

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480021992.0

[51] Int. Cl.

C23C 14/34 (2006.01)

C22C 16/00 (2006.01)

C22C 5/00 (2006.01)

C22C 9/00 (2006.01)

C22C 19/07 (2006.01)

C22C 45/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 2 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 100457963C

[51] Int. Cl. (续)

C22C 45/10 (2006.01)

[22] 申请日 2004.7.14

[21] 申请号 200480021992.0

[30] 优先权

[32] 2003.8.5 [33] JP [31] 286876/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/010361 2004.7.14

[87] 国际公布 WO2005/012591 日 2005.2.10

[85] 进入国家阶段日期 2006.1.27

[73] 专利权人 日矿金属株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 井上明久 木村久道 笹森贤一郎

矢作政隆 中村笃志 高桥秀行

[56] 参考文献

JP2002-16663A 2002.1.18

JP2002-363615A 2002.12.18

JP2000-144380A 2000.5.26

JP2002-212716A 2002.7.31

JP2003-3222A 2003.1.8

JP5-17868A 1993.1.26

JP2002-69550A 2002.3.8

JP2000-207725A 2000.7.28

审查员 傅晓亮

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 樊卫民 郭国清

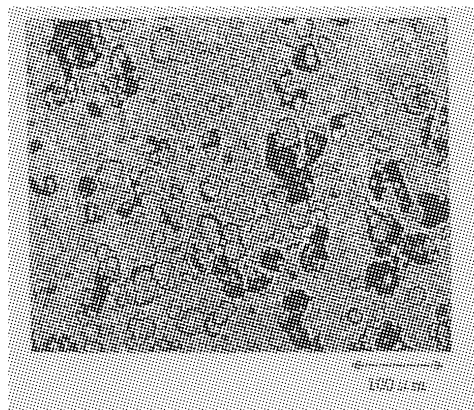
权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 4 页

[54] 发明名称

溅射靶及其制造方法

[57] 摘要

本发明涉及一种具有平均结晶尺寸为 1nm ~ 50nm 的组织的烧结体溅射靶，特别是由 3 元系以上的合金组成，以从 Zr、Pd、Cu、Co、Fe、Ti、Mg、Sr、Y、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、稀土类金属中选择的至少一种元素作为主要成分的烧结体溅射靶。通过烧结喷雾粉制造该靶。能够代替结晶组织粗糙，且通过成本高的把熔融金属粹火得到的块状金属玻璃，提供具有通过烧结法得到的高密度的极其微细且均匀的组织的靶。



1. 一种溅射靶，其特征在于，具有平均结晶尺寸为 1nm~5nm 的组织，由以选自 Zr、Pt、Pd、Fe、Co、Cu 中的至少一种元素为主要成分，且以原子比率计含有 50at% 以上的该主要成分的 3 元系以上合金组成，具备满足 12% 以上的原子半径差以及负的混合热的金属玻璃的条件，具有 96.4% 以上的相对密度，是通过烧结喷雾粉得到的非晶质体。

2. 根据权利要求 1 所述的溅射靶，其特征在于，具有平均结晶尺寸为 1nm~2nm 的组织。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的溅射靶，其特征在于，是以 Zr 作为主要成分的 3 元系以上的合金，而且，含有选自 Cu、Ni、Al 中的至少一种以上的元素。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的溅射靶，其特征在于，是以 Pt 作为主要成分的 3 元系以上的合金，而且，含有选自 Pd、Cu、P 中的至少一种以上的元素。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的溅射靶，其特征在于，是以 Pd 作为主要成分的 3 元系以上的合金，而且，含有选自 Cu、Ni、P 中的至少一种以上的元素。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的溅射靶，其特征在于，是以 Fe 作为主要成分的 3 元系以上的合金，而且，含有选自 Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W 中的至少一种成分和 B。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的溅射靶，其特征在于，是以 Co 作为主要成分的 3 元系以上的合金，而且，含有选自 Fe、Ta、B 中的至少

一种以上的元素。

8. 如权利要求 1 或 2 所述的溅射靶，其特征在于，是以 Cu 作为主要成分的 3 元系以上的合金，而且，含有选自 Zr、Ti 中的至少一种上的元素。

9. 如权利要求 1~8 中任一项所述的溅射靶的制造方法，其特征在于，通过烧结气体喷雾粉来制造。

溅射靶及其制造方法

技术领域

本发明涉及一种能得到具有均匀且超微细组织，抑制粒子产生的，均匀性良好的薄膜的溅射靶及其制造方法。

背景技术

近年来，在电子领域、耐腐蚀材料和装饰领域、催化剂领域、切削·研磨材料和耐磨性材料的制作等众多的领域，使用形成金属或陶瓷材料等覆膜的溅射靶。

溅射法这种方法在上述领域已是人们熟知的方法。但是，最近，特别是在超微细加工技术领域，要求适合于形成复杂形状的覆膜的溅射靶。

成膜技术在上述的超微细加工技术方面已成为主要技术。但是，因为在超微细加工上就连所形成的膜的晶粒界面也成为问题，所以要求在形成薄膜时，能形成没有晶粒界面的膜，既非晶膜或以其为标准的膜的成膜方法。

上述的溅射法作为成膜法是优良的。但是，由于靶的组成、组织、性质等直接反映在薄膜的性能形状上，所以要求能容易形成非晶膜或以其为标准的膜的金属玻璃制的靶材料。

以往，制造块状金属玻璃的方法提出的方案例如有如下方法：将装入石英管内的熔融金属淬火，得到棒状金属玻璃的水淬方法；使用水冷后的铜制模型进行电弧溶解淬火的方法；在铜制模型上将金属溶解后，由上模型挤压淬火，得到金属玻璃的模压铸造法；用高压进行

射出成型，由铜制模型进行淬火的方法；在旋转圆盘上使金属液体凝固，制造金属玻璃线材的方法等（例如：参照功能材料[块状金属玻璃制造法]、2002年6月号 Vol.22 No.6、26～31页）。

可是，这些制造方法都是由熔融金属制造的方法，由于以淬火为条件，所以，因需要在装置上下工夫，使其吻合所述的淬火条件，故存在成本非常高的缺点。另外，可以制造的形状也受限，存在只能制造数 cm ϕ 的靶的问题。

发明内容

本发明以如下内容作为课题：提供一种结晶组织极其微细、具有均匀组织的高品质且实用性强的较大的靶材，所制造的超微细加工用涂层膜，能代替以前的结晶组织粗糙，且通过成本高的金属液体的淬火得到的块状的金属玻璃，例如：由于采用粉末冶金法，从而不发生粒子等的缺陷和组成不均匀的问题。

本发明提供：

- 1、一种溅射靶，其特征在于，具有平均结晶尺寸为 1nm～50nm 的组织。
- 2、一种溅射靶，其特征在于，具有平均结晶尺寸为 1nm～5nm 的组织。
- 3、一种溅射靶，其特征在于，具有平均结晶尺寸为 1nm～2nm 的组织。
- 4、如上述 1～3 中任一项所记载的溅射靶，其特征在于：其由 3 元系以上的合金组成。
- 5、如上述 1～4 中任一项所记载的溅射靶，其特征在于：从 Zr、Pt、Pd、Fe、Co、Cu 中选择至少一种元素作为主要成分，按原子比率计，含有 50at% 以上。
- 6、如上述 1～5 中任一项所记载的溅射靶，其特征在于：具备满足 3 元系、12% 以上的原子半径差，以及负的混合热的金属玻璃的主

要条件。

7、如上述 1~6 中任一项所记载的溅射靶，其特征在于：其是以 Zr 为主要成分的 3 元系以上的合金，并且，含有从 Cu、Ni、Al 选择的至少一种以上的元素。

8、如上述 1~6 中任一项所记载的溅射靶，其特征在于：其是以 Pt 为主要成分的 3 元系以上的合金，并且，含有从 Pd、Cu、P 选择至少一种以上的元素。

9、如上述 1~6 中任一项所记载的溅射靶，其特征在于：其是以 Pd 为主要成分的 3 元系以上的合金，并且，含有从 Cu、Ni、P 选择的至少一种以上的元素。

10、如上述 1~6 中任一项所记载的溅射靶，其特征在于：其是以 Fe 为主要成分的 3 元系以上的合金，并且，含有从 Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W 选择的至少一种成分和 B。

11、如上述 1~6 中任一项所记载的溅射靶，其特征在于：其是以 Co 为主要成分的 3 元系以上的合金，并且，含有从 Fe、Ta、B 选择的至少一种以上的元素。

12、如上述 1~6 中任一项所记载的溅射靶，其特征在于：其是以 Cu 为主要成分的 3 元系以上的合金，并且，含有从 Zr、Ti 选择至少一种以上的元素。

13、如上述 1~12 中任一项所记载的溅射靶的制造方法，其特征在于：其通过烧结气体喷雾粉来制造。

本发明涉及一种靶，其代替结晶组织粗糙，且通过成本高的把熔融金属粹火得到的块状金属玻璃，具有通过烧结法得到高密度的均匀的组织，在使用这种靶进行溅射时，溅射后的靶的表面成为光滑的腐蚀面，膜的均匀性 (uniformity) 良好，并且具有几乎不发生击穿和不发生粒子的优良效果。

附图说明

图 1 是实施例 1 的靶的组织观测照片。

图 2 是实施例 1 的靶的 XRD 分布图。

图 3 是实施例 1 的溅射后的靶腐蚀面的 SEM 图像。

图 4 表示实施例 1 的靶的测定了腐蚀面的表面粗糙度的结果的图。

图 5 是比较例 1 的靶的组织观测照片。

图 6 是比较例 1 的靶的 XRD 分布图。

图 7 是比较例 1 的溅射后的靶腐蚀面的 SEM 图像。

图 8 表示比较例 1 的靶的腐蚀面的测定了表面粗糙度的结果的图。

具体实施方式

本发明的溅射靶具有平均结晶的尺寸为 $1\text{nm}\sim 50\text{nm}$ ，优选平均结晶的尺寸为 $1\text{nm}\sim 5\text{nm}$ ，更优选平均结晶子的尺寸为 $1\text{nm}\sim 2\text{nm}$ 的组织。

如果靶自身的结晶粒直径小的话，溅射腐蚀后的表面粗糙度较平滑，能得到抑制使产品的成品率降低和产生粒子的效果。

特别指出，非晶质状态是关于粒子降低的最终组织形态。并且，组织的非晶质化或者超微细化使靶组织及其组成的均匀性得到改善，使用了该靶的产品不会产生组成等的不均匀性的问题。

本发明的靶特别是由 3 元系以上的合金组成，以从 Zr、Pd、Cu、Co、Fe、Ti、Mg、Sr、Y、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、稀土类金属中选择的至少一种元素作为主要成分。

这些元素根据强磁性薄膜、高机械强度薄膜、高耐腐蚀性薄膜、高电流传导性等的用途适当选择。并且，为发挥这些特性，主要成分的原子比例优选 50at% 以上。

更优选，主要成分以外的元素具有作为构成金属玻璃必要条件的，相对其它成分的元素原子半径为 12% 以上的较大的尺寸差值，合金类满足负的混合热而得到的合金，可以确保稳定的非晶质形成能。

并且，为确保非晶质形成能，在 3 元系中，第二成分（第二个原子比例较大的成分）的元素按原子比例优选 5at% 以上。

在以 Zr 为主要成分时，优选含有 Zr 50at% 以上，其他成分的元素为了满足形成金属玻璃的必要条件，分别含有从 Cu、Ni、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zn、Ga、Ge、As、Se 和 Al、Si、P、S、B、C、N 中选择的一种成分以上。

作为这种金属玻璃制靶的代表，例如有：Zr₆₅—Cu_{17.5}—Ni₁₀—Al_{7.5}（原子比率）。

在以 Pt 为主要成分时，优选含有 Pt 50at% 以上，其他成分的元素为了满足形成金属玻璃的必要条件，分别含有从 Pd、Cu、Ni、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zn、Ga、Ge、As、Se 和 Al、Si、P、S、B、C、N 中选择的一种成分以上。

作为这种金属玻璃制靶的代表，例如有：Pt₅₀—Pd₁₀—Cu₁₈—P₂₂（原子比率）。

在以 Pd 为主要成分时，优选含有 Pd 50at% 以上，其他成分的元素为了满足形成金属玻璃的必要条件，分别含有从 Cu、Ni、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zn、Ga、Ge、As、Se 和 Al、Si、P、S、B、C、N 中选择的一种成分以上。

作为这种金属玻璃制靶的代表,例如有: Pd78—Cu6—Si16 (原子比率)。

在以 Fe 为主要成分时,优选含有 Fe 50at% 以上,其他成分的元素为了满足形成金属玻璃的必要条件,分别含有从 Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Hf、Ta、W 和 Al、Si、P、S、B、C、N 中选择的一种成分以上。

作为这种金属玻璃制靶的代表,例如有: Fe70—Zr10—B20 (原子比率)。

在以 Co 为主要成分时,优选含有 Co 50at% 以上,其他成分的元素为了满足形成金属玻璃的必要条件,分别含有从 Cu、Ni、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Zn、Ga、Ge、As、Se 和 Al、Si、P、S、B、C、N 中选择的一种成分以上。

作为这种金属玻璃制靶的代表,例如有: Co72.5—Al12.5—B15 (原子比率)。

在以 Cu 为主要成分时,优选含有 Cu 50at% 以上,其他成分的元素为了满足形成金属玻璃的必要条件,分别含有从 Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Hf、Ta、W 和 Al、Si、P、S、B、C、N 中选择的一种成分以上。

作为这种金属玻璃制靶的代表,例如有: Cu60—Zr30—Ti10 (原子比率)。

本发明的溅射靶,例如通过在细颈瓶中溶解、电弧溶解、高频溶解等将上述成分的原料溶解(合金化),把得到的合金再溶解,根据

情况一直利用上述原料溶解工序，用气体喷雾法、水喷雾法、油喷雾法等喷雾法制造合金粉末。

使用热压和等离子体烧结（SPS）法等对该合金粉末进行处理，制造靶。

在制造气体喷雾粉的时候，例如喷射气体使用氩气体，使用 0.8 mm ϕ 的石英喷嘴喷射进行制造。喷雾气体压力例如在 80 kgf/cm²、金属液体气体压力在 0.3kgf/cm² 下进行。并且，作为烧结（等离子体烧结法：SPS）的条件，把压力机压力 600Mpa、温度：结晶化温度以下的温度作为大致的标准实行（按照组成变更条件）。

喷雾粉的直径优选 1nm 以上，50 μ m 以下。在喷雾粉粗的情况下，即当超过 50 μ m 时，结晶的尺寸有变大的倾向。另一方面，当不足 1nm 时，结晶的尺寸过小，在气体喷雾方面不会成为这样的微粉，是不实际的。并且，上述气体的喷雾条件和烧结条件是可以根据材料任意变更的，不一定受上述条件的限制。

关于烧结条件的设定，基本上在结晶化温度和玻璃化转变温度之间进行，如若烧结密度上升到在实用上没有问题的水平（相对密度在 90%以上），则优选在玻璃化转变点附近进行。当相对密度不足 90% 时，溅射后的表面有变粗糙的倾向。而且，优选烧结时的烧结时间要尽可能短，以维持玻璃状态。

将这样制造的烧结体加工成规定的形状（机械加工、研磨等的表面加工），得到靶。得到的本发明的溅射靶具有纳米大小的超微细均匀的组织。并且，本发明的靶具有可以容易制造 100mm ϕ 以上靶的特征。

当使用这样的靶进行溅射时，膜的均匀性良好，并且，击穿和粒

子的发生被抑制，得到更能使靶成膜的品质改进的显著效果。

本发明的溅射靶不限于超微细加工技术的成膜，当然也可以在制造通常的非晶型的薄膜或结晶型的薄膜中使用。

实施例

下面对实施例进行说明。另外，本实施例因为是发明的一个例子，所以本发明不受这些实施例的限制。即，含有属于本发明技术思想的其它方式及变形。

（实施例 1）

溶解 $\text{Zr65}-\text{Cu17.5}-\text{Ni10}-\text{Al 7.5}$ （原子比率）合金，使用氩气为喷射气体，从 $0.8\text{mm}\phi$ 的石英喷嘴喷射该溶液，制造喷雾粉。这时以喷雾气体压力 80kgf/cm^2 、金属液体气体压力 0.3kgf/cm^2 实施。

其次，使用该喷雾粉，在接近结晶化的温度即 410°C 、 600Mpa 的条件下通过等离子体烧结法（SPS 法）烧结，得到 $216\text{mm}\phi$ 、 8.4mm 的烧结体。密度是 6.70g/cm^3 （通过阿基米德法），溶解品密度是 6.716g/cm^3 。因此，相对密度是 99.8% 其被致密化。

图 1 表示该靶的组织观测照片。图 1 中看到如下形态，未观测到晶粒界面（处于非晶质状态），喷雾粉直接被压缩，形成块状物。

为确认等离子烧结体的非晶质性，通过 X 线衍射观测样品。半宽度是 6.18° 、从 Scherrer 的式子算出的平均结晶尺寸是 $14\text{\AA}$ (1.4nm)，确认 SPS 处理后结晶也不成长，是非晶质。

图 2 表示这种 XRD 分布图。其中，把喷雾前的母合金结晶化，在粒内观测到了 2 相的片层构造。

其次,使用该靶,以 10mTorr、纯 Ar 中,300W 的条件,实施溅射。其结果是,形成了结晶尺寸为 14Å 的纳米结晶组织膜。并且,膜的均匀性良好,几乎没有击穿和粒子发生的现象。

如图 3 (腐蚀面的 SEM 图象) 所示,观测溅射后的靶表面的结果是,得到平滑的腐蚀面。并且,图 3 的纵条是机床加工痕迹。图 4 是测定腐蚀面的表面粗糙度的结果。溅射后的靶表面粗糙度是 0.25μm。

(比较例 1)

把与实施例的组成相同的 Zr₆₅-Cu_{17.5}-Ni₁₀-Al_{7.5} (原子比率)材料通过电弧溶解成为锭,将其在机床上加工制成靶。靶的密度是 6.716 g/cm³。

图 5 表示观测这种靶组织的照片。在图 5 中,观测到具有 2 相片层构造的组织。图 6 表示这种 XRD 分布图。

其次,使用该靶,以 10mTorr、纯 Ar 中、300W 的条件实施溅射。其结果是,膜的均匀性较差,也观测到了击穿和粒子的发生。

观测到溅射后的靶表面的结果,如图 7 (腐蚀面的 SEM 图象) 所示,得到凹凸较大的腐蚀面。并且,图 7 的纵条是机床加工痕迹。图 8 是测定腐蚀面的表面粗糙度的结果。溅射后的靶的表面粗糙度为 0.87μm,也是比非晶质品的 3.5 倍还大的值。

由以上内容可知,溶解品(结晶质)和本发明实施例中的非晶质材料在靶的特性有大的差异。

(实施例 2~6)

其次,在本发明的范围内,改变各种组成,以与实施例 1 相同的

条件制造喷雾粉，将其烧结成靶。这种制造条件和结晶状态、平均结晶尺寸、溅射后靶的表面的粗糙度如表 1 所示。并且，在表 1 中，也将上述的实施例 1 和比较例 1 的条件跟结果对比表示。

再次，使用该靶，以 10mTorr，纯 Ar 中，300W 的条件实施溅射。其结果是，无论哪种情况，都和实施例 1 相同，膜的均匀性（均匀）良好，几乎没有击穿和粒子发生的现象。

并且，观测溅射后的靶表面，其结果是，能得到平滑的腐蚀面。能得到和图 3 相同的结果。测定腐蚀面的表面粗糙度，其结果如表 1 所示，可看出都是较小的值。

（比较例 2～14）

下面，表示在本发明的范围以外的范围的各种组成的比较例 2～14。都是烧结成为靶。该制造条件和结晶状态、平均结晶尺寸、溅射后靶的表面粗糙度同样如表 1 所示。

比较例 2 是和实施例 1 相同，是喷雾粉，可是，结晶尺寸为 80nm。在这种情况下，溅射后的靶的表面粗糙度为 $1.42\ \mu\text{m}$ ，膜的均匀性较差，也可以观测到击穿和粒子的发生。

比较例 3—7 是 2 成分类型，比较例 8—12 是 3 成分类型，都是结晶质靶。

使用比较例 2—12 的靶，以 10mTorr、纯 Ar 中、300W 的条件实施溅射，其结果是，都可以形成块状模样的膜，并且膜的均匀性较差，也观测到击穿和粒子的发生。观测溅射后的靶表面的结果是，得到和图 7 一样的凹凸大的腐蚀面。

比较例 13 和实施例 1 是同样的组成，其表示因 SPS 烧结温度低

(350℃)，所以烧结不充分，密度降低为 88.4 的情况。这样，密度低的材料给成膜的均匀性带来影响，所以不优选。

比较例 14 是使用了喷雾粉的直径为 103 μm 的粗粉的情况。这种情况由于溅射后的靶表面变粗，膜的均匀性也变差，所以不优选。

表 1

	组成	喷雾 粉的 尺寸 μm	SPS 温度 $^{\circ}\text{C}$	相对 密度	结晶 状态	平均 结晶 尺寸 nm	表面 粗糙 度 μm
实施例 1	Zr65Al7.5Ni10Cu17.5	39	410	98.2	非晶质	1.4	0.25
实施例 2	Pd78Cu6Si16	45	400	97	非晶质	0.8	0.12
实施例 3	Cu60Zr30Ti10	34	480	98.3	非晶质	1.2	0.34
实施例 4	Co72.5Al12.5B15	40	520	96.4	非晶质	1.8	0.20
实施例 5	Fe70Zr10B20	36	520	98.8	非晶质	2	0.18
实施例 6	Pd50Cu15Si35	42	400	97.4	非晶质	1.7	0.12
比较例 1	Zr65Al7.5Ni10Cu17.5	—	—	99.8	结晶质	35	0.87
比较例 2	Zr65Al7.5Ni10Cu17.5	39	410	98.2	结晶质	80	1.42
比较例 3	Zr65Cu35	45	520	95.5	结晶质	35	1.10
比较例 4	Pd78Si22	43	500	96.2	结晶质	85	2.51
比较例 5	Cu60Ti40	58	530	95.1	结晶质	14	3.42
比较例 6	Co72.5Al27.5	44	500	97.5	结晶质	26	1.23
比较例 7	Fe70Zr30	36	550	93.2	结晶质	23	2.19
比较例 8	Zr34Al30Ni30Cu6	39	530	97.5	结晶质	35	2.51
比较例 9	Pd34Cu33Si33	35	500	96.4	结晶质	8.5	3.42
比较例 10	Cu34Zr33Ti33	43	550	98.8	结晶质	1.40	1.23
比较例 11	Co34Al33B33	43	550	97.9	结晶质	25	2.19
比较例 12	Fe34Zr33B33	39	550	95.6	结晶质	23	2.19
比较例 13	Zr65Al7.5Ni10Cu17.5	39	350	88.4	非晶质	3.4	1.26
比较例 14	Zr65Al7.5Ni10Cu17.6	103	410	98.4	结晶质	100	3.52

实施例和比较例的制法：使用喷雾粉实施 SPS。但是，比较例 1 是用电弧溶解的，比较例 2 是使用喷雾粉实施 SPS 后退火。表面粗糙度：表示溅射后的靶表面粗糙度。

产业上的可利用性

本发明涉及通过烧结法得到具有高密度和均匀组织的靶，在使用这种靶实施溅射时，溅射后的靶表面变为光滑的腐蚀面，膜的均匀性（均匀）良好，并且，具有几乎不发生击穿和粒子的优良效果，所以对超微细加工用的涂层膜特别有用。

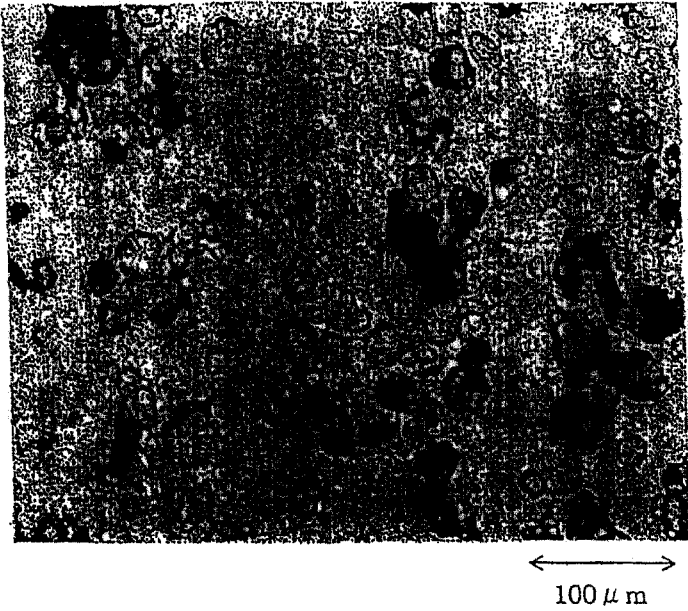


图1

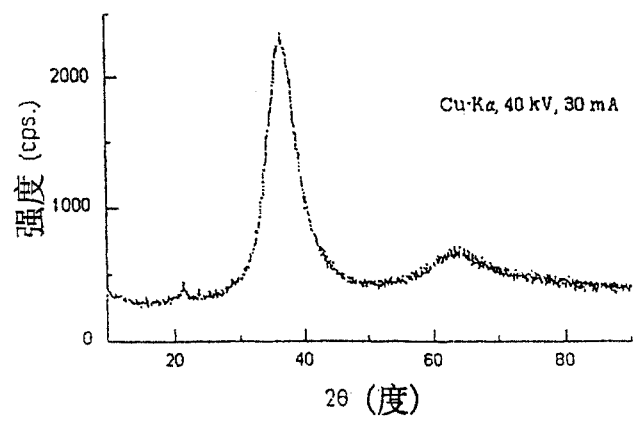


图2

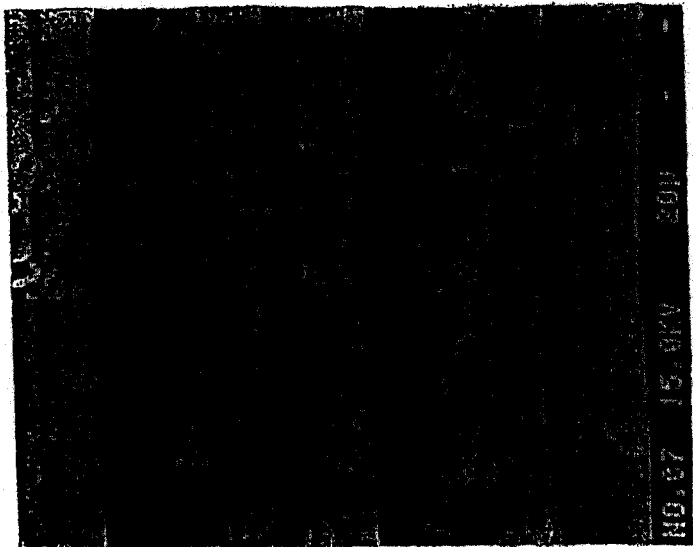


图3

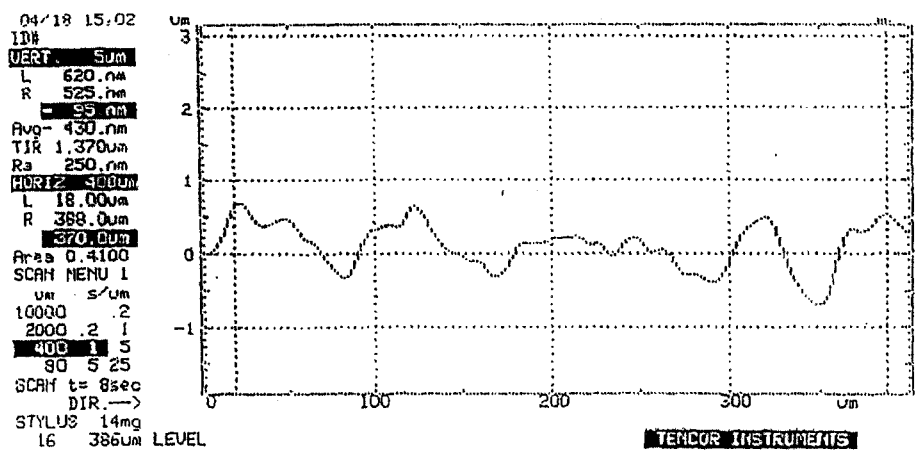


图4

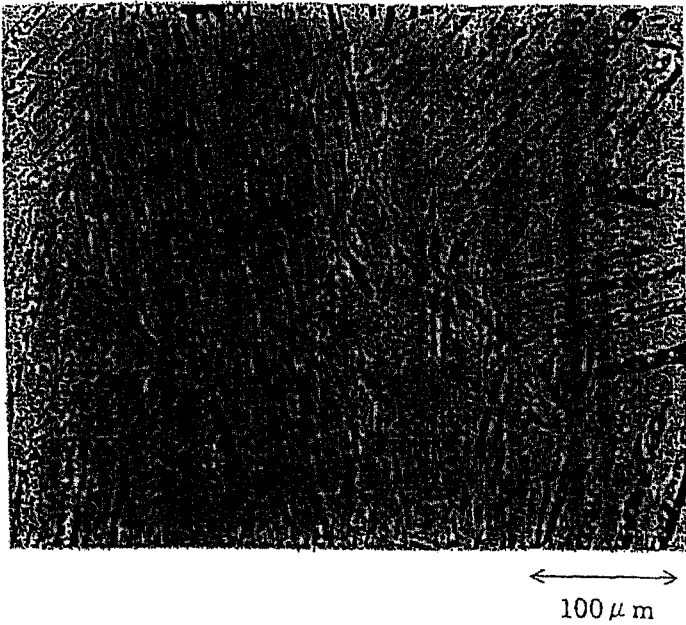


图5

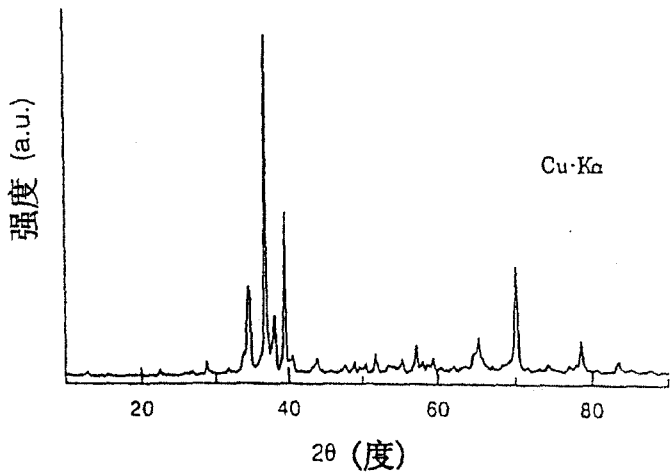


图6

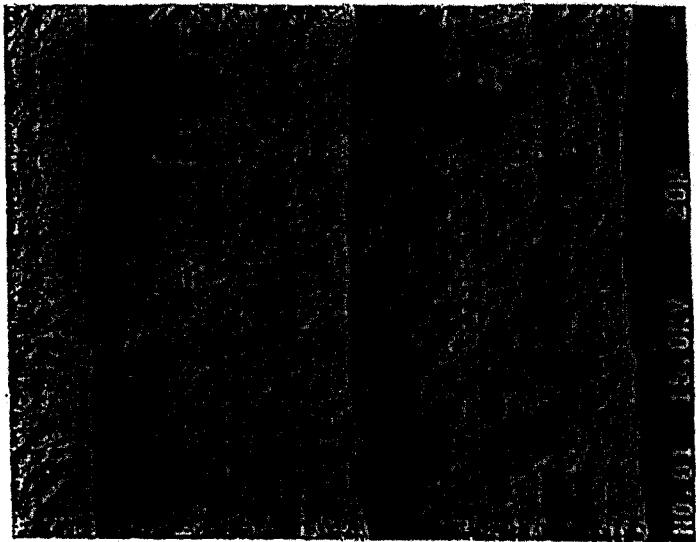


图7

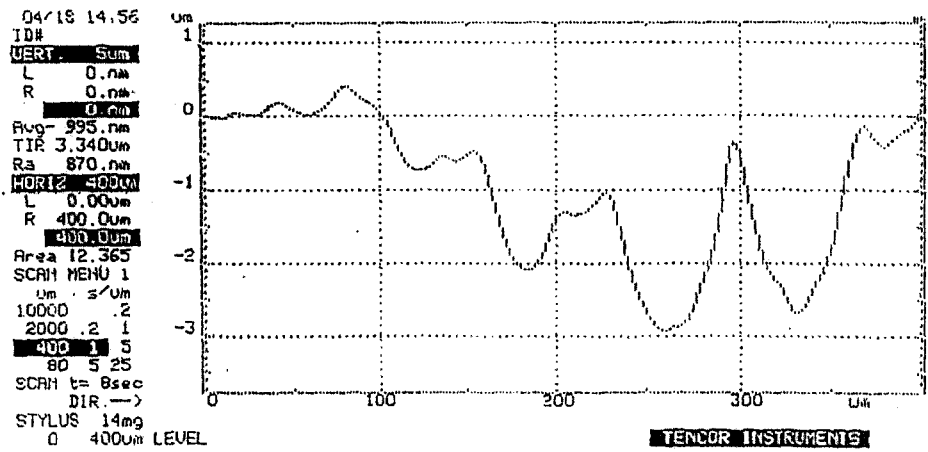


图8