

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年4月11日(11.04.2024)



(10) 国際公開番号
WO 2024/075547 A1

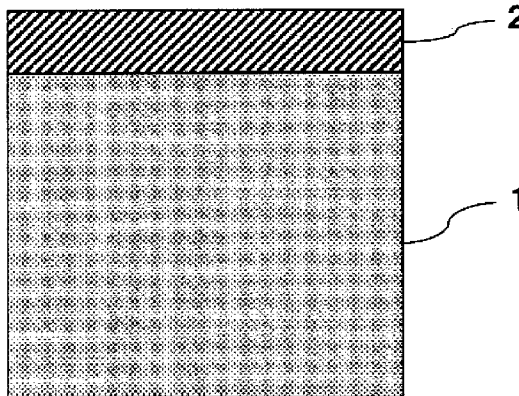
- (51) 国際特許分類:
C22C 19/03 (2006.01) C23C 14/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/034499
- (22) 国際出願日: 2023年9月22日(22.09.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-162054 2022年10月7日(07.10.2022) JP
- (71) 出願人: 株式会社プロテリアル(**PROTERIAL, LTD.**) [JP/JP]; 〒1350061 東京都江東区豊洲五丁目6番36号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 村田 英夫(**MURATA Hideo**); 〒1350061 東京都江東区豊洲五丁目6番36号 株式会社プロテリアル内 Tokyo (JP). 多久

和 萌美(**TAKUWA Moemi**); 〒1350061 東京都江東区豊洲五丁目6番36号 株式会社プロテリアル内 Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) **Title:** NI ALLOY FILM AND SPUTTERING TARGET MATERIAL FOR FORMATION OF NI ALLOY FILM

(54) 発明の名称: N i 合金膜およびN i 合金膜形成用スパッタリングターゲット材



(57) **Abstract:** Provided are: a Ni alloy film that has high oxidation resistance at high temperature even without containing Cr; and a sputtering target material for forming the Ni alloy film. This Ni alloy film comprises 9.0-25.0 atom% of Al and 1.0-8.0 atom% of V, the balance being Ni and incidental impurities. The total contained amount of Al and V is preferably 11.0-30.0 atom%. The contained amount of Al is preferably 10.0-18.0 atom%. The Ni alloy film can be formed from a sputtering target material having the same composition and having a Curie point that is not higher than room temperature.

(57) 要約: Crを含有させなくとも、高温での高い耐酸化性を備えるN i 合金膜およびこれを形成するためのスパッタリングターゲット材を提供する。Alを9.0~25.0原子%、Vを1.0~8.0原子%含有し、残部がN i および不可避免的不純物からなるN i 合金膜であり、AlとVは合計で11.0~30.0原子%含有することが好ましく、Alは10.0~18.0原子%含有することが好ましく、このN i 合金膜は、同一組成からなり、キュリー点が常温以下であるスパッタリングターゲット材により形成できる。

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

N i 合金膜およびN i 合金膜形成用スパッタリングターゲット材

技術分野

[0001] 本発明は、高温での耐酸化性が要求される、例えば、電子部品の内部電極の保護膜、半導体製造装置や焼成炉等に使用される装置部材の酸化防止膜等に用いられる高温耐酸化性を備えたN i 合金膜およびそれを形成するためのスパッタリングターゲット材に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、小型軽量化を要求される電子部品の内部電極等に用いられる薄膜には、N i やC u、およびそれらの合金が用いられており、大気中で600℃以上という高温の加熱を伴う成膜プロセスでも耐酸化性を維持できる薄膜が求められている。従来から、耐酸化性の高い薄膜としては、C r 膜やN i 膜、さらにN i にC r を添加したN i -C r 合金膜が知られている。これらの薄膜は、メッキ法やPVD (Physical Vapor Deposition) 法である真空蒸着法やスパッタリング法で形成されている。

また、半導体素子の製造において、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法で形成する酸化物や窒化物等からなる絶縁保護膜を得るには、原料ガスに腐食性ガス等を用いることがあり、プラズマ中でガスを分解、堆積させるチャンバーや装置を構成する装置部材にも、高温での耐酸化性が要求されている。

さらに、モバイル製品に不可欠な大容量電池の性能に影響するイオン活性物質を酸素雰囲気中で焼成する際に用いる焼成炉のチャンバーや防着板、トレイ等の部材にも、高温での耐酸化性が要求されている。

[0003] 現在、CVD装置や焼成炉に用いられる装置部材は、高温での耐酸化性と必要な強度を有するためにN i 基合金が用いられている。例えば、特許文献1では、質量%で、Al : 3.6 ~ 4.4%を含有し、Si : 0.1 ~ 2.

5%、Cr : 0.8 ~ 4.0%、Mn : 0.1 ~ 1.5%の内の1種または2種以上を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなるNi基合金が提案されている。

[0004] また、特許文献2では、質量%で、Al : 0.05 ~ 2.5%、Si : 0.3 ~ 2.5%、Cr : 0.5 ~ 3.0%、Mn : 0.5 ~ 1.8%を含有し、かつ、 $Si / Cr < 1.1$ 以下とし、残部がNiおよび不可避不純物からなり、耐熱性と耐食性に優れたNi基合金が提案されている。

[0005] また、特許文献3では、純NiまたはNi-Cr-Fe合金からなる基材の表面に、カロライジング処理によりNi-Al合金層を形成した部材が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1 : 特許第3814822号公報

特許文献2 : 特開平2-163336号公報

特許文献3 : 特開2012-219369号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上述したように、耐酸化性に優れる材質の代表であるCr膜やNi-Cr合金膜等のCrを含有する薄膜は、電子部品でのフォトエッチングした際に、イオン化したCrが六価Crになる可能性や電子部品を廃棄する際の環境影響を考慮して、Crを含有する薄膜の使用を止める動きがある。

一方、純Niからなる薄膜は、耐湿性等に優れる反面、Crを含有する薄膜よりも耐酸化性が劣り、400℃で表層に酸化層が生成して変色するとともに、電子部品の機能膜に拡散して特性を劣化させる課題がある。

さらに純Niは、磁性体であるため、一般的な薄膜形成手法であるマグネトロンスパッタリング法を適用する際には、スパッタリングターゲット材の厚みを薄くする必要があり、高効率での薄膜形成が行ない難いという課題が

ある。

[0008] また、近年、大容量電池においても、イオン活性物質の特性向上が求められており、その製造に用いるCVD装置や焼成炉の内部部材が含有するCrが活性種に含まれることにより、特性を劣化させる懸念がある。

また、上述したカロライジング処理は、合金粉末や調合剤を用いて密閉容器中において1000℃前後で加熱する必要がある、処理に時間を要する。また、その皮膜の厚さが10μm以上も必要であり、精度の高い部材とするには、その表面を研磨等で削る必要がある、工数が多く掛かってしまうという課題がある。

[0009] 本発明の目的は、Crを含有させなくとも、高温での高い耐酸化性を備えるNi合金膜、およびこれを形成するためのスパッタリングターゲット材を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、高温での高い耐酸化性が得られる新たな合金について鋭意検討を行なった。その結果、NiにAlとVを所定量含有させることで、高温での高い耐酸化性が得られることを見出し、本発明に到達した。

[0011] すなわち、本発明は、Alを9.0～25.0原子%、Vを1.0～8.0原子%含有し、残部がNiおよび不可避免的不純物からなるNi合金膜の発明である。

本発明のNi合金膜は、AlとVを合計で11.0～30.0原子%含有することが好ましい。

また、本発明のNi合金膜は、Alを10.0～18.0原子%含有することが好ましい。

また、本発明のNi合金膜は、Alを11.0～16.0原子%、Vを2.5～3.5原子%含有することがより好ましい。

[0012] また、本発明は、Alを9.0～25.0原子%、Vを1.0～8.0原子%含有し、残部がNiおよび不可避免的不純物からなり、キュリー点が常温以下であるNi合金膜を形成するためのスパッタリングターゲット材の発明

である。

本発明のNi合金膜形成用スパッタリングターゲット材は、AlとVを合計で11.0～30.0原子%含有することが好ましい。

また、Ni合金膜形成用スパッタリングターゲット材は、Alを10.0～18.0原子%含有することが好ましい。

また、本発明のNi合金膜形成用スパッタリングターゲット材は、Alを11.0～16.0原子%、Vを2.5～3.5原子%含有することがより好ましい。

発明の効果

[0013] 本発明は、Crを含有させなくとも、大気中で600℃以上という高温の加熱工程を経ても、Ni合金膜自体の表面酸化および内部酸化を抑制し、高温で優れた耐酸化性を発揮可能なNi合金膜を提供できる。このため、本発明は、種々の電子部品の小型軽量化、高集積化、電池の大容量化に加え、廃棄時の環境影響の低減に貢献できる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明のNi合金膜の断面模式図の一例。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明のNi合金膜の断面模式図の一例を図1に示す。本発明のNi合金膜2は、例えば、基材1の表面に形成される。そして、本発明のNi合金膜は、薄い膜厚で、従来からある耐酸化性合金において必須の添加元素であったCrを含有させなくとも、高温での耐酸化性を実現したことに特徴を有する。

なお、「耐酸化性」とは、酸素を含有する雰囲気中で加熱した際の、表面酸化に伴うNi合金膜の変色により確認でき、例えば、反射率によって定量的に評価することができる。また、「内部酸化」は、Ni合金膜の表面から内部まで酸化が進行することを意味する。

電子部品の内部電極や装置部材の表面に形成したNi合金膜の酸化が進行して、電子部品の内部電極や装置部材との界面まで達すると、内部電極の場

合は電気抵抗値の増加、装置部材の場合は強度が低下する場合があることに加え、Ni合金膜の密着性が低下して脱落することで、酸化防止の機能が失われてしまう。このため、Ni合金膜は、薄い膜厚であっても、内部電極や装置部材との界面まで酸化が進行しない、すなわち内部酸化を抑制する必要がある。

ここで、Ni合金膜の「内部酸化」の確認は、例えば、透明なガラス基板上にNi合金膜を形成して、大気中で加熱したときの、ガラス面側からNi合金膜を見た際の変色や金属色の喪失により確認できるとともに、反射率によって定量的に評価することができる。

[0016] 本発明のNi合金膜は、Alを9.0～25.0原子%、Vを1.0～8.0原子%含有し、残部がNiおよび不可避免の不純物からなる。

AlおよびVは、いずれもNiより酸化しやすい元素である。本発明のNi合金膜を構成する元素のなかでも、Alは最も酸化しやすく、Ni中で拡散しやすい元素であり、大気中で加熱すると、薄膜の表層にAlが拡散して酸化層を生成する。

一方、Vは、Alよりも酸化し難く、Ni中での拡散はAlより遅い元素である。Niに単独でVを含有させた際は、300℃以下の温度で、Alより耐酸化性を向上させる効果を有するが、温度の上昇に伴い内部酸化を進行させてしまう。

本発明のNi合金膜は、大気中で加熱した際に、拡散が早く、酸化しやすいAlが表層で酸化層を形成し、その下に拡散が遅く、Alよりも酸化し難いV層が形成されることにより、表層からの酸素の拡散を抑えることができる。

[0017] 本発明のNi合金膜は、その表層にAlの酸化層を安定的に生成させ、内部酸化を抑制するために、Alの含有量を9.0原子%以上とする。また、基材となるガラス、Siウエハーや金属箔、各種の金属部材との密着性を確保するためにも、Alは9.0原子%以上必要である。

ただし、Alの含有量が25.0原子%を越えると、内部酸化を抑制する

効果が低下する。このため、本発明のNi合金膜は、Alの含有量を25.0原子%以下とする。また、上記と同様の理由から、本発明のNi合金膜は、Alの含有量を23.0原子%以下にすることが好ましい。

[0018] 本発明のNi合金膜は、加熱時に、Al酸化層とNi合金のマトリックスの中間にVを生成させて、内部酸化を抑制する効果を得るために、Vの含有量を1.0原子%以上とする。

ただし、Vの含有量が8.0原子%を越えると、V自身の酸化が促進されてしまい、耐酸化性が低下する場合がある。このため、本発明のNi合金膜は、Vの含有量を8.0原子%以下とする。

[0019] 本発明の実施形態にかかるNi合金膜は、AlとVの合計含有量を11.0原子%以上にすることで、内部酸化を抑制する効果を十分に得ることができる。一方、AlとVの合計含有量を30.0原子%にすることで、耐酸化性を確保するとともに、形成したNi合金膜が脆くなることを抑制できる。このため、本発明のNi合金膜は、AlとVを合計で11.0～30.0原子%含有することが好ましい。また、上記と同様の理由から、本発明のNi合金膜は、AlとVを合計で11.0～28.0原子%含有することがより好ましい。

[0020] 本発明の実施形態にかかるNi合金膜は、Alの含有量を10.0原子%以上または18.0原子%以下にすることで、Ni合金膜自体の表面酸化による変色を抑制することができる。このため、本発明のNi合金膜は、Alを10.0～18.0原子%含有することが好ましい。

なお、本発明の実施形態にかかるNi合金膜において、高温でのNi合金膜自体の表面酸化を抑制するには、Alは11.0～16.0原子%、Vは2.5～3.5原子%含有することがより好ましい。そして、上述した高温での耐酸化性効果を得るには、Alの含有量をVの含有量よりも多くすることが好ましく、Vの含有量の1.5倍以上とすることが好ましい。

[0021] 本発明のNi合金膜は、上述した各特性を確保するために、AlおよびV以外の残部はNiおよび不可避免的不純物で構成される。ここで、不可避免的不

純物の含有量は少ないことが好ましく、本発明の作用を損なわない範囲で、ガス成分である酸素、窒素や炭素、遷移金属であるC r、F e、C u等の不可避免的不純物を含んでもよい。例えば、ガス成分の酸素、窒素は各々1 0 0 0質量p p m以下、炭素は2 0 0質量p p m以下、C r、F e、C uはそれぞれ2 0 0質量p p m以下であり、ガス成分を除いた純度として9 9．9質量%以上であることが好ましい。

[0022] 本発明のN i合金膜を形成するには、スパッタリングターゲット材を用いたスパッタリング法が好適である。N i合金膜を形成するには、例えば、N i合金膜の組成と同一組成のスパッタリングターゲット材を使用して成膜する方法や、N i－A l合金およびN i－V合金からなるスパッタリングターゲット材を使用したコスパッタリングによって成膜する方法等が適用できる。スパッタリングの条件設定の簡易さや、所望組成のN i合金膜を得やすいという点からは、N i合金膜の組成と同一組成のスパッタリングターゲット材を使用してスパッタリング成膜することが最適である。このため、本発明のスパッタリングターゲット材は、A lを9．0～2 5．0原子%、Vを1．0～8．0原子%含有し、残部がN iおよび不可避免的不純物からなる。

そして、本発明の実施形態にかかるスパッタリングターゲット材は、上記と同様の理由から、A lとVを合計で1 1．0～3 0．0原子%含有することが好ましい。

また、本発明の実施形態にかかるスパッタリングターゲット材は、上記と同様の理由から、A lを1 0．0～1 8．0原子%含有することが好ましい。

また、本発明の実施形態にかかるスパッタリングターゲット材は、上記と同様の理由から、A lを1 1．0～1 6．0原子%、Vを2．5～3．5原子%含有することがより好ましい。

本発明のN i合金膜形成用スパッタリングターゲット材は、上述した各特性を確保するために、A lおよびV以外の残部はN iおよび不可避免的不純物で構成される。ここで、不可避免的不純物の含有量は少ないことが好ましく、

本発明の作用を損なわない範囲で、ガス成分である酸素、窒素や炭素、遷移金属であるC r、F e、C u等の不可避免の不純物を含んでもよい。例えば、ガス成分の酸素、窒素は各々1 0 0 0質量p p m以下、炭素は2 0 0質量p p m以下、C r、F e、C uはそれぞれ2 0 0質量p p m以下であり、ガス成分を除いた純度として9 9．9質量%以上であることが好ましい。

[0023] また、本発明のスパッタリングターゲット材は、キュリー点が常温以下である。マグネトロンスパッタ法において、効率のよいN i合金膜の形成を行なうためには、スパッタリングターゲット材は常温で非磁性であること、すなわちキュリー点を常温以下とする。なお、ここでいう「常温」とは、J I S Z 8 7 0 3で規定されている5～3 5℃の範囲を指す。

本発明のN i合金膜の主要構成元素であるN iは、磁性体であり、キュリー点を常温以下とするためには、本発明のN i合金膜の組成を構成する、非磁性元素であるA l、Vにより、N iを合金化することが重要である。

そして、このスパッタリングターゲット材は、例えば、所定の組成に調整した原料を溶解して作製したインゴットに機械加工を施して製造する方法や粉末焼結法が適用可能である。粉末焼結法では、ガスアトマイズ法で合金粉末を製造して原料粉末とすることや、複数の合金粉末や純金属粉末を本発明の最終組成となるように混合した混合粉末を原料粉末とすることが可能である。

実施例 1

[0024] N i合金膜を得るために、スパッタリングターゲット材を作製した。

非磁性となるN i－1 3．0原子%A l、N i－7．0原子%V、N i－1 0．0原子%V、N i－1 0．0原子%C r、N i－1 0．0原子%S iの2元系組成と、N i－1 4．0原子%A l－3．5原子%Vの3元系組成となるように原料を秤量した後に、真空溶解炉にて溶解鑄造法によりインゴットを作製した。なお、N i－5 0．0原子%A lのスパッタリングターゲット材は、同一組成の合金粉末を焼結したインゴットを作製して得た。

上記の各インゴットを熱間塑性加工により板状に加工し、歪を除去する熱

処理を行なった後に、機械加工により直径100mm、厚み5mmの円盤状のスパッタリングターゲット材を作製した。

上記で得た各スパッタリングターゲット材に、SmCo磁石を近づけたところ、磁石は吸着せず、常温において非磁性であることを確認した。

[0025] 各スパッタリングターゲット材を銅製のバックングプレートにInでろう付けした後、アルバック株式会社製のスパッタ装置（型式番号：CS-200）に取り付け、Ar雰囲気、圧力0.5Pa、電力500Wの条件でスパッタテストを実施したところ、いずれのスパッタリングターゲット材もスパッタリングすることが可能であった。

上記で得た各スパッタリングターゲット材を組み合わせ、同時成膜するコスパッタ法により、ガラス基板（コーニング製 Eagle-XG）上に、種々のNi合金膜を500nm形成した。また、上記と同条件でポリイミドフィルム上に形成したNi合金膜については、フッ酸を含有する溶解液で溶かし、ICP発光分光分析法により成分組成を分析した。

[0026] 上記で作製した各Ni合金膜について、大気中で600℃、700℃の加熱処理を行なった後に、反射率を測定した。反射率の測定には、コニカミノルタ製の分光測色系CM-2500dを用いた。

内部酸化の評価は、700℃加熱後に、透明なガラス面側からNi合金膜を見た際の反射率と色合いで評価を行なった。金属色を有している場合は内部酸化が抑制されており、変色している場合は膜全体が酸化し、内部酸化していると判断した。測定結果を表1に示す。

[0027]

[表1]

No.	合金組成 (原子%)	膜厚 (nm)	大気加熱温度と反射率(%)				備考
			ガラス面側	Ni合金膜面側			
			700 ℃	成膜 時	600 ℃	700 ℃	
1	Ni-9.0Al-2.0V	500	51 金属色	57	29	27	本発明例
2	Ni-10.0Al-1.0V	500	51 金属色	58	42	47	本発明例
3	Ni-11.0Al-3.0V	500	51 金属色	57	51	60	本発明例
4	Ni-12.0Al-3.5V	500	51 金属色	57	65	65	本発明例
5	Ni-12.0Al-7.5V	500	53 金属色	57	57	50	本発明例
6	Ni-13.0Al-2.5V	500	51 金属色	56	49	59	本発明例
7	Ni-14.0Al-3.5V	500	51 金属色	56	49	55	本発明例
8	Ni-16.0Al-3.5V	500	51 金属色	56	51	55	本発明例
9	Ni-18.0Al-4.0V	500	52 金属色	56	41	50	本発明例
10	Ni-23.0Al-5.0V	500	51 金属色	54	17	29	本発明例
11	Ni-8.0Al-3.0Cr	500	52 金属色	58	12	19	比較例
12	Ni-8.0Al-3.0Si	500	42 変色	58	18	17	比較例
13	Ni-6.0Al-6.0V	500	23 変色	57	29	10	比較例
14	Ni-7.5Al-4.0V	500	16 変色	58	20	20	比較例

[0028] 本発明例となる所定量のAl、Vを含有した試料No. 1～No. 10のNi合金膜は、700℃加熱後のガラス面側からNi合金膜を観察したところ、金属色を維持し、その反射率は50%以上と高く、内部酸化が抑制されていることが確認できた。

また、Crを含有する比較例となる試料No. 11も、700℃加熱後に、ガラス面側で金属色を有していた。また、Crを含有しない試料No. 12、Al含有量の少ない試料No. 13および試料No. 14のガラス面側からのNi合金膜は、金属色がなく変色してしまい、その反射率も大きく低下し、内部酸化により膜全体が酸化していることが確認された。

[0029] 成膜時のNi合金膜面側における反射率は、いずれも54～58%であった。また、比較例となるCrを含有した試料No. 11のNi合金膜は、600℃および700℃加熱後の反射率が20%未満に低下してしまい、Ni合金膜表面の耐酸化性が低いことが確認された。

これに対して、NiにAlとVを本発明の範囲で含有した試料No. 1～試料No. 10は、700℃加熱後でも、25%を超える高い反射率を有し、Ni合金膜表面の耐酸化性も高いことが確認できた。中でも、本発明例となる試料No. 3、4、6、7、8のNi合金膜は、700℃加熱後でも、55%以上の高い反射率を有しており、さらに高温耐酸化性に優れることが確認できた。

実施例 2

[0030] 実施例1で作製したNi-14.0原子%Al-3.5原子%VとNi-10.0原子%Crのターゲット材を用いて、Ar雰囲気、圧力0.5Pa、電力500Wとし、膜形成時間を調整して、膜厚が100～500nmのNi合金膜を実施例1と同様に、ガラス基板上に形成した。また、純Niのターゲット材を準備し、ガラス基板上に形成して、比較例となる純Ni膜を得た。

上記で得た各Ni合金膜、純Ni膜について、大気中で700℃の加熱処理を行なった後に、実施例1同様に反射率を測定した。その結果を表2に示す。

[0031]

[表2]

No.	合金組成 (原子%)	膜厚 (nm)	大気加熱温度と反射率(%)			備考
			ガラス面側	Ni合金膜面側		
			700 ℃	成膜 時	700 ℃	
15	Ni-14.0Al-3.5V	100	21	59	23	本発明例
16	Ni-14.0Al-3.5V	150	50	59	32	本発明例
17	Ni-14.0Al-3.5V	200	51	59	42	本発明例
18	Ni-14.0Al-3.5V	300	51	58	50	本発明例
19	Ni-14.0Al-3.5V	500	51	58	55	本発明例
20	Ni-10.0Cr	100	21	65	22	比較例
21	Ni-10.0Cr	150	54	65	16	比較例
22	Ni-10.0Cr	200	54	65	13	比較例
23	Ni-10.0Cr	300	55	64	11	比較例
24	Ni-10.0Cr	500	55	63	10	比較例
25	Ni	200	測定不可			比較例

[0032] 表2に示すように、比較例となる純Ni膜は、膜全体が酸化し剥がれたため、反射率の測定ができなかった。また、比較例となるCrを含有するNi-10.0原子%Crも、ガラス面側の反射は、膜厚が150nm以上で、50%以上と高く内部酸化を抑制しているが、Ni合金膜面側の反射率は、700℃の加熱後では、膜厚が100～500nmの範囲で30%以下に低下してしまい、耐酸化性が劣ることを確認した。

これに対して、本発明例となるNi-14.0原子%Al-3.5原子%Vは、Ni-10.0原子%Cr同様に、ガラス面側の反射率が膜厚150nm以上で50%を越え、内部酸化を抑制するとともに、Ni合金膜面側の反射率が膜厚150nm以上で30%を越え、膜厚の増加に伴い反射率は高くなり、Ni-10.0原子%Crよりも耐酸化性に優れることが確認でき

た。

以上のように、本発明のN i 合金は、C rを含有していないにもかかわらず、N i－1 0原子％C rと同様に内部酸化を抑制できるとともに、N i合金膜面側でも高い反射率を有しており、耐酸化性が高いN i合金膜であることが確認できた。

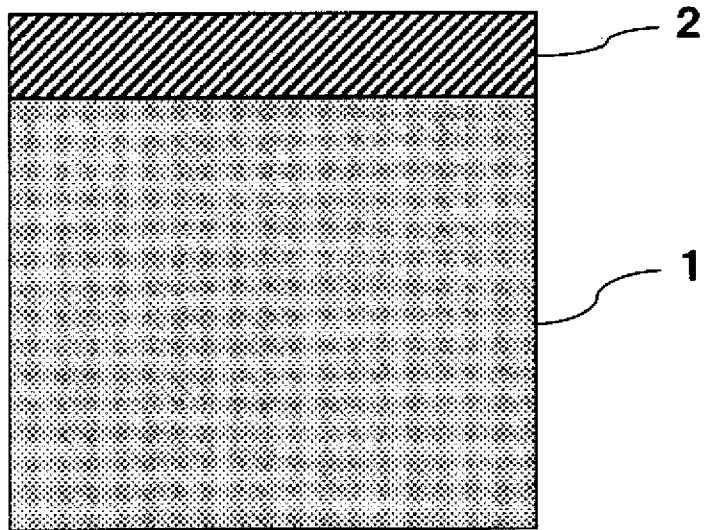
符号の説明

- [0033] 1 基材
 2 N i 合金膜

請求の範囲

- [請求項1] Alを9.0～25.0原子%、Vを1.0～8.0原子%含有し、残部がNiおよび不可避免的不純物からなるNi合金膜。
- [請求項2] AlとVを合計で11.0～30.0原子%含有する請求項1に記載のNi合金膜。
- [請求項3] Alを10.0～18.0原子%含有する請求項1または請求項2に記載のNi合金膜。
- [請求項4] Alを11.0～16.0原子%、Vを2.5～3.5原子%含有する請求項1に記載のNi合金膜。
- [請求項5] Alを9.0～25.0原子%、Vを1.0～8.0原子%含有し、残部がNiおよび不可避免的不純物からなり、キュリー点が常温以下であるNi合金膜形成用スパッタリングターゲット材。
- [請求項6] AlとVを合計で11.0～30.0原子%含有する請求項5に記載のNi合金膜形成用スパッタリングターゲット材。
- [請求項7] Alを10.0～18.0原子%含有する請求項5または請求項6に記載のNi合金膜形成用スパッタリングターゲット材。
- [請求項8] Alを11.0～16.0原子%、Vを2.5～3.5原子%含有する請求項5に記載のNi合金膜形成用スパッタリングターゲット材。
- 。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/034499

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C22C 19/03**(2006.01)i; **C23C 14/34**(2006.01)i

FI: C22C19/03 G; C23C14/34 A

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C19/00-19/07; C23C14/00-14/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-54543 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 11 March 2010 (2010-03-11) paragraphs [0044], [0047], [0055]-[0061], [0089]-[0092]	1-8
A	JP 2008-158479 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 10 July 2008 (2008-07-10) paragraphs [0027]-[0030], [0048]-[0049], [0076]-[0079]	1-8
A	JP 2018-9233 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 18 January 2018 (2018-01-18) paragraphs [0018]-[0019]	1-8
A	JP 2021-75749 A (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 20 May 2021 (2021-05-20) paragraphs [0012]-[0016]	1-8
A	CN 114318255 A (GUIZHOU YUNNAN PLATINUM INDUSTRY CO., LTD.) 12 April 2022 (2022-04-12) paragraphs [0005]-[0006]	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 November 2023

Date of mailing of the international search report

12 December 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/034499

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2010-54543	A	11 March 2010	(Family: none)	
JP	2008-158479	A	10 July 2008	US 2008/0213555 A1 paragraphs [0084]-[0091], [0113]-[0116], [0187]-[0206] KR 10-2008-0049629 A CN 101191843 A	
JP	2018-9233	A	18 January 2018	(Family: none)	
JP	2021-75749	A	20 May 2021	(Family: none)	
CN	114318255	A	12 April 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C22C 19/03(2006.01)i; C23C 14/34(2006.01)i FI: C22C19/03 G; C23C14/34 A										
B. 調査を行った分野										
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C22C19/00-19/07; C23C14/00-14/58										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの										
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年									
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
A	JP 2010-54543 A（住友金属鉱山株式会社）11.03.2010（2010 - 03 - 11） [0044], [0047], [0055]-[0061], [0089]-[0092]	1-8								
A	JP 2008-158479 A（住友金属鉱山株式会社）10.07.2008（2008 - 07 - 10） [0027]-[0030], [0048]-[0049], [0076]-[0079]	1-8								
A	JP 2018-9233 A（三菱マテリアル株式会社）18.01.2018（2018 - 01 - 18） [0018]-[0019]	1-8								
A	JP 2021-75749 A（三井金属鉱業株式会社）20.05.2021（2021 - 05 - 20） [0012]-[0016]	1-8								
A	CN 114318255 A（GUIZHOU YUNNAN PLATINUM INDUSTRY CO., LTD.）12.04.2022 （2022 - 04 - 12） [0005]-[0006]	1-8								
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 </td> <td> “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 30.11.2023	国際調査報告の発送日 12.12.2023									
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 山本 佳 4K 3837 電話番号 03-3581-1101 内線 3435									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/034499

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2010-54543	A	11.03.2010	(ファミリーなし)	
JP	2008-158479	A	10.07.2008	US 2008/0213555 A1	
				[0084]-[0091], [0113]-	
				[0116], [0187]-[0206]	
				KR 10-2008-0049629 A	
				CN 101191843 A	
JP	2018-9233	A	18.01.2018	(ファミリーなし)	
JP	2021-75749	A	20.05.2021	(ファミリーなし)	
CN	114318255	A	12.04.2022	(ファミリーなし)	