

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第6511056号
(P6511056)

(45) 発行日 令和1年5月8日(2019.5.8)

(24) 登録日 平成31年4月12日(2019.4.12)

(51) Int.Cl.	F I
C 2 3 C 14/34 (2006.01)	C 2 3 C 14/34 A
C 2 2 C 1/04 (2006.01)	C 2 3 C 14/34 B
C 2 2 C 19/03 (2006.01)	C 2 2 C 1/04 B
C 2 2 C 27/04 (2006.01)	C 2 2 C 1/04 D
G 0 2 F 1/15 (2019.01)	C 2 2 C 19/03 G

請求項の数 15 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-540675 (P2016-540675)	(73) 特許権者 390040486 ブランゼー エスエー
(86) (22) 出願日 平成26年12月17日 (2014.12.17)	オーストリア国 6600 ロイッテ
(65) 公表番号 特表2017-510701 (P2017-510701A)	(74) 代理人 100075166 弁理士 山口 巖
(43) 公表日 平成29年4月13日 (2017.4.13)	(74) 代理人 100133167 弁理士 山本 浩
(86) 国際出願番号 PCT/AT2014/000225	(72) 発明者 リンケ、クリスティアン
(87) 国際公開番号 W02015/089533	オーストリア国 アー-6600 エーエ
(87) 国際公開日 平成27年6月25日 (2015.6.25)	ンビヒル、シュロスベルクヴェーク 22
審査請求日 平成29年10月27日 (2017.10.27)	(72) 発明者 シューラー、トーマス
(31) 優先権主張番号 GM456/2013	オーストリア国 アー-6600 レッハ
(32) 優先日 平成25年12月20日 (2013.12.20)	シャウ、ザンクトーマングーシュトラーセ
(33) 優先権主張国 オーストリア (AT)	13

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 W-N i スパッタリングターゲット

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

45～75重量%のW、残部N i 及び通常の不純物を含有するW-N i スパッタリングターゲットであって、N i (W) 相及びW相を含有し、そして、金属間相を含有しないか、又はターゲット材料断面において測定される平均面積割合が10%を下回る金属間相を含有することを特徴とする、W-N i スパッタリングターゲット。

【請求項 2】

酸素含有量が100μg/gを下回ることを特徴とする、請求項1に記載のW-N i スパッタリングターゲット。

【請求項 3】

硬度が500 HV10を下回ることを特徴とする、請求項1又は2に記載のW-N i スパッタリングターゲット。

【請求項 4】

円筒型スパッタリングターゲットであることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載のW-N i スパッタリングターゲット。

【請求項 5】

一体型の円筒型スパッタリングターゲットであることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載のW-N i スパッタリングターゲット。

【請求項 6】

ターゲット材料断面において測定されるW相の面積割合が15～45%であることを特

徴とする、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の W-Ni スパッタリングターゲット。

【請求項 7】

W 相の平均粒径が $40\text{ }\mu\text{m}$ を下回ることを特徴とする、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の W-Ni スパッタリングターゲット。

【請求項 8】

Ni (W) 相において、主変形方向に対して平行に $\langle 110 \rangle$ 組織を有することを特徴とする、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の W-Ni スパッタリングターゲット。

【請求項 9】

エレクトロクロミック層の堆積のための、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載された W-Ni スパッタリングターゲットの、使用。

10

【請求項 10】

請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載された W-Ni スパッタリングターゲットの、太陽光吸収層、高温酸化に対する保護層又は拡散バリア層を堆積するための使用。

【請求項 11】

粉末冶金プロセスによる請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の W-Ni スパッタリングターゲットの製造方法であって、少なくとも次のステップを含むことを特徴とする製造方法：

- ・ W 粉末及び Ni 粉末からなる粉末混合物が、圧力、温度又は圧力及び温度の適用によって、圧縮されてブランクとなる圧縮ステップ。
- ・ 得られたブランクが、 $900\sim 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度範囲のうち少なくとも一部の温度範囲において、 30 K/分 を上回る冷却速度で冷却される冷却ステップ。

20

【請求項 12】

前記圧縮ステップが、 $1, 100\sim 1, 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度における焼結により実行されることを特徴とする、請求項 11 に記載の W-Ni スパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項 13】

前記得られたブランクに対して、圧縮ステップと冷却ステップとの間に、熱機械的処理又は熱的処理が行なわれることを特徴とする、請求項 11 又は 12 に記載の W-Ni スパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項 14】

前記の熱機械的処理又は熱的処理が $970\sim 1, 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度において行なわれることを特徴とする、請求項 13 に記載の W-Ni スパッタリングターゲットの製造方法。

30

【請求項 15】

前記の熱機械的処理又は熱的処理が少なくとも 1 つの鍛造ステップを含むことを特徴とする、請求項 13 又は 14 に記載の W-Ni スパッタリングターゲットの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、W-Ni スパッタリングターゲット及びエレクトロクロミック層製造のためのその使用に関する。本発明は、更に、粉末冶金プロセスによる W-Ni スパッタリングターゲットの製造方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

エレクトロクロミック挙動は、広義には、電界の印加又は電流により誘発される物質の光学特性の持続的変化及び可逆的変化、と定義することができる。前述のようにして生じた色変化の利点は、例えば、極めて高いコントラストが可能でありながら、スイッチング時間が短いこと及びエレクトロクロミック材料の視野角に関する制限がないことである。これらの利点が、エレクトロクロミック材料、殊にエレクトロクロミック層、を、エレクトロクロミックディスプレイ及び更には例えばスマートガラス (“Smart Glass”) に使用することを興味深いものになっている。

【0003】

50

エレクトロクロミック層又はエレクトロクロミック層系は、物理的蒸着（PVD：physical vapor deposition）法により形成することができる。この方法は、層形成粒子をターゲットから気体状態に移行させ、そして、被覆すべき基板上に凝縮させることによって、層形成が起きるコーティング方法である。この方法の目的は、均一な層厚及び均質な組成を有する、均質な層を堆積することである。

【0004】

エレクトロクロミック挙動を示すことが知られている層としては、例えば、遷移金属酸化物 WO_3 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 及び NiO_xH_y がある。酸化タングステン WO_3 は、 H^+ 又は Li^+ イオンの導入により、カソード着色し、他方、 NiO_x は、 Li^+ イオンによりカソード脱色する。これら2種の酸化物を電極層として組み合わせることは、効率的なエレクトロクロミックディスプレイ又はエレクトロクロミックガラスの使用に最適である。例えば、純 NiO_x 層の代わりにW-Ni混合酸化物層を使用すると、エレクトロクロミックディスプレイのスイッチング挙動及び安定性を更に向上させることができるので、更なる改良が可能となる。

10

【0005】

W-Ni混合酸化物からなるエレクトロクロミック層は、長年に亘り公知であって、例えば非特許文献1に記載されている。同文献には、また、W合金化 NiO_x 合金（W-Ni混合酸化物）において、殊に好適なW/Ni原子比率は、およそ0.33である、との記載もある。前述の比率の場合には、電荷移動抵抗が最適であるため、エレクトロクロミック層において可能な限り速い光学スイッチング挙動が保証される。

20

【0006】

前述のようなエレクトロクロミック層の形成のためには、例えば、W-Ni合金からなるスパッタリングターゲットが使用されるが、同合金は、酸素下での反応性マグネトロンスパッタリングによりスパッタされて、W-Ni混合酸化物層を形成する。酸化物ターゲットも、また、従来技術から知られている。エレクトロクロミックデバイス、例えばエレクトロクロミックガラス、の製造方法は、例えば特許文献1や特許文献2にも記載されている。

【0007】

主に金属からなるターゲットからNi酸化物層を堆積させてエレクトロクロミック材料を製造する方法は、特許文献3に記載されている。更に別の元素を少量添加することによる、ターゲット内部における強磁性の低下又は回避を狙いとしている。これは、例えば、NiにWをおよそ7原子%添加した場合に、Ni混晶のキュリー温度が低下することにより実行される。前述の相関は、W-Ni相図（図1参照）からも明らかである。

30

【0008】

現在使用されているW-Ni合金からなるスパッタリングターゲットは、溶射法により好適に製造される。ターゲット製造のために出発材料としてNi粉末及びW粉末を使用することにより、強磁性を示す純ニッケルがターゲット材料中に部分的に存在する結果を生じる。これらの強磁性領域は、マグネトロンスパッタリングにとって不都合となるが、それは同領域が異なるコーティング速度をもたらすことによって、堆積層の均質性が悪影響を受けるためである。

40

【0009】

更に、溶射法の場合には、材料の高密度化に限界がある。スパッタリングターゲット材料の密度が低いことも、また、コーティング速度に悪影響を及ぼす。更に、溶射法を用いる場合、材料の厚みにも、また、制約があるため、ターゲット利用効率及びターゲット寿命が制限される。

【0010】

更なるデメリットは、製造方法に起因する、溶射粉末に含まれる金属不純物であるが、これは、製造されたターゲット材料において直接に反映される。スパッタ層における不純物は、層の光学特性に悪影響を及ぼしうる。

【0011】

50

溶射法の際に、ターゲット材料中に導入される可能性のある、非金属性の、殊に酸化物又は誘電性の、混入物又は相により、スパッタリング中の粒子数が増加する。この粒子数の増加も、スパッタ層の特性（付着力、比抵抗、層の均質性）及びコーティングプロセス（高いアーク率）に対して、悪影響を及ぼしうる。

【0012】

W及びNiからなるスパッタリングターゲットに関して、別の製造方法が、特許文献4～7に提示されている。特許文献4には、融解法による製造方法が記載されている。特許文献5及び特許文献6には、20原子%（44重量%）を下回る低いW含有量のW-Niスパッタリングターゲットの粉末冶金法による製造方法が記載されている。特許文献7には、70原子%（88重量%）を上回るW含有量の極めて高いW-Niスパッタリングターゲットの製造方法が示されている。

10

【0013】

上述したように、エレクトロクロミック層に使用するためには、十分に高いW/Ni比、例えば0.33、が最適である。この比率は、Ni中のW含有量として、およそ50重量%に相当する。相図（図1参照）から明らかなように、W含有量がおよそ30重量%の場合に、既に金属間相が出現する。殊に、脆弱なNi₄W相の出現は不可避であって、更に高いW含有量の場合には、例えばNiW又はNiW₂も出現しうる。

【0014】

用語「金属間相」とは、金属間相2成分系、3成分系又は多成分系において出現する相であって、且つその存在領域が純成分とは連続していない相をいう。この相は、純成分とは異なる結晶構造を有することが多く、非金属結合を部分的に有することが多い。金属間相は、殊に、異常原子価組成を有することを特徴とし、及び、有限な均質領域、即ち狭い化学量論的組成幅、を有することを特徴とする。金属間相は脆弱であることが多く、従って靱性が低いために、結果として、大概の場合、ターゲット材料に悪影響を及ぼす。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】欧州特許出願公開第1696261A1号明細書

【特許文献2】米国特許出願公開第2010/0245973A1号明細書

【特許文献3】国際公開第2000/71777号

【特許文献4】特開2000-169923A号公報

【特許文献5】米国特許出願公開第2009/022614A1号明細書

【特許文献6】特開2009-155722A号公報

【特許文献7】国際公開第2010/119785号パンフレット

【非特許文献】

【0016】

【非特許文献1】Lee, Electrochromic behavior of Ni-W oxide electrodes, Solar Energy Materials and Solar Cells 39 (1995), p. 155-166

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明の課題は、上述した用途に最適な組成範囲並びに特性プロファイル及び微細構造を有し、且つ上述の欠点を有しない、W-Niスパッタリングターゲットを提供することにある。本発明の更なる課題は、上述の欠点を有しないW-Niスパッタリングターゲットの製造方法を提供することである。本発明によれば、均質できめの細かい微細構造を有する、高純度のW-Niスパッタリングターゲットの製造が可能となる。更に、本製造方法は安価であり、再現性がある。

【課題を解決するための手段】

【0018】

50

本発明の課題は、独立請求項によって達成される。従属請求項には、好適な形態が示されている。

【0019】

本発明によるスパッタリングターゲットは、45～75重量%のW、残部Ni及び通常の不純物を含有する。このスパッタリングターゲットは、Ni(W)相及びW相を含有することを特徴とし、そして、金属間相を含有しないか又はターゲット材料断面において測定される平均面積割合が10%を下回る金属間相を含有することを特徴とする。

【0020】

Ni(W)相は、相図(図1)からも明らかなように、純粋なNi相又はW合金化Ni混晶であって、好適にはWで飽和したNi混晶である。Wによる飽和は、およそ35重量% (15原子%) において得られる(図1参照)。一方、W相は、Niに対する溶解度が極めて低い。

【0021】

金属間相は、例えばNi₄W金属間相であってよい。しかしながら、Ni-W系、殊に狙いとする組成領域、においては、別の金属間相(NiW、NiW₂)も出現しうる。金属間相の割合が10%を上回る場合、一方では、金属間相とその他のターゲット部分とはスパッタリング速度が異なるために、ターゲット材料の不均一な消耗を生じ、その結果、堆積層の厚みにばらつきが生じる可能性がある。更に、ターゲット材料の微細構造中に存在する脆弱な金属間相が、アーキング(電気アークによる局所的溶融)の要因又はパーティクル発生の増加の要因となりうる。他方、金属間相の靱性が低いために、ターゲット

【0022】

本発明によるスパッタリングターゲットは、好適には、ターゲット材料断面において測定される金属間相の平均面積割合が5%を下回る。

【0023】

本発明によるスパッタリングターゲットにおける金属間相については、適切なJCPDSカードを用いて、X線回折(XRD)により(X線測定における各検出限界を考慮する)、極めて容易にその存在を確認し又は排除することができる。

【0024】

本発明によるスパッタリングターゲットが含有する金属間相の割合を測定するためには、断面の平均面積割合を分析する。そのために金属組織学的研磨片(metallographische Schliff)を作製して、光学顕微鏡又は電子顕微鏡により調査する。金属組織学的研磨片は、三次元のターゲット材料の二次元切片と見なすことができる。このようにして得られた顕微鏡写真について、市販の画像評価ソフトウェアを用いて、面積分析を行なうことができる。即ち、上述の微細構造における各相の割合を測定するために、画像解析を行なうが、その際、典型的には、区別したい相に対して、コントラスト処理を行なう。適切なエッチング方法を用いることにより、区別が困難な相のコントラストを、より明確にすることができる。上述の場合、Ni₄W金属間相は、適切なエッチング液(例えば、アンモニア溶液85ml及び30%過酸化水素5ml)を用いたエッチング処理により、Ni混晶(Ni(W)相、Wが飽和したNi混晶)との区別が可能となり、及び、面積割合が測定可能となる。しかしながら、微細構造の状態に応じて、代替のエッチング液及び処理方法も考え得る。上述した面積割合の平均とは、倍率1,000倍で撮影した、金属組織学的研磨片の100×100μmのサイズの5画像領域について測定した5つの面積割合の測定値の算術平均として計算する。

【0025】

しかしながら、金属間相の出現は、本発明によるスパッタリングターゲットの磁気的特性に関しては不利とならない。それは、W-Ni系において出現するNi含有金属間相が、強磁性ではないからである。

【0026】

図1の相図から明らかなように、スパッタリングターゲットのW含有量が45重量%を

下回る場合、脆弱なNi₄W相が優先的に出現する。W含有量が更に少ない場合、強磁性のNi相が早期に出現する可能性がある。W含有量が75重量%を上回る場合、ターゲット材料の硬度が高すぎるために、最適且つ経済的な加工性を保証できなくなる。更に、これらの含有量では、NiW金属間相及びNiW₂金属間相が、殊に優先的に出現する。更に、W含有量が45重量%を下回り或いは75重量%を上回る場合には、スパッタリングターゲットを用いて堆積されたエレクトロクロミック層が最適に機能するために必要なW/Ni比を、最適に達成することができない。

【0027】

用語「通常の不純物」とは、気体又は使用される原料に由来する付随元素による、製造方法関連の汚染物を意味する。そのような不純物が本発明によるスパッタリングターゲットに占める割合は、好適には、気体(C、H、N、O)については100 µg/g(ppmに相当する)を下回る範囲にあり、他の元素については500 µg/gを下回る範囲にある。化学的元素分析としてどの手法が適しているかは、周知のとおり、分析すべき元素に依存する。本発明による導電性ターゲット材料の化学分析には、ICP-OES(誘導結合プラズマ発光分析)、RFA(蛍光X線分析)及びGDMS(グロー放電質量分析)が使用された。

10

【0028】

本発明によるスパッタリングターゲットは、酸素含有量が好適には100 µg/gを下回り、特に好適には90 µg/gを下回り、更に好適には75 µg/gを下回り、最も好適には50 µg/gを下回る。

20

【0029】

酸素含有量は、ICP-OESにより容易に測定することができる。

【0030】

本発明によるスパッタリングターゲットは、その硬度が好適には500 HV10を下回ることを特徴とする。

【0031】

硬度が500 HV10を下回る場合、ターゲット材料の満足すべき靱性が最適に保証されることが判明した。その結果、製造プロセスにおいて、例えば、必要に応じて機械加工を行なう場合に、取扱いが容易になる。ターゲット使用時、殊に一体型の円筒型ターゲットとして使用する場合には、硬度が500 HV10を下回ることにより、取扱いも著

30

【0032】

HV10(ビッカース硬度)で表される硬度は、ここでは、5点の硬度測定値から求めた算術平均である。

【0033】

本発明によるスパッタリングターゲットは、好適には96%を上回る相対密度を有する。99%を上回る相対密度は、殊に有利である。

【0034】

ターゲットは、高密度であるほど、より有利な特性を有する。相対密度の比較的低いターゲットの方が、スパッタリングプロセスの際に、仮想リーク及び/又は不純物や粒子の発生源となり得る細孔の比率が相対的に高い。更に、低密度のターゲットは、水及び他の不純物を吸収する傾向があり、その結果、プロセスパラメータの制御が困難になる可能性がある。更に、相対密度が高い材料と比較して、低密度材料の方が、スパッタリングプロセスにおけるスパッタ速度が低い。

40

【0035】

相対密度は、周知のとおり、アルキメデスの原理によって浮力法を用いて容易に測定できる。

【0036】

本発明によるスパッタリングターゲットの種々のコーティング設備への導入及び異なる形状の基材へのコーティングへの使用に際しては、本発明によるスパッタリングターゲッ

50

トに、種々の幾何学的条件が付加される。従って、そのようなターゲットには、例えば平板状若しくは円盤状の平面状ターゲット、棒状ターゲット、円筒型ターゲット又は別の複雑な立体形状がありうる。

【0037】

本発明によるスパッタリングターゲットは、好適には円筒型スパッタリングターゲットである。

【0038】

円筒型ターゲットとして実施することにより、平面状ターゲットと比較して、利用可能性が向上する。更に、円筒型ターゲットとして実施することにより、スパッタリングターゲット特性に関して、殊に好適な結果がもたらされる。殊に有利な表面積対体積比により、殊に壁厚が薄い場合には、製造プロセスにおいて殊に良好な脱ガス特性が得られる。その結果、気体不純物、殊に酸素、について、極めて低い含有量が実現可能である。

【0039】

本発明によるスパッタリングターゲットは、更に好適には、一体型の円筒型ターゲットである。

【0040】

一体型の円筒型ターゲットの好適な形態によって、殊に均質な層を、大面積基材上に堆積することができる。というのは、ターゲットの個々の部品（セグメント）の間に不連続（例えば、ジョイント、アンダーカット、ハンダ材料の残渣、ジョイント領域の不純物）が存在しないからである。

【0041】

一体型の円筒型ターゲットとしての形態によって、多部品型の円筒型ターゲットとは異なり、コーティングプロセス中の異なる温度又は異なる温度サイクルに起因する、ターゲットの個々の部品のずれを回避することができる。更に、化学純度又は微細構造に関するターゲット材料の均質性については、一体型の円筒型ターゲットの方が、多部品型の円筒型ターゲットと比較して優れている。

【0042】

しかしながら、本発明によるスパッタリングターゲットの形状は、一体型の円筒型ターゲットにのみに限られるものではない。即ち、本発明のスパッタリングターゲットは、一体型円筒型ターゲット又は多部品型円筒型ターゲットとして存在しうだけでなく、長さ方向において、異なる外径又は異なる相対密度の各領域を有することができる（「ドッグボーン型」ターゲット）。このような実施形態により、例えば、ターゲット材料の両端におけるスパッタリングターゲットの不均一な消耗（クロスコーナー効果）の減少又は大幅な回避が可能となる。異なる直径の領域を有するターゲットも、また、一体型又は多部品型ターゲットとして構築することが可能である。

【0043】

更に、本発明によるスパッタリングターゲットには、内径の少なくとも一部分において、例えば塗装又は樹脂コーティングの形態の、耐腐食性の防護対策を施すことができる。

【0044】

本発明によるスパッタリングターゲットにおいては、ターゲット材料の断面において測定したW相の面積割合が15～45%であることが好ましい。

【0045】

W相の面積割合が15%を下回る場合は、脆弱なNi₄W相又は強磁性のNi相の比率の増加を伴う可能性があるため、その結果、スパッタリング挙動の劣化につながる可能性があり、Ni₄W相比率増加の場合は、ターゲット材料の靱性低下につながる可能性もある。W相の面積割合が45%を上回る場合は、ターゲット材料の硬度及び加工性に悪影響が及ぶ可能性がある。

【0046】

W相の割合は、金属間相の面積割合と同様に、上述した金属組織学的研磨片写真の適切な評価により測定される。

【0047】

本発明によるスパッタリングターゲットにおいては、好適には、W相の平均粒径が40 μm を下回り、殊に好適には、20 μm を下回る。

【0048】

W相の平均粒径が40 μm を下回り、殊に好適には20 μm を下回ることによって、殊に均一なスパッタリング挙動が得られるため、結果として、殊に均一な厚さを有する殊に均質な層が堆積される。更に、W相のノッチ効果が抑制され、その結果、ターゲット材料の十分な靱性が最適に保証される。

【0049】

W相の複数の粒子からなる凝集体は、その直径が40 μm を超え得るが、しかしながら、そのような凝集体は、本発明によるスパッタリングターゲットにおけるW相の単一の粒子とは見なされない。

10

【0050】

W相の平均粒径は、例えばASTM E112-12に示されているように、金属組織学的研磨片写真において、切断法によって容易に測定することができる。

【0051】

本発明によるスパッタリングターゲットは、好適には、Ni (W) 相において、主変形方向に対して平行な<110>組織を含有する。

【0052】

本発明によるスパッタリングターゲットは、好適には、W相において、主変形方向に対して平行な<100>組織若しくは主変形方向に対して平行な<111>組織を含有し又は主変形方向に対して平行な前述の両組織の成分を部分的に含有する。

20

【0053】

円筒型スパッタリングターゲット、殊に一体型の円筒型ターゲット、の好適な態様においては、その径方向が主変形方向である。平板状ターゲットの場合は、その平板の法線方向が主変形方向である。

【0054】

結晶性材料の組織は、知られているように、市販のEBSD（後方散乱電子回折）ソフトウェアを用いた評価方法によって、走査型電子顕微鏡において測定できる。異なる結晶構造を有する複数の異なる相が存在しうる場合に、個別の相（例えばW相、Ni (W) 相）の組織を測定することができる。本発明によるスパッタリングターゲットの同定には、Ni (W) 相の組織が最適であることが判明した。それは、本発明による製造プロセスの一部として、熱機械的処理を必要に応じて行なう過程で、同相については、殊に均一に且つ安定的に調整できるからである。更に、熱機械的処理を必要に応じて行なう過程で、変形が好適に同相において生じるため、所望の組織を殊に再現性よく得ることができる。

30

【0055】

本発明によるW-Niスパッタリングターゲットは、エレクトロクロミック層の堆積のために好適に使用される。これにより、複数の異なるスパッタリングターゲットによるスパッタリング（共スパッタリング）を省略できる。更に、例えば、板ガラスのような大面積基板の塗被が、円筒型ターゲットにより好適に、一体型の円筒型ターゲットにより更に好適に、より容易に実施できる。

40

【0056】

本発明によるW-Niスパッタリングターゲットの別の好適な用途としては、太陽光吸収層、高温酸化に対する保護層又は拡散バリア層の堆積がありうる。

【0057】

本発明による、粉末冶金プロセスによるW-Niスパッタリングターゲットの製造方法は、少なくとも次のステップを含むことを特徴とする：

- ・W粉末及びNi粉末からなる粉末混合物が、圧力、温度、又は、圧力及び温度の適用によって、ブランクへと圧縮される圧縮ステップ。

- ・得られたブランクが、900～750℃の温度範囲のうち少なくとも一部の温度範囲

50

において、30 K／分を上回る冷却速度で冷却される冷却ステップ。

【0058】

本発明によるW-Niスパッタリングターゲットの製造方法の一部としての圧縮ステップによって、適切な粉末混合物が、圧力、温度、又は、圧力及び温度の適用により、圧縮及び高密度化されてブランクと成る。これは異なる構成のプロセスステップ、例えばプレス法、焼結法、ホットプレス法、冷間等方圧加圧法、熱間等方圧加圧法、放電プラズマ焼結法（SPS）若しくはこれらの方法の組み合わせ又は粉末混合物を圧縮するための更に別の方法との組み合わせ、により、実施可能である。

【0059】

本発明による製造方法に使用可能な粉末混合物の調製においては、好適には、適量のW粉末及び適量のNi粉末を秤取して、粉末混合物における各成分の均一な分散が保証されるまで、適切な混合装置において混合する。本発明の文脈において、W成分及びNi成分を含有する、予備合金粉末又は部分合金粉末も、また、粉末混合物とみなされる。

【0060】

前述のようにして調製した粉末混合物は、圧縮ステップの実施のために、好適には型に充填される。この場合の型は、冷間等方圧加圧法ではモールド（Matrize）又はゴム型（Schlauch）、ホットプレス法又は放電プラズマ焼結法では金型（Matrixe）、熱間等方圧加圧法ではカプセル（Kanne）とも呼ばれる。

【0061】

本発明によるW-Niスパッタリングターゲットの製造方法の一部としての、得られたブランクを900～750℃の温度範囲のうち少なくとも一部の温度範囲において、30 K／分を上回る冷却速度で冷却する、冷却ステップにより、例えばNi₄Wのような望ましくない金属間相の出現、特に形成、が、ほぼ回避される。一方、本発明による製造方法を用いて製造されたW-Niスパッタリングターゲットにおいて、金属間相の割合が高すぎる場合、一方では、金属間相とその他のターゲット部分とではスパッタリング速度が異なるために、ターゲット材料の不均一な消耗を生じ、その結果、堆積される層の厚みにばらつきが生じる可能性がある。更に、ターゲット材料の微細構造中の脆弱な金属間相は、アーキング又は粒子がより多く発生する要因となりうる。他方、金属間相の靱性が低いために、スパッタリングターゲットの取扱いが難しくなる。

【0062】

前述のような冷却ステップは、例えば、空気、水又はオイルによって行なうことができる。そのような冷却ステップによって、金属間相の形成が最適に回避されることが保証され、前述の方法により製造したスパッタリングターゲットがその微細構造特性及び機械的特性の最適な組み合わせを有することが保証される。

【0063】

更に好適には、前述のような冷却ステップにより得られたブランクを、900～750℃の温度範囲のうち少なくとも一部の温度範囲において、50 K／分を上回る冷却速度で冷却する。その結果、上述したターゲットの材料特性及び微細構造を、殊に最適に調整することができるからである。

【0064】

その上、更に好適には、前述のような冷却ステップにより得られたブランクを、1,000～600℃の温度範囲のうち少なくとも一部の温度範囲において、30 K／分を上回る冷却速度で冷却して、最適には、50 K／分を上回る冷却速度で冷却する。その結果、上述したターゲットの材料特性及び微細構造を、更に最適に調整できるからである。

【0065】

本発明によるW-Niスパッタリングターゲットの製造方法において、圧縮ステップが1,100～1,450℃の温度において焼結法によって実施される場合は、殊に好適である。その際の焼結法とは、無圧焼結法と呼ばれる焼結プロセスであって、圧力が2 MPaを下回り、好適には大気圧を下回る圧力による焼結プロセスを意味する。

【0066】

上述の温度において圧縮することによって、前述の粉体混合物においては、極めて高い相対密度への固相焼結が最適に保証される。1, 100℃を下回る場合の圧縮では、達成可能な密度が低すぎる可能性があって、1, 450℃を上回る温度の場合には、ターゲット材料の機械的安定性に関して損失が現われる可能性がある。前述の温度範囲における圧縮の場合には、高い達成密度及び最適な機械的特性による、最適な組み合わせが保証される。

【0067】

本発明によるW-Niスパッタリングターゲットの製造方法の場合、好適には圧縮ステップと冷却ステップとの間に、得られたブランクの熱機械的処理又は熱的処理を行なう。前述のような熱機械的処理又は熱的処理によって、例えば、更なる高密度化及び／又は微細構造の更なる均質化といった、有利な特性を得ることができる。

10

【0068】

好適には、僅かな割合であっても存在しうる金属間相を、適切な熱機械的処理又は適切な熱的処理により、ターゲット材料の微細構造中に均一に分散させることにより、同相による悪影響を最小限にとどめることができる。前述の微細分散によって、スパッタリングの際に、起伏形成のない、更に均一な消耗が保証される。

【0069】

W-Niスパッタリングターゲットの製造方法においては、適切な熱機械的処理又は適切な熱的処理を970～1,450℃の温度において実施すると、殊に好適であることが判明した。

20

【0070】

上述の温度範囲における熱機械的処理又は熱的処理が、二相領域W(Ni)+Ni(W)において実施される好適な場合には、望ましくない脆弱な金属間相は、更には形成されないか又は実質的に形成されない。最適な場合には、前述のような熱機械的処理又は熱的処理によって、圧縮後に存在しうる金属間相も、ほぼ消滅させることができる。

【0071】

前述のように、望ましくない脆弱な金属間相がほぼ回避されることによって、本発明による方法を用いて製造されたW-Niスパッタリングターゲットは、殊に良好な成形性を示す。これにより、大型スパッタリングターゲット、特に長尺のそして好適には一体型の円筒型ターゲット、の製造が更に容易になり、その形状を最終形状に近づけることができるという好適な影響を有する。

30

【0072】

本発明の範囲内における熱機械的処理又は熱的処理に適した方法としては、例えば圧延成形、押出成形、鍛造成形、フローフォーミング成形、もしくは熱間等方圧加圧法(HIP)がある。

【0073】

本発明の範囲内における熱機械的処理又は熱的処理は、1段階プロセス又は多段階プロセスとして実施することができる。複数の適切な方法の組み合わせも、また、可能である。従って、熱機械的処理又は熱的処理は、ターゲット材料の変形を含まないか又は実質的に含まない、1つ又は複数のサブステップを有していてもよい。

40

【0074】

1段階又は多段階からなる熱機械的処理又は熱的処理の場合、好適には20～80%の変形率(断面減少率)が、圧縮により得られたブランクに対して適用される。前述の変形率は、1段階又は多段階ステップに分けて適用することができる。

【0075】

変形率が20～80%の場合、ターゲット材料に必要とされる密度が、殊に最適に達成される。更に、20～80%の変形率は、経済的な観点から殊に好適である。

【0076】

本発明によるW-Niスパッタリングターゲットの製造方法において、熱機械的処理又は熱的処理が少なくとも1つの鍛造ステップを含むことが、殊に好適であることが判明し

50

た。

【0077】

少なくとも1つの鍛造ステップを含む熱機械的処理又は熱的処理によって、ターゲット材料の変形率を殊に的確に設定することができる。このことにより、例えば過度の硬化及びその結果として適用され得る成形荷重の超過を、回避することができる。

【0078】

少なくとも1つの鍛造ステップを含む熱機械的処理又は熱的処理によって、組織をターゲット材料内に的確に導入することができる。この組織は、ターゲット材料の機械的特性及びスパッタリング特性に対して、良好な影響を与えることができる。

【0079】

更に、1つ又は複数の鍛造ステップによって、成形材料の厚みを長さ方向に変化させ、的確に調整することができる。このことは、とりわけスパッタリング収率の向上のために利用できる（長さ方向において、異なる外径の領域を有する「ドッグボーン型」ターゲット）。

【0080】

更に、鍛造法を用いることにより、ターゲット材料の更なる機械加工又は更なる熱機械的処理若しくは更なる熱的処理のために有利となる均一な表面品質、高い直線性及び良好な真円度が保証され得る。

【0081】

本発明によるスパッタリングターゲットの製造方法は、更に次のステップを含むことができる：

- ・機械加工
- ・1個又は複数個の支持体への取付け

【0082】

圧縮ステップ若しくは冷却ステップに続いて、又は、必要に応じて行なう熱機械的処理若しくは熱的処理に続いて、得られたブランク又はターゲット材料の機械加工を行なうことが好ましいか必須である場合がある。前述のような機械加工によって、例えば、切削、研削又は研磨、によって、最終形状の調整若しくは高精度化、又は、例えば特定の所望の表面品質が調整可能となる。

【0083】

本発明の方法により製造されたスパッタリングターゲットを、続いて、1個又は複数個の支持体に取り付けることができる。これは、例えばボンディングステップにより、実施することができる。適切な支持体としては、例えば、各種形状のバックングプレート、又は、好適には円筒型ターゲット、殊に一体型の円筒型ターゲットの場合には、支持管、又は、ノズル、フランジ若しくは別形状の接合部品のように、円筒全長に亘り連続的ではなく存在する支持体、及び、多部品型支持管又は多部品型支持体もありうる。

【0084】

適切な支持体は、例えば、ステンレス鋼、Cu、Cu合金、Ti又はTi合金から製造することができる。しかしながら、別の材料も、適切な支持体の製造に使用することができる。

【0085】

ボンディングステップのために、好適には低融点の元素又は合金、例えばインジウムが使用される。更に、濡れ性改善のために、例えばNiといった接着剤を必要に応じて使用することができる。ボンディングステップによって適切な支持体へ取付ける代わりに、ハンダもしくは接着剤による取付け、又は、例えばネジ若しくはクランプによる嵌め合い結合も可能である。

【0086】

ターゲット材料内径の少なくとも一部分に対して、例えば塗装又は樹脂コーティングの形態の、耐腐食性の防護対策を施すことも、また、本発明によるW-Niスパッタリングターゲットの製造方法の範囲内における、更なるステップとして可能である。

10

20

30

40

50

【0087】

好適には、本発明によるW-Niスパッタリングターゲットの製造方法により、45～75重量%のW、残部Ni及び通常の不純物を含有するスパッタリングターゲットが製造される。この場合には、本発明による方法を用いることによって、得られるW-Niスパッタリングターゲットが、Ni(W)相及びW相を含有し、そして、金属間相を含有しないか又はターゲット材料断面において測定される面積割合の平均が10%を下回る金属間相を含有することが保証される。ここで、面積割合とは、平均面積割合であって、倍率1,000倍で撮影した、サイズが100×100μmの金属組織学的研磨片写真の5画像部分で測定された面積割合の5測定値の算術平均として算出するものとする。

【0088】

10

本発明によるW-Niスパッタリングターゲットの製造方法により、同方法により製造されたW-Niスパッタリングターゲットにおいて、96%を上回る相対密度が保証される。本発明の殊に好適な実施形態においては、99%を上回る相対密度の達成が可能である。

【0089】

結果として得られるターゲット材料の純度及び機械的特性に関しても、本発明によるW-Niスパッタリングターゲットの製造方法によって最適化される。

【0090】

従って、本発明による方法によって、同方法により製造されたスパッタリングターゲットにおける不純物含有量は極めて低くなり、例えば、酸素含有量が好適には100μg/gを下回り、殊に好適には90μg/gを下回り、更に好適には75μg/gを下回り、最も好適には50μg/gを下回る。

20

【0091】

更に、脆弱な金属間相の形成がほぼ回避されることによって、本発明による方法を用いて製造されたW-Niスパッタリングターゲットの硬度が好適に最適化される。

【0092】

好適な場合には、本発明によるW-Niスパッタリングターゲットの製造方法を用いて、45～75重量%のW、残部Ni及び通常の不純物を含有するスパッタリングターゲットが製造される。この場合には、本発明による方法によって、好適には500HV10を下回る硬度が達成される。

30

【0093】

好適な場合には、本発明によるW-Niスパッタリングターゲットの製造方法を用いて、45～75重量%のW、残部Ni及び通常の不純物を含有するスパッタリングターゲットが製造される。この場合には、本発明による方法によって、ターゲット材料断面において測定されるW相の面積割合が、好適には15～45%に達する。

【0094】

好適な場合は、本発明によるW-Niスパッタリングターゲットの製造方法を用いて、45～75重量%のW、残部Ni及び通常の不純物を含有するスパッタリングターゲットが製造される。この場合には、本発明による方法によって、W相の平均粒径について、40μmを下回る、更に好適には20μmを下回る、平均粒径が達成される。

40

【0095】

好適には熱機械的処理が行なわれる、本発明によるW-Niスパッタリングターゲットの製造方法を使用する場合、この方法により製造されたW-Niスパッタリングターゲットは、Ni(W)相における組織であって、主変形方向に対して平行な<110>組織を含有する。

【0096】

好適には熱機械的処理が行なわれる、本発明によるW-Niスパッタリングターゲットの製造方法を使用する場合、この方法により製造されたW-Niスパッタリングターゲットは、W相において、主変形方向に対して平行な<100>組織若しくは主変形方向に対して平行な<111>組織を含有し又は主変形方向に対して平行な前述の両組織の成分を

50

部分的に含有する。

【0097】

円筒型スパッタリングターゲット、殊に一体型の円筒型ターゲットにおいては、好適には、-その径方向が主変形方向である。平板状ターゲットの場合は、その法線方向が主変形方向である。

【発明を実施するための形態】

【0098】

本発明を、以下の製造例及び図により、詳細に説明する。

【実施例】

【0099】

実施例を表1にまとめて示す。

【0100】

【表1】

実施例	W [重量 %]	Ni [重量 %]	焼結 温度 [°C]	熱機械的処理 又は熱的処理	変形率 [%]	密度 [%]	W相 面積 [%]	W相 粒径 [μm]	金属間 相面積 [%]	Ni(W) 組織	硬度 [HV10]	O含有量 [μg/g]
				冷却								
1*	60	40	1,350	鍛造、 1,300°C	25	99.7	30	15	7	<110>	344	9
				空冷								
2*	60	40	1,350	鍛造、 1,250°C	25	99.7	29	14	<5	<110>	331	11
				アニーリング 1,000°C×1H								
				空冷								
3*	70	30	1,350	鍛造、 1,300°C	50	99.5	39	19	8	<110>	442	70
				空冷								
4	43	57	1,350	無し	0	78	8	18	12	無し	163	268
				炉冷								
5	50	40	1,200	無し	0	77	30	15	15	無し	165	96
				炉冷								
6	60	40	1,000	鍛造、 1,300°C (中止)	25	65	—	—	—	—	74	120
				炉冷								

* 印は本発明による実施例

【0101】

(実施例1)

フィッシャー法による粒径が4 μmのW粉末及びフィッシャー法による粒径が4.2 μmのNi粉末を、原料として使用した。これらの粉末を、60重量%のW及び40重量%のNiの比率で、密閉容器に充填して、振とう混合機において1時間混合した。

【0102】

片端を密閉した直径300 mmのゴムチューブにおいて、直径141 mmの鋼製心金を中央に配置した。粉末混合物を、鋼製芯とゴム壁面との間隙に充填して、ゴムチューブの開放端をゴムキャップを用いて密閉した。密閉されたゴムチューブを冷間等方圧加圧装置に配置して、200 MPaの圧力で加圧して、相対密度が61%及び外径が240 mmである円筒型粗形材として、グリーン体を形成した。

【0103】

前述のようにして製造されたグリーン体を、間接加熱式焼結炉において、1,350°C

10

20

30

40

50

の温度で焼結した。焼結後の相対密度は、95%であった。

【0104】

焼結後、前記円筒型粗形材を、全ての面について、機械加工して、外径200mm及び内径127mm及び全長900mmの形状とした。

【0105】

続いて、円筒型粗形材を予熱した後、1,300℃の温度で芯棒上で鍛造して、全長1,200mm、外径180mm及び内径120mmの円筒を製造して、これを空冷した。900～750℃の温度範囲においては、冷却速度が37K/分に達した。

【0106】

鍛造後の密度は99.7%であって、ターゲット材料の硬度は344HV10であった。9μg/gの酸素含有量が測定された。組織測定では、Ni(W)相において、<110>方向において優先的な配向を確認することができた。W相面積は30%であって、その平均粒径は15μmであった。金属間相の面積割合は7%であった。

【0107】

(実施例2)

実施例1と同様にして、円筒型粗形体を製造した。

【0108】

続いて、円筒型粗形材を1,250℃の温度で芯棒上で鍛造して、全長1,200mm、外径180mm及び内径120mmの円筒を製造した。更に、アニール処理を1,000℃で1時間行なった後に、空冷した。900～750℃の温度範囲においては、冷却速度が58K/分に達した。

【0109】

密度は99.7%であって、ターゲット材料の硬度は331HV10であった。11μg/gの酸素含有量が測定された。

【0110】

組織測定では、Ni(W)相において、<110>方向において優先的な配向を確認することができた。W相面積は29%であって、その平均粒径は14μmであった。金属間相の面積割合は<5%であって、即ち、金属間相の割合は、XRDでは測定不能であった。

【0111】

(実施例3)

実施例1及び実施例2と同様にして、円筒型粗形体を製造した。但し、W粉末及びNi粉末を、70重量%のW及び30重量%のNiの比率で使用した。

【0112】

続いて、円筒型粗形材を1,300℃の温度において芯棒上で鍛造して、全長1,200mm、外径180mm及び内径120mmの円筒を製造して、これを空冷した。900～750℃の温度範囲においては、冷却速度が34K/分に達した。

【0113】

密度は99.5%であって、ターゲット材料の硬度は442HV10であった。70μg/gの酸素含有量が測定された。

【0114】

組織測定では、Ni(W)相において、<110>方向において優先的な配向を確認することができた。W相面積は、39%であって、その平均粒径は、19μmであった。金属間相の面積割合は、8%であった。

【0115】

(実施例4)

実施例1～3と同様にして、円筒型粗形体を製造した。但し、W粉末及びNi粉末を、43重量%のW及び57重量%のNiの比率で使用した。熱機械的処理及び熱的処理は行なわなかった。焼結後、炉冷して、その際の900～750℃の温度範囲における冷却速度は、約10K/分に達した。焼結後の密度は78%であって、ターゲット材料の硬度は

10

20

30

40

50

、163 HV10であった。低い硬度値は、低密度に起因する。268 $\mu\text{g/g}$ の酸素含有量が測定された。

【0116】

W相面積は、8%であって、その平均粒径は、18 μm であった。金属間相の面積割合は、12%であった。

【0117】

(実施例5)

実施例1及び実施例2と同様にして、円筒型粗形体を製造した。但し、1,200℃の温度で焼結した。熱機械的处理及び熱的处理は行なわなかった。焼結後、炉冷して、その際の900～750℃の温度範囲における冷却速度は、約10 K/分に達した。焼結後の密度は77%であって、ターゲット材料の硬度は、165 HV10であった。低い硬度値は、低密度に起因する。96 $\mu\text{g/g}$ の酸素含有量が測定された。

【0118】

W相面積は30%であって、その平均粒径は15 μm であった。金属間相の面積割合は15%であった。

【0119】

(実施例6)

実施例1及び実施例2と同様にして、円筒型粗形体を製造した。但し、1,000℃の温度で焼結した。熱機械的处理及び熱的处理は行なわなかった。焼結後、炉冷して、その際の900～750℃の温度範囲における冷却速度は、約10 K/分に達した。焼結後の密度は77%であって、ターゲット材料の硬度は74 HV10であった。120 $\mu\text{g/g}$ の酸素含有量が測定された。続いて、円筒型粗形体の1,300℃における芯棒上での鍛造を試みたものの、ターゲット材料の機械的不具合の為に、この試みを中止した。組織並びに相の面積割合及び粒径を測定することはできなかった。

【図面の簡単な説明】

【0120】

【図1】Ni-W系相図（出典：ASM International's Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition）。本発明による組成領域を示す。

【図2】本発明によらないW-Niスパッタリングターゲットの微細構造。60重量%W、40重量%Ni、85mlの25%NH₄OH+5mlのH₂O₂からなる溶液によりエッチング処理済。金属間相の面積割合11.7%、W相の面積割合29.2%、残部Ni(W)。

【図3】本発明によるW-Niスパッタリングターゲットの微細構造。60重量%W、40重量%Ni、85mlの25%NH₄OH+5mlのH₂O₂からなる溶液によりエッチング処理済。金属間相は測定可能な面積割合が無く、W相の面積割合29.5%、残部Ni(W)。

【図4】本発明によらないW-Niスパッタリングターゲット検体のX線回折パターン。金属間相(Ni₄W)の割合は10%を上回る(面積)。

【図5】本発明によるW-Niスパッタリングターゲット検体のX線回折パターン。金属間相(Ni₄W)割合は検出不能。

【0121】

提示したX線回折パターンの評価のために、JCPDSカード 03-065-2673 (Ni₄W)、00-004-0806 (W) 及び03-065-4828 (Ni₁₇W₃、Ni(W)に対応、Wが飽和したNi混晶)を使用した。

【図 1】

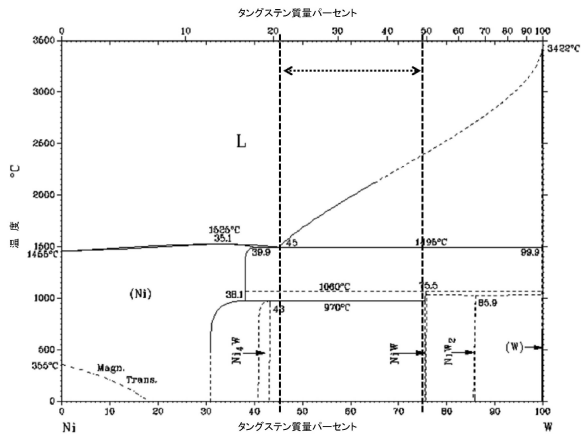


Fig. 1

【図 2】

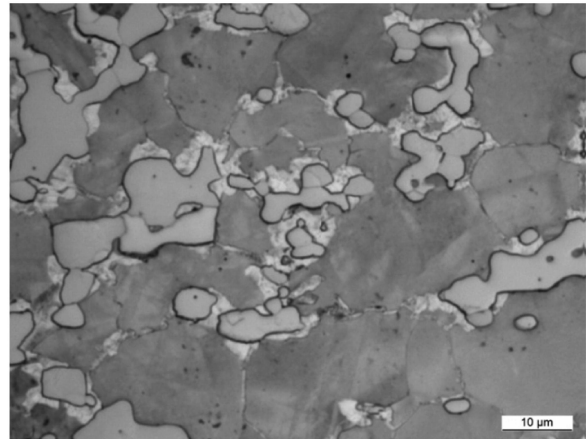


Fig. 2

【図 3】

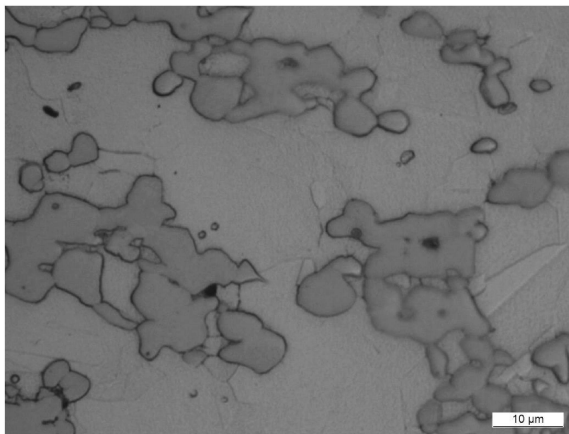


Fig. 3

【図 4】

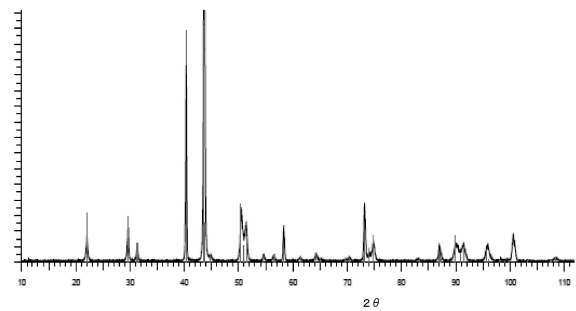


Fig. 4

【図 5】

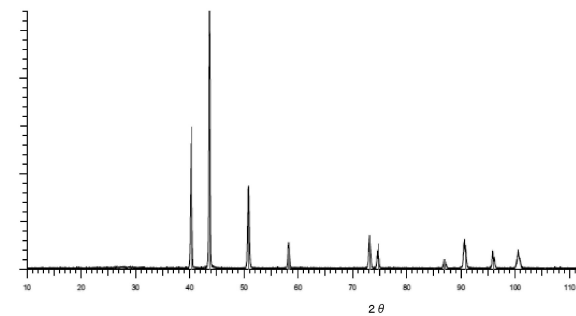


Fig. 5

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 2 2 C 19/03 M
C 2 2 C 27/04 1 0 1
G 0 2 F 1/15

審査官 宮崎 園子

(56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 2 3 5 6 3 2 (J P, A)
特表平 0 5 - 5 0 8 5 0 9 (J P, A)
特開平 0 5 - 0 0 9 6 4 1 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
C 2 3 C 1 4 / 3 4
C 2 2 C 1 / 0 4
C 2 2 C 1 9 / 0 3
C 2 2 C 2 7 / 0 4
G 0 2 F 1 / 1 5
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)