10nm 以上，亦可以是 20nm 以上。

【0035】可從藉由 X 射線繞射 (XRD) 測量所得到之繞射波峰之半值寬，來求得上述微晶大小。

【0036】尚，本發明中所謂的濺鍍靶，意味著在濺鍍中所使用之靶材料。因此，將背板接合於作為靶材料之上述濺鍍靶，而能夠製成濺鍍靶組裝體。換言之，本發明中其他的實施形態中之濺鍍靶組裝體，具備：作為靶材料之上述濺鍍靶與接合於前述濺鍍靶之背板。

【0037】

[製造方法]

接下來，對於本發明之一實施形態中之濺鍍靶之製造方法進行說明。

【0038】能藉由燒結法來製造本發明之濺鍍靶。即，本發明之一實施形態中之濺鍍靶之製造方法包含：合金粉末準備步驟及燒結步驟。以下，對於各步驟進行具體說明。尚，關於未特別提及之事項，能夠依據一般的濺鍍靶之製造技術來進行。

【0039】

[合金粉末準備步驟]

首先，準備作為原料之合金粉末。前述合金粉末為由 5 種以上的貴金屬元素之合金所組成之貴金屬合金粉末，

且必須滿足下述之條件。

- 平均粒徑為 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ ，
- X射線繞射光譜中在繞射角 2θ 為 $38\sim 44^\circ$ 之範圍內被觀察到的波峰之數量為1

【0040】

- 平均粒徑： $0.1\sim 100\mu\text{m}$

若上述合金粉末之平均粒徑未滿 $0.1\mu\text{m}$ 時，表觀密度會顯著地變低。當粉末之表觀密度低時，進行燒結之際之收縮(體積之減少)會變得極大，因而不適合於靶之製造。因此，將前述平均粒徑設為 $0.1\mu\text{m}$ 以上。另一方面，前述平均粒徑大於 $100\mu\text{m}$ 時，最終所得到之靶會變脆。因此，前述平均粒徑設為 $100\mu\text{m}$ 以下，較佳設為 $80\mu\text{m}$ 以下，又較佳設為 $50\mu\text{m}$ 以下，更佳設為 $20\mu\text{m}$ 以下，最佳設為 $10\mu\text{m}$ 以下。

【0041】

- XRD光譜中之波峰數量：1

最終所得到之靶中，為了將X射線繞射光譜中在繞射角 2θ 為 $38\sim 44^\circ$ 之範圍內被觀察到的波峰之數目設為1，關於合金粉末，繞射角 2θ 為 $38\sim 44^\circ$ 之範圍內被觀察到的波峰之數目亦必須為1。

【0042】

- 藉由EDX測量之含有量之變動係數CV

對於構成上述貴金屬合金粉末之全部之金屬元素，藉由能量分散型X射線分光法(EDX)測量含有量，該含有量

之變動係數CV較佳為0.2以下，又較佳為0.15以下。尚，在此，所謂的變動係數CV為0.2以下，意味著構成貴金屬合金粉末之貴金屬元素分別之含有量之變動係數CV為0.2以下。藉由使用前述變動係數CV為0.2以下的粉末來作為合金粉末，亦能夠將最終所得到之靶中之變動係數CV設為0.2以下。前述變動係數CV越低越佳，故關於下限亦未特別限定。典型而言，前述變動係數CV可以是0.05以上，亦可以是0.08以上。

【0043】

- 微晶大小：60nm以上

作為原料來使用之合金粉末之微晶大小並未特別限定。然而，若使用微晶大小為大的合金粉末來作為原料時，靶之製造過程中之收縮為少，成形為容易。因此，合金粉末之微晶大小較佳設為60nm以上，又較佳設為80nm以上。另一方面，關於前述微晶大小之上限亦未特別限定，典型而言可以是140nm以下，亦可以是120nm以下。尚，如此般地微晶大小為大之貴金屬合金粉末，能夠利用後述之方法來製造。

【0044】 可從藉由X射線繞射(XRD)測量所得到之繞射波峰之半值寬，來求得上述微晶大小。

【0045】 準備上述合金粉末之方法並未特別限定。本發明之一實施形態中，能夠將以下述之方法所製造之貴金屬合金粉末作為前述合金粉末來使用。尚，於此揭示之製造方法可大致區分為僅進行1次燒成之方法，與進行複數

次燒成之方法之2個方法。前者適合於平均粒徑相對較小之粉末之製造之方法，後者適合於平均粒徑相對較大之粉末之製造之方法。以下，對於分別之製造方法進行說明。

【0046】

• 平均粒徑相對較小之粉末之製造

圖1表示本發明之一實施形態中之貴金屬合金粉末之製造方法之流程圖。如圖1所示般，本發明之一實施形態中之貴金屬合金粉末之製造方法包含下述(1)~(6)之步驟。藉由該製造方法，能夠製造平均粒徑約為 $10\mu\text{m}$ 以下之貴金屬合金粉末。以下，對於各步驟進行具體說明。

- (1)原料準備步驟
- (2)漿料調製步驟
- (3)混合步驟
- (4)第一燒成步驟
- (5)第一醋酸處理步驟
- (6)第一洗淨步驟

【0047】該製造方法適合於平均粒徑相對較小之粉末之製造。具體而言，該製造方法適合於平均粒徑約為 $10\mu\text{m}$ 以下之粉末之製造，又適合於 $5\mu\text{m}$ 以下之粉末之製造，更適合於 $3\mu\text{m}$ 以下之粉末之製造。以下，對於各步驟進行具體說明。

【0048】

(1)原料準備步驟

首先，原料準備步驟中，準備作為用於製造貴金屬合

金粉末之原料來使用之粉末(原料粉末)。前述原料粉末，係對於構成最終所製造之貴金屬合金之各別的貴金屬元素，分別進行準備。例如，若製造5元系合金時，只要是準備5個原料粉末即可。

【0049】前述原料粉末之粒徑並未特別限定，就所謂的最終所得到之貴金屬合金粉末成為更均勻之觀點而言，較佳為使用微細之原料粉末。具體而言，較佳為將使用之各原料粉末之平均粒徑設為1000nm以下，又較佳設為500nm以下，更佳設為100nm以下。另一方面，關於前述平均粒徑之下限亦未特別限定，例如，可以是1nm以上，亦可以是5nm以上，亦可以是10nm以上。

【0050】尚，在此，前述原料粉末之平均粒徑，係指使用真球模型，從該原料粉末之比表面積所求得之平均粒徑 d 來定義之。前述平均粒徑 $d(\mu\text{m})$ ，一般而言有稱其為BET徑之情形，具體而言，能夠從構成原料粉末之粒子之密度 $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$ 與BET比表面積 $s(\text{m}^2/\text{g})$ ，依據下述之式(1)來計算出。

$$d = 6 / \rho s \quad \dots (1)$$

【0051】前述原料粉末，金屬粉末及金屬氧化物粉末皆可使用。例如，關於Pt，可使用Pt粉末，亦可使用氧化鉑(PtO_2)粉末。相同地，氧化銻(RhO_2 、 RhO_3)、氧化鈀(PdO)等之氧化物粉末亦可任意地使用。該等的氧化物粉末，在燒成之際會熱分解而機能作為貴金屬源。基本而言，不論是使用金屬粉末或金屬氧化物粉末之情形，作為

原料之機能為不變，因應於粉末之易取得性等來選擇即可。

【0052】但是，關於Ru，則以使用金屬鈦粉末來作為原料為佳，而非使用氧化鈦(RuO_2)粉末。

【0053】例如，本發明之一實施形態中，作為前述原料粉末，較佳為使用選自由金、銀、氧化銀、鉑、氧化鉑、鈮、氧化鈮、銻、鈦、氧化銻、銻、氧化銻及鐵所組成之群組之至少5種之粉末。

【0054】

(2)漿料調製步驟

接下來，將前述原料粉末、碳酸鈣與水混合來製成漿料之同時，使前述漿料之pH設為8.0以上。在燒成步驟中，前述碳酸鈣會熱分解，且至少一部分會成為氧化鈣。由於碳酸鈣及氧化鈣具有阻礙貴金屬合金之晶粒成長之作用之緣故。而有助於最終所得到之貴金屬合金粉末之微細化。

【0055】前述碳酸鈣之添加量並未特別限定，就所謂的提高上述之效果之觀點而言，以重量比計，相對於全原料粉末，較佳設為0.1倍以上，又較佳設為0.2倍以上，更佳設為0.5倍以上。另一方面，關於上限亦未特別限定，過量地添加之效果亦為飽和。因此，以重量比計，相對於全原料粉末，較佳設為10倍以下，又較佳設為5倍以下，更佳設為2倍以下。

【0056】前述碳酸鈣，能以任意之形態來添加。典型

而言，只要是使用碳酸鈣粉末即可。若使用碳酸鈣粉末時，該碳酸鈣粉末之平均粒徑並未特別限定，較佳設為 $0.2\sim 1.0\mu\text{m}$ 。尚，在此，前述碳酸鈣之平均粒徑，係指使用真球模型，從該碳酸鈣之比表面積所求得之平均粒徑 d 來定義之。前述平均粒徑 $d(\mu\text{m})$ ，一般而言有稱其為BET徑之情形，具體而言，能夠從構成碳酸鈣之粒子之密度 $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$ 與BET比表面積 $s(\text{m}^2/\text{g})$ ，依據下述之式(1)來計算出。

$$d = 6 / \rho s \quad \dots (1)$$

【0057】

pH：8.0以上

上述漿料調製步驟中，將該漿料之pH設為8.0以上為重要的。若漿料之pH未滿8.0時，最終所得到之貴金屬合金粉末中之組成之均勻性會降低，而EDX測量中之變動係數CV會增大。另外，若漿料之pH未滿8.0時，將無法使XRD光譜中在繞射角 2θ 為 $38\sim 44^\circ$ 之範圍內被觀察到的波峰之數量設為1。

【0058】調製漿料之pH之方法並未特別限定，例如，若pH未滿8.0時，對於漿料添加鹼即可。藉由將選自由例如鹼金屬氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物及氨所組成之群組之至少1種添加至漿料，則能夠調整pH。作為前述鹼金屬氫氧化物，可舉例如氫氧化鈉、氫氧化鉀。另外，作為前述鹼土金屬氫氧化物，可舉例如氫氧化鈣。尚，前述漿料之pH，只要是使用一般的pH計來測量即可。

【0059】尚，上述漿料之pH之上限並未特別限定。然而，即使是使pH成為高於10，合金之均勻化之效果亦為飽和。另外，使pH成為高於10時，必須添加大量的鹼。其結果，會有大量殘留作為前述鹼所添加的鈉或鉀等而成為雜質之情形。另外，作為前述鹼，若使用氨時，在製造過程中會產生大量有害的氨氣，因而危險。因此，前述漿料之pH較佳設為10以下。

【0060】

(3)混合步驟

混合步驟中，將前述漿料進行混合。前述混合時可使用任意之混合機，並未特別限定。作為前述混合機，可舉例如球磨機、行星磨機(行星式球磨機)、珠磨機、研磨機等。就所謂的更均勻地進行混合之觀點而言，較佳為使用珠磨機或行星磨機，其中，以使用珠磨機為佳。

【0061】

(4)第一燒成步驟

接下來，將以前述混合步驟所混合之漿料在非氧化性環境中進行燒成來製成合金粉末。本發明中，藉由進行燒成來得到合金粉末，因此，較使用濕式還原法之情形，能夠更提高純度。前述燒成並未特別限定，能以任意之裝置來進行。典型而言，能夠使用電爐。

【0062】前述第一燒成步驟，為了防止成分之氧化，而在非氧化性環境中進行。作為前述非氧化性環境並未特別限定，只要是非氧化性之環境即可，能夠使用任意者。

典型而言，可使用氮氣環境、氫氣環境、由氫氣與氮氣所組成之環境、由氫氣與氫氣所組成之環境等。就所謂的確實地防止原料之氧化之觀點而言，較佳使用由氫氣與氮氣所組成之環境、或由氫氣與氫氣所組成之環境。

【0063】前述第一燒成步驟中之燒成溫度(第一燒成溫度)並未特別限定，只要是能夠燒成粉末之溫度即可，能設為任意之溫度。較佳的第一燒成溫度，將依存於以所使用之貴金屬合金之組成來決定的融點 T_M 。就所謂的促進原料粉末之擴散、更提高結晶性之觀點而言，第一燒成溫度 T_1 較佳設為以下述式定義之 T_L 以上。另一方面，關於前述第一燒成溫度之上限亦未特別限定，若第一燒成溫度過高的話，合金粒子彼此會引起頸縮(necking)，而有生成粗粉之情形。因此，第一燒成溫度 T_1 較佳設為以下述式定義之 T_H 以下。

$$T_L (\text{°C}) = T_M (\text{K}) \times 0.55 - 273.15$$

$$T_H (\text{°C}) = T_M (\text{K}) \times 0.77 - 273.15$$

在此，將 T_M 設為構成貴金屬合金之全部之貴金屬元素之融點之加權平均。前述加權平均之計算時，使用各貴金屬元素之含有量(質量%)。

【0064】前述第一燒成步驟中之燒成時間並未特別限定，就合金之晶粒成長之觀點而言，較佳設為1小時以上。另一方面，就生產效率之觀點而言，較佳設為5小時以下。

【0065】

(5)第一醋酸處理步驟

接下來，將以前述第一燒成步驟所得到之燒成物進行醋酸處理。藉由施予醋酸處理，能夠除去燒成物中所包含之鈣。尚，若使用醋酸以外之酸(例如，鹽酸或硝酸)時，不僅是鈣，貴金屬元素亦會溶解，其結果，合金之均勻性會降低。對此，只要是醋酸，不論濃度為何，皆不會有溶解貴金屬元素之虞。因此，本發明中，於鈣之除去時使用醋酸為重要的。

【0066】 前述醋酸處理之方法並未特別限定，典型而言，將燒成物在醋酸水溶液中攪拌，來使該燒成物中所包含之鈣溶解即可。前述醋酸處理，可進行1次以上的任意之次數。就所謂的能夠盡可能地降低作為雜質而殘留之鈣之量之觀點而言，前述醋酸處理以進行2次以上為較佳，又較佳為進行3次以上。若進行複數次醋酸處理時，只要每次使用新的醋酸水溶液即可。

【0067】 於前述醋酸處理之際，可將燒成物置入於已事先調整好的醋酸水溶液中，亦可將燒成物首先置入於純水中，接下來，再將醋酸添加至前述純水中。

【0068】 以下，記載適合之醋酸處理方法之具體例。

【0069】 首先，將燒成物置入於純水中並攪拌。藉此，使燒成物中所包含之氧化鈣變化成氫氧化鈣。接下來，進而添加醋酸並攪拌，使前述氫氧化鈣溶解。之後，停止攪拌並靜置，使粉末沈降，除去上清液。以上為1次之醋酸處理。之後，進而重複2次的添加純水與醋酸並進

行攪拌、靜置、除去上清液。

【0070】

(6)第一洗淨步驟

接下來，將上述醋酸處理後之燒成物(合金粉末)進行水洗、乾燥(洗淨步驟)。藉由進行水洗，來除去酸、或溶解於酸中之狀態之鈣。

【0071】 前述水洗時，較佳為使用純水。進行水洗之方法並未特別限定，例如，在上述醋酸處理中除去上清液後，添加純水並進行攪拌，藉此能夠洗淨。停止攪拌後，靜置來使粉末沈降，除去上清液。前述水洗較佳為重複2次以上，又較佳為重複3次以上。水洗後，較佳為進行過濾來將水分與粉末分離，並將所得到之粉末供給於下述之乾燥。

【0072】 前述乾燥，只要是能夠除去水分之方法即可，可以任意之方法來進行。亦可以是自然乾燥，為了有效率地除去水分，較佳為加熱乾燥。若進行加熱乾燥時，加熱溫度並未特別限定，較佳設為50℃以上，又較佳設為80℃以上。亦可以是100℃以上。乾燥時間亦未特別限定，能夠因應於乾燥之粉末之量而設為任意之時間。就所謂的使充分地乾燥之觀點而言，較佳設為1小時以上，又較佳設為5小時以上。亦可以是10小時以上。另一方面，前述加熱時間之上限並未特別限定，典型而言較佳為100小時以下，又較佳為50小時以下。

【0073】 尚，上述乾燥之後，較佳為將所得到之貴金

屬合金粉末進一步地過篩。藉此，能夠崩解在上述洗淨之過程中凝集之粒子彼此。

【0074】藉由以上之程序，具體而言能夠得到平均粒徑相對較小之 $10\mu\text{m}$ 以下之貴金屬合金粉末。

【0075】

- 平均粒徑相對較大之粉末之製造

接下來，對於本發明中其他的實施形態中之貴金屬合金粉末之製造方法進行說明。本實施形態之製造方法，係適合於製造具有最大 $100\mu\text{m}$ 之平均粒徑之相對較大之粉末之方法。具體而言，該製造方法適合於製造平均粒徑為超過 $5\mu\text{m}$ 之粉末，更適合於製造超過 $10\mu\text{m}$ 之粉末。

【0076】圖2表示本實施形態中之貴金屬合金粉末之製造方法之流程圖。如圖2所示般，本發明之一實施形態中之貴金屬合金粉末之製造方法，除了圖1所示之實施形態中之步驟(1)~(6)，進而包含下述(7)~(10)之步驟。另外，在第二燒成步驟之前，亦可任意地進行粒度調整步驟。

- (7)第二燒成步驟
- (8)第三燒成步驟
- (9)第二醋酸處理步驟
- (10)第二洗淨步驟

【0077】但是，上述步驟(7)~(10)之中，僅(7)第二燒成步驟為必須之步驟，其餘的步驟(8)~(10)為可任意進行之步驟。換言之，本實施形態中之貴金屬合金粉末之製造

方法可大致區分為藉由上述(1)~(7)之步驟來得到貴金屬合金粉末之方法，與藉由上述(1)~(10)之步驟來得到貴金屬合金粉末之方法之2個方法。前者之方法為進行第一燒成步驟與第二燒成步驟之2次之燒成。後者之方法則為進行第一燒成步驟、第二燒成步驟及第三燒成步驟之3次之燒成。

【0078】尚，在此，用於說明，適宜地將原料準備步驟至第一洗淨步驟為止稱為「前段步驟」，將第二燒成步驟之後之步驟稱為「後段步驟」。另外，在第一洗淨步驟之後、第二燒成步驟之前，亦可進而具有粒度調整步驟。若實施粒度調整步驟時，如圖3所示般將該粒度調整步驟設為包含於後段步驟中。

【0079】本實施形態中，首先，在前段步驟中，製造高結晶性、且組成之均勻性為優異之粉末。然而，在該階段所得到之粉末係以平均粒徑約為 $10\mu\text{m}$ 以下之相對較小之粒子(一次粒子)所構成。然後，前述一次粒子會相互凝集、並形成略球狀之凝集體(二次粒子)，前述二次粒子具備數十~百 μm 等級之粒徑。因此，藉由對於該粉末進而進行後段步驟之處理，能夠保持高的結晶性與組成之均勻性之同時，能使平均粒徑成為超過 $10\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 以下。

【0080】

· 粒度調整步驟

後段步驟中，在接下來之第二燒成步驟之前，亦可調整前述第一洗淨步驟後之合金粉末之粒度(粒度調整步

驟)。藉由進行粒度調整，將能夠更容易地得到所期望之粒度之貴金屬合金粉末。最終所得到之貴金屬合金粉末之粒徑，幾乎與粒度調整後之粉末(即，供給於接下來之第二燒成步驟之粉末)之粒徑為相等。因此，粒度調整步驟中，只要搭配最終想得到之貴金屬合金粉末之粒徑來進行粒度調整即可。

【0081】 調整粒度之方法並未特別限定，典型而言，只要將合金粉末過篩即可。作為前述篩並未特別限定，可使用任意者。尚，通過篩之粉末(篩下)、與未通過篩之粉末(篩上)，皆可使用。另外，合金粉末亦可進行2次以上之過篩，來調整粒度。例如，首先，利用第1次之篩來除去合金粉末中之粗大粒子，再利用之後之篩來調整至所期望之粒度亦可。

【0082】 若將合金粉末過篩時，除了調整粒度之效果以外，亦能夠得到使粉末粒子球狀化之效果。此係認為是由於，作為凝集體的合金粉末，在篩上受到震動、轉動、摩擦等之機械力之作用，使得粒子表面凹凸減少之緣故。篩下及篩上皆可得到前述球狀化效果，篩上之效果更為顯著。因此，就所謂的提高球狀化效果之觀點而言，較佳為：在粒度調整步驟中至少將合金粉末過篩1次，並使用未通過前述篩之粉末(篩上)。

【0083】

· 第二燒成步驟

接下來，對於合金粉末施予第二燒成(第二燒成步

驟)。尚，若未進行粒度調整時，只要將前述第一洗淨步驟後之合金粉末進行第二燒成即可；若進行粒度調整時，只要將粒度調整後之合金粉末進行第二燒成即可。燒成前之二次粒子為脆，容易因為物理性接觸或衝擊而崩解。因此，藉由進行第二燒成，會使得形成二次粒子之一次粒子彼此頸縮，而使粒子之狀態固定。

【0084】尚，之後之第三燒成步驟中會使用用於阻礙二次粒子彼此之頸縮之碳酸鈣，但如同上述，燒成前之二次粒子為脆，若無第二燒成即與碳酸鈣混合時，二次粒子之凝集會崩解，而使得粒度之控制變得困難。因此，藉由進行第二燒成來使二次粒子之構造穩定化後，再混合碳酸鈣，藉此，能適宜地控制粒度。

【0085】進行前述第二燒成之際之溫度(第二燒成溫度)並未特別限定，只要是引起一次粒子間之燒結之溫度即可，能設為任意之溫度。較佳的第二燒成溫度，將依存於以所使用之貴金屬合金之組成來決定的融點 T_M 。因此，第二燒成溫度 T_2 較佳設為以下述式定義之 T_L 以上、 T_H 以下。

$$T_L (\text{°C}) = T_M (\text{K}) \times 0.45 - 273.15$$

$$T_H (\text{°C}) = T_M (\text{K}) \times 0.60 - 273.15$$

在此，將 T_M 設為構成貴金屬合金之全部之貴金屬元素之融點之加權平均。前述加權平均之計算時，使用各貴金屬元素之含有量(質量%)。

【0086】另外，關於進行前述第二燒成之時間(第二

燒成時間)並未特別限定，較佳設為5小時以下，又較佳設為2小時以下。另外，前述第二燒成時間較佳設為30分鐘以上，又較佳設為40分鐘以上，更佳設為50分鐘以上。

【0087】前述第二燒成步驟，為了防止成分之氧化，而在非氧化性環境中進行。作為前述非氧化性環境並未特別限定，只要是非氧化性之環境即可，能夠使用任意者。典型而言，可使用氮氣環境、氫氣環境、由氫氣與氮氣所組成之環境、由氫氣與氫氣所組成之環境等。就所謂的確實地防止原料之氧化之觀點而言，較佳使用由氫氣與氮氣所組成之環境、或由氫氣與氫氣所組成之環境。

【0088】本發明之一實施形態中，能夠將以上述第二燒成步驟所得到之合金粉末作為濺鍍靶製造時之原料來使用。另外，亦能夠對於前述合金粉末進而進行以下之處理。

【0089】

· 第三燒成步驟

將前述第二燒成後之合金粉末進而在非氧化性環境中進行燒成(第三燒成步驟)。如此般地藉由以2階段來進行燒成，能使構成二次粒子之一次粒子彼此更堅固地結合之同時，能更提高粒子之球狀度。前述燒成並未特別限定，能以任意之裝置來進行。典型而言，能夠使用電爐。

【0090】上述第三燒成步驟中，為了防止二次粒子彼此結合而成為粗大粒子，以在混合作為燒結抑制材料之碳酸鈣之狀態下來進行燒成。前述碳酸鈣之添加量或形態並

未特別限定，能夠與上述之第一燒成步驟設為相同。

【0091】前述第三燒成步驟，為了防止成分之氧化，而在非氧化性環境中進行。作為前述非氧化性環境並未特別限定，只要是非氧化性之環境即可，能夠使用任意者。典型而言，可使用氫氣環境、氬氣環境、由氫氣與氬氣所組成之環境、由氫氣與氬氣所組成之環境等。就所謂的確實地防止原料之氧化之觀點而言，較佳使用由氫氣與氬氣所組成之環境、或由氫氣與氬氣所組成之環境。

【0092】前述第三燒成步驟中之燒成溫度(第三燒成溫度)並未特別限定，只要是能夠燒成粉末之溫度即可，能設為任意之溫度。較佳的第三燒成溫度，將依存於以所使用之貴金屬合金之組成來決定的融點 T_M 。第三燒成溫度 T_3 較佳設為以下述式定義之 T_L 以上。另一方面，前述第三燒成溫度之上限亦未特別限定，若第三燒成溫度過高的話，合金粒子彼此會引起頸縮，而有生成粗粉之情形。因此，第三燒成溫度 T_3 較佳設為以下述式定義之 T_H 以下。

$$T_L (\text{°C}) = T_M (\text{K}) \times 0.55 - 273.15$$

$$T_H (\text{°C}) = T_M (\text{K}) \times 0.77 - 273.15$$

在此，將 T_M 設為構成貴金屬合金之全部之貴金屬元素之融點之加權平均。前述加權平均之計算時，使用各貴金屬元素之含有量(質量%)。

【0093】另外，前述第三燒成步驟中之燒成時間並未特別限定，較佳設為1小時以上。另一方面，就生產效率之觀點而言，較佳設為5小時以下。

【0094】

• 第二醋酸處理步驟

接下來，將上述第三燒成步驟後之合金粉末(燒成物)以醋酸來進行處理(第二醋酸處理步驟)。藉由施予醋酸處理，能夠除去燒成物中所包含之鈣。尚，若使用醋酸以外之酸(例如，鹽酸或硝酸)時，不僅是鈣，貴金屬元素亦會溶解，其結果，合金之均勻性會降低。對此，只要是醋酸，不論濃度為何，皆不會有溶解貴金屬元素之虞。因此，本發明中，於鈣之除去時使用醋酸為重要的。

【0095】 第二醋酸處理步驟之條件並未特別限定，能夠與上述之第一醋酸處理步驟設為相同。

【0096】

• 第二洗淨步驟

將前述第一醋酸處理後之合金粉末進行水洗、乾燥(第二洗淨步驟)。藉由進行水洗，能夠除去醋酸、或溶解於前述醋酸中之狀態之鈣。前述第二洗淨處理步驟之條件並未特別限定，能夠與上述之第一洗淨步驟設為相同。

【0097】 藉由以上之處理，能夠得到滿足上述之條件之貴金屬合金粉末。

【0098】

[燒結步驟]

接下來，將以上述合金粉末準備步驟所準備之合金粉末進行燒結來製成靶(燒結步驟)。進行前述燒結之方法並未特別限定，能夠以任意之方法來進行。在進行前述燒結

之際，較佳為在加熱合金粉末之同時，將該合金粉末進行加壓。前述加壓可與加熱同時進行，亦可在加熱之前進行加壓，亦可以是該雙方。進行前述加壓之方法並未特別限定，例如，能夠以前述合金粉末為置入於模具中之狀態下來進行加壓。前述加壓，可以是僅單軸方向來進行，亦可以是等向地進行。例如，能夠藉由熱壓燒結、熱等向壓加壓法(Hot Isostatic Pressing；HIP)或火花電漿燒結(Spark Plasma Sintering；SPS)來進行前述燒結。

【0099】進行前述燒結之際之條件並未特別限定，因應於所使用之貴金屬合金粉末來調整即可。例如，燒成溫度過低時，粉末彼此之接合將無法充分地進行。因此，前述燒結過程中之燒結溫度 T_s 較佳設為以下述式定義之 T_L 以上。另一方面，關於前述燒結溫度之上限亦未特別限定，即使是過度地提高燒成溫度，效果亦為飽和。因此，前述燒結溫度 T_s 較佳設為以下述式定義之 T_H 以下。

$$T_L (\text{°C}) = T_M (\text{K}) \times 0.51 - 273.15$$

$$T_H (\text{°C}) = T_M (\text{K}) \times 0.86 - 273.15$$

在此，將 T_M 設為構成貴金屬合金之全部之貴金屬元素之融點之加權平均。前述加權平均之計算時，使用各貴金屬元素之含有量(質量%)。

【0100】至前述燒結溫度為止之升溫，能夠以任意之速度來進行。例如，從升溫開始起至到達前述燒結溫度為止之時間(升溫時間)，可以是30~240分鐘，亦可以是60~180分鐘。

【0101】到達前述燒結溫度後，較佳為保持於該溫度。保持燒結溫度之時間並未特別限定，較佳設為30分鐘以上，又較佳設為1小時以上。另一方面，即使是過度長時間之保持，效果亦為飽和。因此，前述保持時間較佳設為5小時以下，又較佳設為4小時以下。

【0102】前述燒結步驟，為了防止成分之氧化，較佳在非氧化性環境中進行。作為前述非氧化性環境並未特別限定，只要是非氧化性之環境即可，能夠使用任意者。典型而言，可使用氫氣環境、氫氣環境、由氫氣與氮氣所組成之環境、由氫氣與氫氣所組成之環境等。就所謂的確實地防止原料之氧化之觀點而言，較佳使用由氫氣與氮氣所組成之環境、或由氫氣與氫氣所組成之環境。

【0103】使用任意之加熱裝置來進行前述燒成，能夠使用例如電爐。作為前述電爐，較佳為使用具備控制爐內環境之手段之電爐。

【0104】燒成步驟之後，亦可任意地進行加工或研磨。即，本發明之一實施形態中之濺鍍靶之製造方法，在燒結步驟之後，能夠任意地包含加工步驟及研磨步驟之一方或雙方。

[實施例]

【0105】以下，舉出本發明之實施例及比較例，來對於本發明之效果進行具體說明，但本發明並不限定於此。

【0106】

[實施例 1]

【0107】

· 合金粉末準備步驟

首先，藉由以下之程序來製造由 Ru、Rh、Pd、Ir 及 Pt 所組成之 5 元系貴金屬合金粉末。

【0108】作為原料粉末，準備 Pt、Pd、IrO₂、Ru、Rh 之粉末。前述粉末之中，作為 Pt、Pd 及 Rh 之粉末，分別使用 Pt black(鉑黑)、Pd black(鈀黑)、Rh black(銻黑)。另外，藉由將 RuO₂ 粉末還原來調製 Ru 粉末。

【0109】將前述原料粉末與碳酸鈣粉末及水混合來製成漿料。此時，因應所需地添加 pH 調整用鹼，來使前述漿料之 pH 成為表 1 所示之值。前述碳酸鈣之添加量，以重量比計，相對於前述原料粉末之合計量，設為 0.8 倍。另外，作為前述水，以重量比計，相對於前述原料粉末及前述碳酸鈣之合計，使用 2 倍量之純水。

【0110】接下來，利用行星磨機來混合前述漿料。混合條件設為回轉數：200rpm、混合時間：6 小時。另外，作為混合容器使用聚醯胺瓶，作為粉碎介質使用直徑 10mm 之聚醯胺球。

【0111】將前述混合後之漿料在 N₂-H₂ 環境中燒成，而製成合金粉末。具體而言，首先，將前述漿料利用乾燥機以 130℃ 進行乾燥，來除去水分，而得到混合粉。接下來，將前述混合粉放入坩堝中進行燒成。使用環境式升溫電爐來進行前述燒成。燒成時之環境設為 3% H₂/97% N₂ 氣

體環境，並設為燒成溫度：1300℃、燒成時間：5小時。

【0112】接下來，對於以前述燒成步驟所得到之合金粉末施予醋酸處理後，以純水洗淨，進行乾燥。

【0113】

(醋酸處理)

藉由以下之程序，實施前述醋酸處理3次。首先，將燒成物(合金粉末)放入純水中並進行攪拌。藉此，使燒成物中所包含之氧化鈣變化成氫氧化鈣。接下來，進而添加醋酸並進行攪拌，來使前述氫氧化鈣溶解。之後，停止攪拌並靜置，使粉末沈降，除去上清液。以上為1次之醋酸處理。之後，進而重複進行2次添加純水與醋酸並進行攪拌、靜置、除去上清。

【0114】接下來，藉由以下之程序進行3次以純水之洗淨。首先，在第3次之醋酸處理中除去上清液後，添加純水並進行攪拌。停止攪拌後，靜置來使粉末沈降，除去上清液。重複進行以上的洗淨3次。

【0115】

(乾燥)

上述洗淨之後，進行過濾並將水分與粉末分離，將所得到之粉末進行乾燥。前述乾燥為以130℃進行12小時。

【0116】將上述乾燥之後之粉末進行過篩，使凝集之粉末予以分解破碎。作為前述篩，使用篩孔距125 μ m之不銹鋼製之試驗篩。尚，篩上並未殘留粒子，全數通過篩子。

【0117】接下來，對於所得到之貴金屬合金粉末，藉由以下之程序來測量平均粒徑、微晶大小、XRD光譜中之波峰數量、EDX中之變動係數CV。將測量結果表示於表1。

【0118】

(平均粒徑)

使用MicrotracBEL製雷射繞射式粒度分布儀MT-3000，來測量所得到之貴金屬合金粉末之平均粒徑。具體而言，將合金粉末放入至在該粒度分布儀內循環之六偏磷酸Na水溶液中，並以超音波分散1分鐘後，測量粒度分布。將所得到之體積基準之50%粒徑(D50)設為貴金屬合金粉末之平均粒徑。

【0119】

(微晶大小)

藉由Rigaku製X射線繞射裝置Ultima IV來測量所得到之貴金屬合金粉末之微晶大小。在前述測量之際，將測量對象之粉末填充至粉末測量用玻璃槽(glass cell)中，來製成樣品。將測量條件設為，靶：Cu、管電壓：40kV、管電流：40mA、掃描範圍：10~100°、採樣間隔：0.02°、掃描速度：30°/min。從藉由前述測量所得到之繞射波峰之半值寬，依據Scherrer式來求得微晶大小。

【0120】

(XRD光譜中之波峰數量)

在以上述微晶大小之測量所得到之XRD光譜中，求得

繞射角 2θ 為 $38\sim 44^\circ$ 之範圍內被觀察到的波峰之數量。尚，在計數波峰數量時，藉由高斯曲線擬合(Gaussian curve fitting)來將XRD波峰予以波峰分離，並將波峰寬 0.1° 以上且波峰強度為最大波峰之 $1/100$ 以上者，視為波峰。

【0121】

(EDX中之變動係數CV)

從能量分散型X射線分光法之測量結果，來計算出所得到之貴金屬合金粉末中所包含之各貴金屬元素之含有量之變動係數CV。測量為使用日本電子製之掃描型電子顯微鏡(SEM)-能量分散型X射線分析裝置(EDX)JSM-6010LA，將前述合金粉末固定於碳膠帶上，來製成測量樣品。將測量條件設為，倍率：3000倍、加速電壓：20kV。以前述條件下，對於隨機選擇之30點進行EDX定量測量，求得各貴金屬元素之含有量。從所得到之含有量之平均值及標準偏差，來計算出變動係數CV。

【0122】由表1所示之結果可得知般，藉由以上之程序，能得到具備高的結晶性，且組成之均勻性為優異之貴金屬合金粉末。

【0123】

[表1]

		貴金屬合金粉末(原料)							
粉末No.	製造條件	測量結果					EDX變動係數		
		平均粒徑 (μm)	微品大小 (nm)	XRD 波峰數量	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt
貴金屬合金粉末1	pH 9.0	1.1	90.7	1	0.148	0.106	0.132	0.133	0.100

【0124】

· 燒結步驟

接下來，將所得到之貴金屬合金粉末進行燒結，來製作濺鍍靶。本實施例中，藉由熱壓燒結來實施前述燒結。具體的程序如同下述。

【0125】 首先，將上述貴金屬合金粉末238g投入至石墨製之燒結模具中。前述燒結模具之內部形狀為80mm×80mm。接下來，將前述燒結模具內之粉末以氮環境中、溫度1100℃、壓力15.5MPa、保持時間30分鐘之條件，進行熱壓。放冷後，從燒結模具中取出濺鍍靶。

【0126】 利用市售之自動切斷機，將所得到之濺鍍靶切斷，可無問題地進行切斷。切斷後之端面具有金屬光澤。另外，前述濺鍍靶能以通常之方法進行研磨，研磨後之表面具有金屬光澤。如此般地，本發明之濺鍍靶能夠以通常之方法進行加工或研磨，就此點而言，亦可稱為適合作為靶材料。

【0127】 接下來，對於所得到之濺鍍靶，藉由以下之程序來測量微晶大小、XRD光譜中之波峰數量、EDX中之變動係數CV。將測量結果表示於表2。

【0128】

(微晶大小)

藉由Rigaku製X射線繞射裝置Ultima IV來測量所得到之靶之微晶大小。在前述測量之際，將測量對象之靶製成樣品。將測量條件設為，靶：Cu、管電壓：40kV、管電

流：40mA、掃描範圍：10~100°、採樣間隔：0.02°、掃描速度：30°/min。從藉由前述測量所得到之繞射波峰之半值寬，依據 Scherrer 式來求得微晶大小。

【0129】

(XRD光譜中之波峰數量)

在以上述微晶大小之測量所得到之 XRD 光譜中，求得繞射角 2θ 為 38~44° 之範圍內被觀察到的波峰之數量。尚，在計數波峰數量時，藉由高斯曲線擬合來將 XRD 波峰予以波峰分離，並將波峰寬 0.1° 以上且波峰強度為最大波峰之 1/100 以上者，視為波峰。

【0130】

(EDX中之變動係數 CV)

從能量分散型 X 射線分光法之測量結果，來計算出所得到之靶中所包含之各貴金屬元素之含有量之變動係數 CV。測量為使用日本電子製之掃描型電子顯微鏡 (SEM)- 能量分散型 X 射線分析裝置 (EDX) JSM-6010LA，將前述靶固定於碳膠帶上，來製成測量樣品。將測量條件設為，倍率：3000 倍、加速電壓：20kV。以前述條件下，對於隨機選擇之 30 點進行 EDX 定量測量，求得各貴金屬元素之含有量。從所得到之含有量之平均值及標準偏差，來計算出變動係數 CV。

【0131】

[表2]

濺鍍靶									
No.	使用之粉末	製造方法	微晶大小 (nm)	XRD 波峰數量	測量結果				
					Ru	Rh	Pd	Ir	Pt
實施例1	貴金屬合金粉末1	熱壓燒結	33.4	1	0.066	0.058	0.075	0.081	0.065
比較例1	混合粉末	電弧熔解	-	4	0.245	0.072	0.531	0.303	0.193
比較例2	混合粉末	混練後、燒結	-	7	1.692	0.549	0.211	0.956	0.308
比較例3	貴金屬合金粉末1	電弧熔解	-	2	0.186	0.049	0.399	0.239	0.155

【0132】由表2所示之結果可得知般，藉由以上之程序，能得到組成之均勻性為優異，且具備高結晶性之濺鍍靶。

【0133】使用上述濺鍍靶，實際進行磁控管濺鍍，來製作貴金屬合金粉末膜。對於所得到之膜，與靶之評估以相同之方法來測量EDX中之變動係數CV，其結果，Ru、Rh、Pd、Ir及Pt之變動係數分別為0.135、0.107、0.137、0.149、0.112。由該結果可得知，只要使用滿足本發明之條件之濺鍍靶，將能得到組成之均勻性為優異之貴金屬合金膜。尚，藉由濺鍍所得到之膜，一般為非晶質。因此，無法測量上述膜之XRD光譜。

【0134】

[比較例1]

接下來，為了用於比較，將混合粉末燒結來製作濺鍍靶。作為前述混合粉，使用以各貴金屬元素成為等原子量之方式來混合Ru粉、Rh粉、Pd粉、Ir粉及Pt粉而得到之混合粉。所使用之各元素之粉末為化學還原粉，各粉末之平均粒徑為數百 μm ~1 μm 左右。

【0135】將前述混合粉10g投入至水冷銅爐床中，藉由電弧熔解使其完全熔解後，放冷至室溫，從前述水冷銅爐床中取出。前述電弧熔解為在Ar環境中實施。其他之條件與上述實施例1為相同。

【0136】對於所得到之濺鍍靶，與上述實施例1以相同之方法來測量XRD光譜中之波峰數量、EDX中之變動係

數 CV。將測量結果一併表示於表 2。尚，比較例 1 之靶時，在計算微晶大小之際所使用之 XRD 光譜中，被觀察到複數之波峰。因此，無法無歧義地 (unambiguous) 決定微晶大小，故表 2 中未表示微晶大小。

【0137】由表 2 所示之結果可得知般，使用混合粉之比較例 1 時，XRD 光譜中之波峰數量為 4 條，因此無法均勻地合金化。另外，EDX 中之變動係數 CV 之值，相較於實施例 1 亦大幅變大。因此亦可得知，組成之均勻性為差。電弧熔解法時，即便是各粉末為暫時熔解、並混合，但使用混合粉之情形時，仍無法得到組成為均勻之靶。

【0138】

[比較例 2]

將與上述比較例 1 為相同之混合粉末進行燒結，來製作濺鍍靶。但是，該比較例 2 中，為了使各元素之粉末更均勻地混合，藉由以下之程序來製作靶。

【0139】首先，具體而言，首先將前述混合粉、樹脂及溶劑混合來製成糊料狀。將前述糊料中之含有量設為，混合粉：80 質量%、樹脂：1.8 質量%、溶劑：18.2 質量%。分別是作為前述樹脂，使用乙基纖維素，作為前述溶劑，使用 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇單異丁酸酯 (texanol)。

【0140】接下來，將所得到之糊料進而使用 3 軸輥磨機並混練足夠之時間，使各成分充分地分散。

【0141】接下來，藉由網板印刷法，將上述糊料以膜狀之方式來塗佈於氧化鋁基板上。接下來，以 120°C 進行

乾燥，使被塗佈之糊料中所包含之溶劑揮發來製成薄膜。將所得到之薄膜自基材剝離，在坩堝內粉碎，來得到貴金屬粉末與樹脂為充分均勻混合之狀態之貴金屬粉末-樹脂混合粉。

【0142】接下來，對於前述貴金屬粉末-樹脂混合粉施加壓力來製作成形體(壓粉體)。之後，進而將前述成形體以1300℃進行燒結，而得到燒結體(靶)。尚，該條件係設為與上述比較例1為相同。

【0143】對於所得到之濺鍍靶，與上述實施例1以相同之方法來測量XRD光譜中之波峰數量、EDX中之變動係數CV。將測量結果一併表示於表2。尚，比較例2之靶時，在計算微晶大小之際所使用之XRD光譜中，被觀察到複數之波峰。因此，無法無歧義地決定微晶大小，故表2中未表示微晶大小。

【0144】由表2所示之結果可得知般，使用混合粉之比較例2時，即便是使用樹脂與溶劑並充分均勻地混練，更以1300℃之足夠高溫來進行燒成，但組成之均勻性亦較實施例1為差。

【0145】

[比較例3]

接下來，為了用於比較，使用電弧熔解來取代熱壓燒結，除此之外與上述實施例1以相同之條件來製作濺鍍靶。電弧熔解之條件係設為與上述比較例1為相同。

【0146】對於所得到之濺鍍靶，與上述實施例1以相

同之方法來測量XRD光譜中之波峰數量、EDX中之變動係數CV。將測量結果一併表示於表2。尚，比較例3之靶時，在計算微晶大小之際所使用之XRD光譜中，被觀察到複數之波峰。因此，無法無歧義地決定微晶大小，故表2中未表示微晶大小。

【0147】由表2所示之結果可得知般，使用電弧熔解之比較例1時，即便是使用與實施例1為相同之貴金屬合金粉末1來作為原料，但XRD光譜中之波峰數量仍為2條，而無法均勻地合金化。另外，EDX中之變動係數CV之值，相較於實施例1亦大幅變大。因此亦可得知，組成之均勻性為差。之所以組成會如此般地變得不均勻，認為是使合金暫時熔解後再固化之際產生了偏析之緣故。

【0148】由以上之結果可得知般，為了得到滿足本發明之條件之組成之均勻性為優異之濺鍍靶，必須將已事先均勻地合金化之原料粉末燒結，來製作靶。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種濺鍍靶，其係由貴金屬合金所組成之濺鍍靶，

前述貴金屬合金由5種以上的貴金屬元素所組成，且X射線繞射光譜中在繞射角 2θ 為 $38\sim 44^\circ$ 之範圍內被觀察到的波峰之數量為1。

【請求項2】如請求項1之濺鍍靶，其中，對於前述貴金屬元素之全部，藉由能量分散型X射線分光法進行測量，含有量之變動係數CV為0.2以下。

【請求項3】一種濺鍍靶之製造方法，其係由貴金屬合金所組成之濺鍍靶之製造方法，包含下述之步驟：

合金粉末準備步驟：準備作為原料之合金粉末；及，

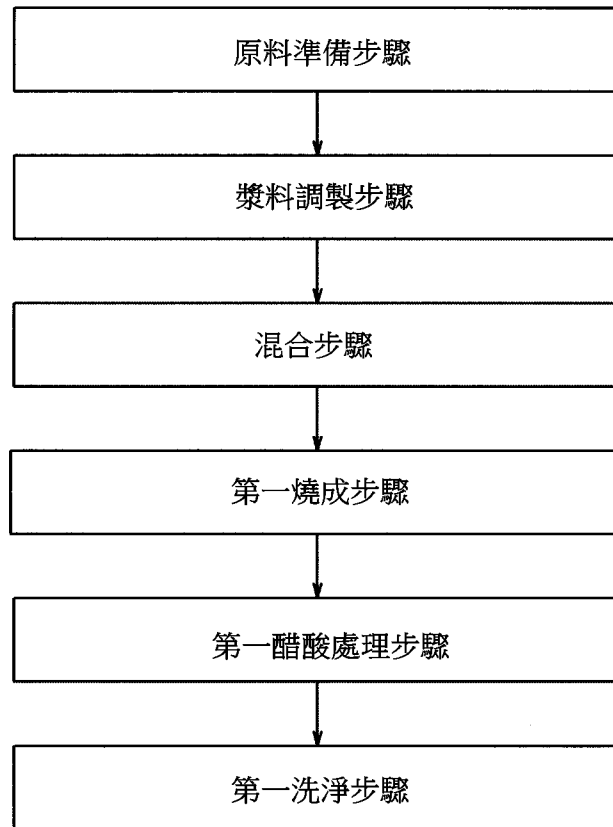
燒結步驟：將前述合金粉末進行燒結，

前述合金粉末係由5種以上的貴金屬元素之合金所組成之貴金屬合金粉末，且

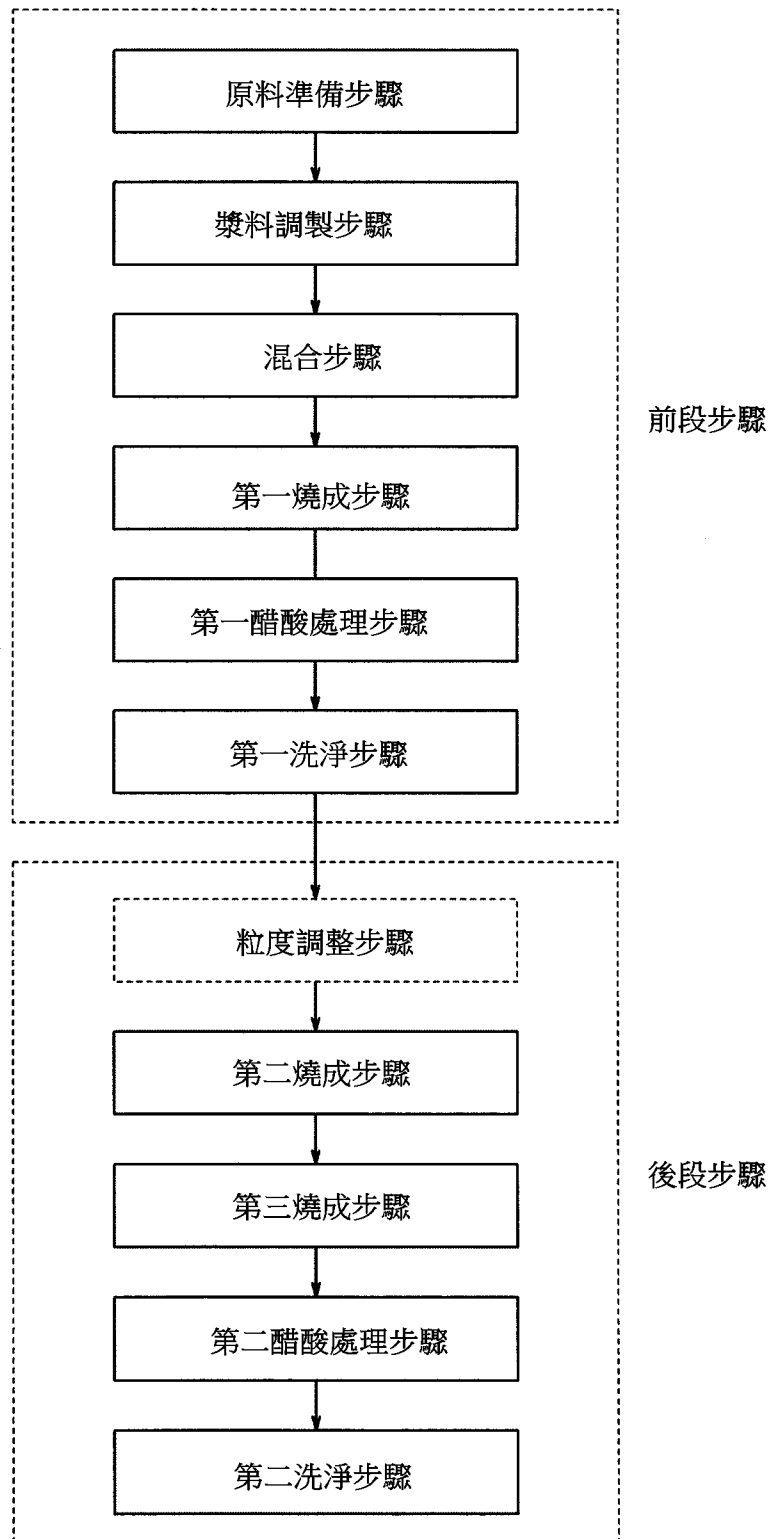
平均粒徑為 $0.1\sim 100\mu\text{m}$ ，

X射線繞射光譜中在繞射角 2θ 為 $38\sim 44^\circ$ 之範圍內被觀察到的波峰之數量為1。

【發明圖式】



【圖 1】



【圖 2】