

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4836136号  
(P4836136)

(45) 発行日 平成23年12月14日(2011.12.14)

(24) 登録日 平成23年10月7日(2011.10.7)

(51) Int.Cl.

F 1

C 2 3 C	14/34	(2006.01)	C 2 3 C	14/34
C 2 2 C	16/00	(2006.01)	C 2 2 C	16/00
C 2 2 C	5/04	(2006.01)	C 2 2 C	5/04
C 2 2 C	9/00	(2006.01)	C 2 2 C	9/00
C 2 2 C	19/07	(2006.01)	C 2 2 C	19/07

A

G

請求項の数 4 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-544869 (P2006-544869)  
 (86) (22) 出願日 平成17年11月4日 (2005.11.4)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2005/020278  
 (87) 国際公開番号 WO2006/051737  
 (87) 国際公開日 平成18年5月18日 (2006.5.18)  
 審査請求日 平成19年4月20日 (2007.4.20)  
 (31) 優先権主張番号 特願2004-330411 (P2004-330411)  
 (32) 優先日 平成16年11月15日 (2004.11.15)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 502362758  
 J X 日鉄日石金属株式会社  
 東京都千代田区大手町二丁目6番3号  
 (73) 特許権者 504157024  
 国立大学法人東北大学  
 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号  
 (74) 代理人 100093296  
 弁理士 小越 勇  
 (72) 発明者 中村 篤志  
 茨城県北茨城市華川町白場187番地4  
 日鉄金属株式会社磯原工場内  
 (72) 発明者 矢作 政隆  
 茨城県北茨城市華川町白場187番地4  
 日鉄金属株式会社磯原工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属ガラス膜作製用スパッタリングターゲット及びその製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

P d , Z r , F e , C o , C u , N i から選択した少なくとも 1 種以上の金属元素を主成分（原子 % で最も多い成分）とする 3 元系以上の組成を有し、平均粒径が 5 0 μ m 以下であるアトマイズ粉を焼結して得られた組織を備え、X R D ( X 線回折 ) から求めた結晶子サイズが 1 0 ~ 2 0 0 であることを特徴とする金属ガラス膜作製用スパッタリングターゲット。

## 【請求項 2】

偏析した 1 μ m 以上の結晶が存在しない請求項 1 記載のスパッタリングターゲット。

## 【請求項 3】

P d , Z r , F e , C o , C u , N i から選択した少なくとも 1 種以上の金属元素を主成分（原子 % で最も多い成分）とする 3 元系以上の組成を有し、平均粒径が 5 0 μ m 以下であるアトマイズ粉を焼結することを特徴とする X R D ( X 線回折 ) から求めた結晶子サイズが 1 0 ~ 2 0 0 である金属ガラス膜作製用スパッタリングターゲットの製造方法。

## 【請求項 4】

アトマイズ粉の平均粒径が 5 0 μ m 以下であることを特徴とする請求項 3 記載の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】

10

20

**【0001】**

この発明は、ノジュールやパーティクルの発生が少ない金属ガラス膜作製用スパッタリングターゲット及びその製造方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

非晶質金属ガラス薄膜は、水素分離膜や磁性膜等に利用できる。しかし、金属ガラスは3元系以上の多元系であり、従来のターゲットの製造方法では、溶解・鋳造時の偏析、又は凝固時の結晶子成長といった問題がある。

これらの偏析や成長した結晶子は、ノジュールやパーティクル発生の原因となり、スパッタ膜の欠陥となる問題があった。また、スパッタ特性にも悪影響を及ぼす。

10

近年、燃料電池その他において、水素を効率良く分離することが要求されている。一般に、化石燃料や水から製造された水素は、製法により様々な不純物を含むため、高純度水素を得るためにには、不純物を分離して精製する必要がある。

精製方法として、P S A (Pressure Swing Adsorption) 法、膜分離法、深冷分離法、吸収法等がある。このうち、超高純度水素を高収率で、実用化できる十分な速度で製造できるのは、金属膜による膜分離法のみである。

**【0003】**

水素分離膜としては、従来の P d を含むものから、P d を含まない (P d が高価であることから)多くの材料が提案されている (非特許文献 1 参照)。特に、Ni - Nb - Zr 系金属ガラス合金が有効であるとの指摘がある (非特許文献 2、3 参照)。このような水素ガス分離膜としては、超微細加工技術、特に成膜技術が主体となるが、形成された膜の結晶粒界ですら、超微細加工において問題となるため、薄膜の形成に際して結晶粒界のない膜、すなわちアモルファス膜又はそれに準じた膜の形成が可能である成膜方法が要求されている。

20

**【0004】**

一方、バルク状の金属ガラスを製造する方法としては、石英管に封入した溶融金属を急冷して棒状の金属ガラスを得る水焼き入れ法、水冷した銅製金型を使用してアーク溶解し急冷する方法、銅製の型の上で金属を溶解した後、上型で押圧して急冷し金属ガラスを得る型締め鋳造法、高圧で射出成形して銅製型で急冷する方法、回転ディスク上で溶湯を凝固させ金属ガラス線材を製造する方法などが提案されている (例えば、非特許文献 4 参照)。

30

しかし、これらの製造方法はいずれも溶融金属からの製造方法であり、急冷を条件としているので、装置がそのような急冷の条件に合わせるように工夫する必要があるため、極めてコスト高になる欠点を有していた。また、薄膜化するとしても、限界があり、従来は 30 μm 程度であるという問題があった。

**【先行技術文献】****【非特許文献】****【0005】**

**【非特許文献 1】** 目黒直次著「金属ガラスを用いた P E F C 用電極、セパレータ及び水素分離膜の開発状況」燃料電池、Vol. 2、No. 2、2003、頁 13 ~ 17

40

**【非特許文献 2】** 山浦真一外 5 名著「Ni - Nb - Zr 系金属ガラス合金の水素透過特性」(680) 日本国金属学会春季大会講演概要 (2003) 頁 346

**【非特許文献 3】** Shin-ichi Yamamura 外 6 名著「Hydrogen Permeation Characteristics of Melt-Spun Ni-Nb-Zr Amorphous Alloy Membranes」Materials Transactions, Vol. 44, No. 9 (2003) pp. 1885-1890

**【非特許文献 4】** 機能材料「バルク金属ガラスの作製方法」、2002年6月号、Vol. 1. 22、No. 6、26 ~ 31 頁

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

50

本発明は、コスト高となる従来の溶湯金属の急冷によるバルク金属ガラスに替えて、製造される金属ガラス膜の欠陥及び組成の不均一性の問題がなく、組織が均一であり、かつ効率良く、低成本で作製でき、かつノジュールやパーティクルの発生が少ない金属ガラス膜作製用スパッタリングターゲット及びその製造方法を得ることを課題とする。

**【課題を解決するための手段】**

**【0007】**

本発明は、上記課題に鑑み、

1. P d , Z r , F e , C o , C u , N i から選択した少なくとも 1 種以上の金属元素を主成分（原子%で最も多い成分）とする 3 元系以上の組成を有し、平均粒径が 50 μ m 以下であるアトマイズ粉を焼結して得られた組織を備えていることを特徴とする金属ガラス膜作製用スパッタリングターゲット 10

2. X R D (X 線回折) から求めた結晶子サイズが 10 ~ 200 であることを特徴とする上記 1 記載のスパッタリングターゲット

3. 偏析した 1 μ m 以上の結晶が存在しない上記 1 又は 2 記載のスパッタリングターゲット

4. P d , Z r , F e , C o , C u , N i から選択した少なくとも 1 種以上の金属元素を主成分（原子%で最も多い成分）とする 3 元系以上の組成を有し、平均粒径が 50 μ m 以下であるアトマイズ粉を焼結することを特徴とする金属ガラス膜作製用スパッタリングターゲットの製造方法

5. X R D (X 線回折) から求めた結晶子サイズが 10 ~ 200 であることを特徴とする上記 4 記載のスパッタリングターゲットの製造方法 20

6. アトマイズ粉の平均粒径が 50 μ m 以下であることを特徴とする上記 4 又は 5 記載のスパッタリングターゲットの製造方法

を、提供する。

**【発明の効果】**

**【0008】**

本発明の金属ガラス膜作製用スパッタリングターゲット及びその製造方法は、焼結法によって得られた高密度の均一な組織を有するターゲットであり、このターゲットを使用してスパッタリングを実施した場合、スパッタリング後のターゲットの表面は滑らかなエロージョン面となり、膜の均一性（ユニフォーミティ）が良好で、かつアーキングやパーティクルの発生が殆どないという優れた効果を有する。 30

また、薄膜の厚さを、従来の溶湯急冷法によるバルク体よりもはるかに薄くすることが可能となり、サイズに制限がなく大型化でき、さらに低成本で製造できるという著しい効果を有する。

**【図面の簡単な説明】**

**【0009】**

【図 1】実施例 1 のターゲットの X R D (X 線回折) プロファイルである。

【図 2】実施例 1 のターゲットの、 E P M A による各元素の偏析状態を評価した結果である。

【図 3】実施例 1 のターゲットを用いてスパッタリングした膜の X R D 測定結果を示す図である。 40

【図 4】比較例 1 のターゲットの、 E P M A による各元素の偏析状態を評価した結果である。

【図 5】比較例 4 のターゲットを用いてスパッタリングした膜の X R D 測定結果を示す図である。

**【発明を実施するための形態】**

**【0010】**

本発明の金属ガラス膜作製用スパッタリングターゲットは、 P d , Z r , F e , C o , C u , N i から選択した少なくとも 1 種以上の金属元素を主成分（原子%で最も多い成分）とする 3 元系以上の組成を有する。 50

この金属ガラス組成においては、Pd, Zr, Fe, Co, Cu, Niから選択した少なくとも1種以上の金属元素を主成分（原子%で最も多い成分）とする。これ以外の元素が主成分となる場合には、スパッタして得られる非晶質膜の非晶質安定性が悪く、結晶化しやすい。結晶化し易くなると、機械的強度及び熱特性に劣る。

水素分離膜等の金属ガラス膜として機能させるためには、膜厚は10μm以下とすることが望ましい。この膜厚を超えると水素分離膜等の金属ガラス膜としての機能が低下するからである。

溶湯急冷法によって得た薄膜化の限界が30μmであることから考えても、本発明は、格段に優れたものであることが理解できる。

#### 【0011】

本発明の金属ガラス膜作製用スパッタリングターゲットは、平均粒径が50μm以下であるアトマイズ粉を焼結して得られた組織を備えていることが大きな特徴である。

後述するように、焼結ターゲットのスパッタリングによって得られた膜であるにもかかわらず、XRD（X線回折）においてピークを示さない非晶質膜を得ることができる。

一般に、スパッタリング法は、ターゲットの組成、組織、性質等が薄膜の性状に直接反映されるため成膜法として有効な手段である。本発明のターゲットをスパッタリングすることにより得られたスパッタ膜は、この組成が反映され、良好な金属ガラス膜を形成することが可能となる。

#### 【0012】

このターゲットは、XRD（X線回折）から求めた結晶子サイズを10～200とすることができる。さらに、偏析した1μm以上の結晶が存在しないという特徴を持つ。ターゲット自体の結晶粒径が細ければ、スパッタエロージョンされた表面の粗さが平滑になり、製品の歩留まりを悪化させるパーティクルの発生が抑制できる効果が得られる。

特に、非晶質状態はパーティクル低減においては究極の組織形態である。さらに、組織の非晶質化又は超微細化はターゲットの組織及び組成の均一性が向上し、これを用いた製品は組成などの不均一性の問題を生じさせることがないという特徴を有する。

#### 【0013】

本発明の金属ガラス膜作製用スパッタリングターゲットは、上記の通りPd, Zr, Fe, Co, Cu, Niから選択した少なくとも1種以上の金属元素を主成分（原子%で最も多い成分）とする3元系以上の組成を有し、ガスアトマイズ粉を焼結することによって製造することができる。

特に、平均粒径が50μm以下のアトマイズ粉を使用することによって、ターゲットの結晶子サイズを小さくし、かつターゲットの偏析を抑制することができる。

上記成分の原料を例えばアンプル内溶解、アーク溶解、高周波溶解などにより溶解（合金化）し、得られた合金を再溶解し、場合によっては上記原料溶解工程をそのまま利用して、ガスアトマイズ法、水アトマイズ法、油アトマイズ法といった噴霧法にて合金粉末を作製する。

#### 【0014】

ガスアトマイズ粉の製造に際しては、例えば噴射ガスにアルゴンガスを使用し、0.8mmの石英ノズルから噴射して製造する。アトマイズガス圧は、例えば80kgf/cm<sup>2</sup>、溶湯ガス圧0.3kgf/cm<sup>2</sup>で行う。

また、焼結（プラズマ焼結法：SPS）の条件としては、プレス圧力600MPa、温度：結晶化温度以下を目安として実施する（組成に応じて条件を変更する）。上記ガスアトマイズ及び焼結条件は、材料に応じて任意に変更できるものであり、上記条件に制限されるものではない。

#### 【0015】

焼結条件の設定については、基本的に結晶化温度とガラス転移点温度の間で行い、焼結密度が実用上問題ないレベル（例えば相対密度90%以上）に上昇するならば、ガラス転移点付近で行うのが望ましい。また、ガラス状態が維持されるように、焼結時の加熱時間は可能な限り短時間であることが望ましい。

10

20

30

40

50

この合金粉末をホットプレスやプラズマ焼結（S P S）法などを用いてターゲットを製造する。焼結により得た本発明の金属ガラス膜作製用スパッタリングターゲットは、X R D（X線回折）から求めた結晶子サイズが1 nm～20 nmのものを得ることができる。

#### 【0016】

このようにして製造した焼結体を所定の形状に加工（機械加工・研磨等の表面加工）してターゲットを得る。得られた本発明のスパッタリングターゲットは、ナノサイズの超微細な均一な組織を有していた。

このようなターゲットを用いてスパッタリングを行うと、膜の均一性（ユニフォーミティ）を良好にし、またアーキングやパーティクルの発生を抑制し、さらには、スパッタ成膜の品質を向上させるという著しい効果が得られる。

10

本発明のスパッタリングターゲットは、超微細加工技術の成膜に限定される必要はなく、通常のアモルファス薄膜又は結晶性薄膜に利用できることは勿論である。

#### 【実施例】

#### 【0017】

次に、実施例について説明する。なお、本実施例は発明の一例を示すためのものであり、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想に含まれる他の態様及び変形を含むものである。

#### 【0018】

##### （実施例1～8）

表1に示す通りに、P d , Z r , F e , C o , C u , N iから選択した少なくとも1種以上の金属元素を主成分（原子%で最も多い成分）とする3元系以上の組成を所定量混合し、溶解して母合金を作製した。次に、この合金を溶解し、この溶湯を噴射ガスにアルゴンガスを使用して、0.8 mmの石英ノズルから噴射してアトマイズ粉を製造した。

20

この時のアトマイズガス圧は80 k g f / c m<sup>2</sup>であり、溶湯ガス圧0.3 k g f / c m<sup>2</sup>で実施した。これによって、表1に示すメジアン径D 5 0（34～45 μm）のアトマイズ粉を得た。

次に、このアトマイズ粉をグラファイトダイスに充填し、A r 雰囲気中、面圧300 k g / c m<sup>2</sup>、温度520°C、保持時間1時間の条件でホットプレスして緻密化させた。このようにして得られた焼結体の相対密度は、95%以上となり、高密度の焼結体が得られた。

30

#### 【0019】

この焼結体を6インチ、6 mm tに加工してターゲットとした。得られたターゲットのX R D（X線回折）プロファイルは、図1のようになった（実施例1のみを示す）。他の実施例も同様であった（省略）。

各実施例のプロファイルから、S c h e r r e rの式から平均結晶子サイズを算出した。それぞれの平均結晶子サイズは、表1に示す通り10～120（1～12 nm）の範囲にあった。

また、実施例1について、E P M Aで各元素の偏析状態を評価したところ、図2に示すようになった。図2から偏析が認められず、均一に分散しているのが分かる。他の実施例についても、同様に偏析は認められず、各元素が均一に分散しているのが確認できた（図省略）。

40

#### 【0020】

次に、実施例1のターゲットを用いて、純A r 0.5 P a中、300 Wの条件でD Cスパッタリングを実施し金属ガラス膜を形成した。成膜後の膜厚は1 μmである。スパッタリングした膜のX R D測定結果を図3に示す。

膜の均一性（ユニフォーミティ）が良好であり、アーキングやパーティクルの発生が殆どなかった。また、スパッタリング後のターゲットにノジュールは観察されず、滑らかなエロージョン面が得られた。スパッタリング後の、ターゲットの表面の粗さR aは0.25 μmであった。

他の実施例においても、実施例1と同様に、膜の均一性（ユニフォーミティ）が良好で

50

あり、アーキングやパーティクルの発生が殆どなく、またスパッタリング後のターゲットにノジュールは観察されず、滑らかなエロージョン面が得られた。そしてスパッタリング後の、ターゲットの表面の粗さは、 $0.12 \sim 0.34 \mu\text{m}$ であった。この結果を、表1にまとめて示す。

#### 【0021】

##### (比較例1 - 12)

表1に示す通りの、比較例1 - 12に示す組成の材料を所定量混合し、これをAr溶解・鋳造して、相対密度88.4～99.8%のインゴットを作製した。

このインゴットを3インチ、6mm厚に加工してターゲットとした。得られたターゲットについて、Scherrerの式から算出した平均結晶子サイズは、それぞれ表1に示す通り、 $140 \sim 850$  ( $14 \sim 85 \text{ nm}$ ) の範囲にあった。10

また、比較例1についてEPMAで偏析具合を評価したところ、図4に示すようになった。すなわち、比較例に含有する成分元素の偏析が激しく、均一性に欠けていた。他の比較例も、同様の結果となった(図示せず)。

#### 【0022】

次に、このターゲットを用いて、純Ar0.5Pa中、300Wの条件でDCスパッタリングを実施し、膜を形成した。成膜後の膜厚は $1.1 \mu\text{m}$ とした。スパッタリングした膜のXRDを測定した。比較例4、5、6、7、8については、いずれも結晶質膜が形成された。代表的に、比較例4の結果を図5に示す。

比較例1 - 3、比較例9 - 12については非晶質膜が形成されたが、スパッタ後の表面粗さが $0.87 \sim 3.52 \mu\text{m}$ と大きく、また平均結晶子サイズも実施例に比較して大きく、 $140 \sim 800$  であった。20

いずれも、スパッタリング後のターゲットに、黒っぽいノジュールが観察された。また、膜にはノジュールが原因と見られる欠陥が見られた。

#### 【0023】

【表1】

組成	アトマイズ粉D50 μm	相対密度 %	平均結晶子 サイズ Å	スパッタ表面粗さ マーケット面粗さ μm		後スパッタ表面 晶状態
				スパッタ表面 粗さ μm	マーケット面粗さ μm	
実施例1 Zr65Al7.5Ni10Cu17.5	3.9	98.2	14	0.12	0.25	非晶質
実施例2 Pd78Cu6Si16	4.5	97	10	0.12	0.25	非晶質
実施例3 Cu60Zr30Ti10	3.4	98.3	12	0.34	0.25	非晶質
実施例4 Co72.5Al12.5B15	4.0	96.4	18	0.2	0.25	非晶質
実施例5 Fe70Zr10B20	3.6	98.8	20	0.18	0.25	非晶質
実施例6 Pd50Cu15Si35	4.2	97.4	17	0.12	0.25	非晶質
実施例7 Ni35Nb35Zr30	3.9	95.5	120	0.24	0.25	非晶質
実施例8 Ni35Ta35Zr30	4.0	96.8	110	0.26	0.26	非晶質
比較例1 Zr65Al7.5Ni10Cu17.5	-	99.8	350	0.87	0.87	非晶質
比較例2 Zr65Al7.5Ni10Cu17.5	3.9	98.2	800	1.42	1.42	非晶質
比較例3 Zr65Al7.5Ni10Cu17.6	10.3	98.4	320	3.52	3.52	非晶質
比較例4 Zr65Cu35	4.5	95.5	350	1.1	1.1	結晶質
比較例5 Pd78Si22	4.3	96.2	850	2.51	2.51	結晶質
比較例6 Cu60Ti40	5.8	95.1	140	3.42	3.42	結晶質
比較例7 Co72.5Al27.5	4.4	97.5	260	1.23	1.23	結晶質
比較例8 Fe70Zr30	3.6	93.2	230	2.19	2.19	結晶質
比較例9 Pd78Cu6Si16	11.0	97.5	350	2.51	2.51	非晶質
比較例10 Cu60Zr30Ti10	18.2	96.4	420	3.42	3.42	非晶質
比較例11 Co72.5Al12.5B15	12.5	98.8	280	1.23	1.23	非晶質
比較例12 Fe70Zr10B20	13.8	97.9	260	2.19	2.19	非晶質

【産業上の利用可能性】

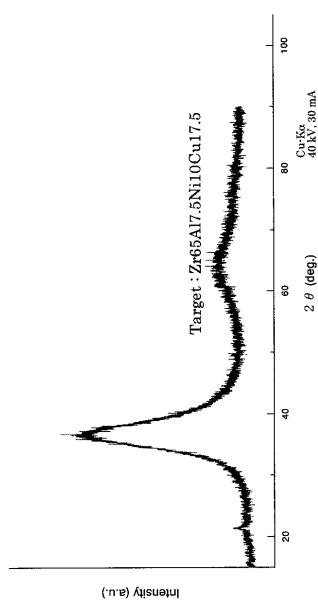
## 【0024】

本発明の金属ガラス膜作製用スパッタリングターゲットは、焼結法による高密度の均一な組織を有するターゲットであり、このターゲットを使用してスパッタリングを実施した場合、スパッタリング後のターゲットの表面は滑らかなエロージョン面となり、膜の均一性（ユニフォーミティ）が良好で、かつアーキングやパーティクルの発生が殆どないという優れた効果を有する。

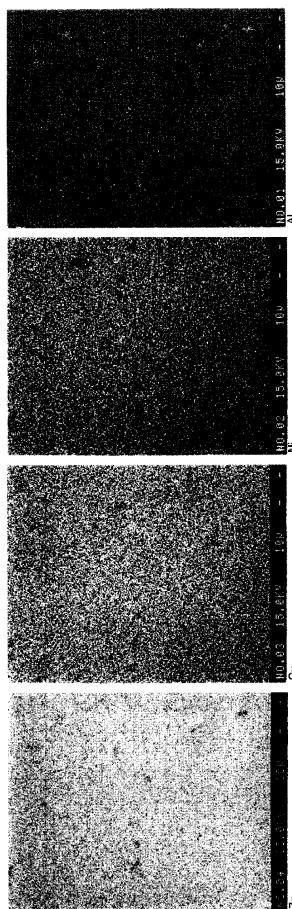
また、薄膜の厚さを、従来の溶湯急冷法によるバルク体よりもはるかに薄くすることが可能となり、サイズに制限がなく大型化でき、低コストであるという著しい効果を有する。これによって得られたスパッタリング膜は、金属ガラス製作用として極めて有用である。

10

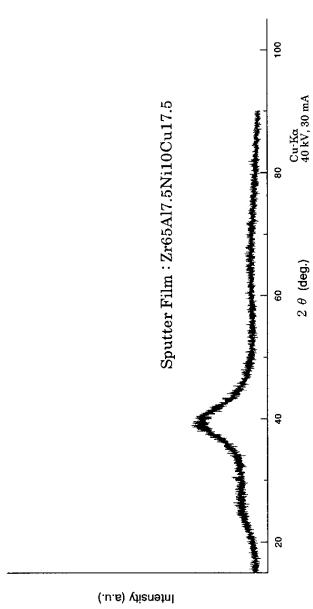
【図1】



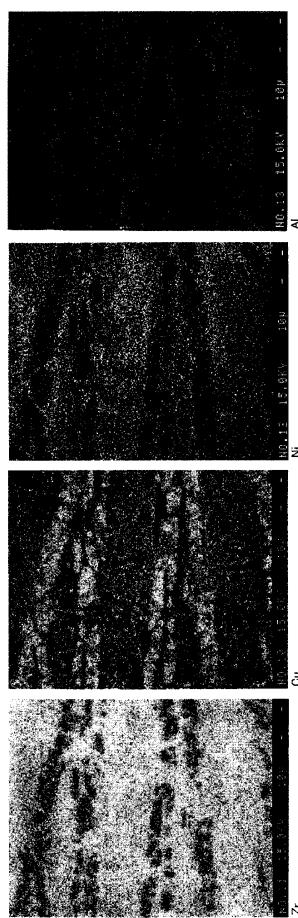
【図2】



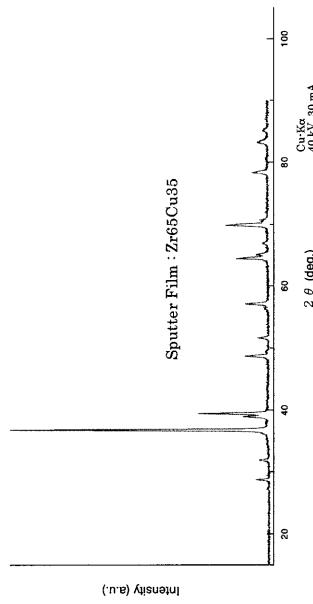
【図3】



【図4】



【図5】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 22C 38/00 (2006.01)	C 22C 38/00 304
C 22C 27/02 (2006.01)	C 22C 27/02 102Z
C 22C 1/04 (2006.01)	C 22C 27/02 103
C 22C 19/03 (2006.01)	C 22C 1/04 A
	C 22C 1/04 B
	C 22C 1/04 E
	C 22C 19/03 G

(72)発明者 井上 明久

宮城県仙台市青葉区川内元支倉35 川内住宅11-806

(72)発明者 木村 久道

宮城県亘理郡亘理町荒浜字藤平橋44-3

(72)発明者 山浦 真一

宮城県仙台市太白区三神峰1-3-2-201

審査官 菊地 則義

(56)参考文献 特開2002-226970 (JP, A)

特許第4351212 (JP, B2)

特開2009-263796 (JP, A)

特開2009-263795 (JP, A)

特開2009-242947 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 14/00-14/58