

(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
2011 年 9 月 9 日(09.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/108694 A1

- (51) 国際特許分類:
C22F 1/08 (2006.01) *C23C 14/34* (2006.01)
B21B 3/00 (2006.01) *C22F 1/00* (2006.01)
B22D 21/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/055039
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 4 日(04.03.2011)
- (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 2010-048516 2010 年 3 月 5 日(05.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱マテリアル株式会社(MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目 3 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 熊谷 訓(KUMAGAI Satoshi) [JP/JP]; 〒9718101 福島県いわき市小名浜字吹松 1 5-2 三菱マテリアル株式会社 銅加工事業部技術部小名浜分室内 Fukushima (JP). 小出 正登(KOIDE Masato) [JP/JP]; 〒5928331 大阪府堺市西区築港新町 3-1-9 三菱マテリアル株式会社 堺工場内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PROCESSED HIGH-PURITY COPPER MATERIAL HAVING UNIFORM AND FINE CRYSTALLINE STRUCTURE, AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 均一で微細な結晶組織を有する高純度銅加工材及びその製造方法

[図2]

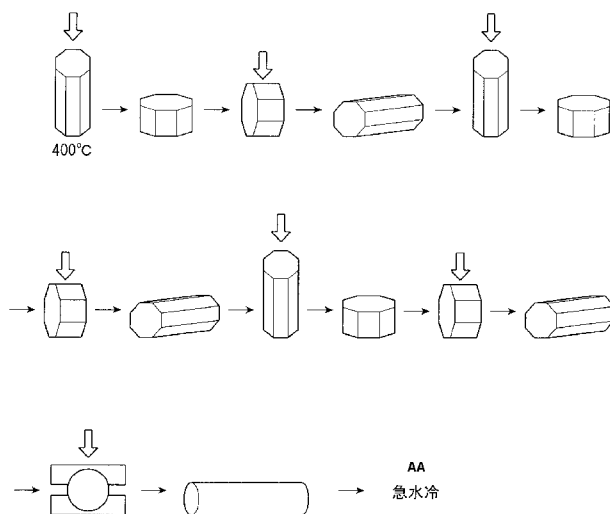


FIG. 2:
AA RAPID COOLING WITH WATER

(57) Abstract: Disclosed is a processed high-purity copper material which comprises Cu having a purity of 99.9999 mass% or more and has an average crystal particle diameter of 20 μm or less, wherein the ratio of an area occupied by crystal particles having particle diameters more than 2.5 times higher than the average crystal particle diameter is less than 10% of the total area occupied by all of the crystal particles in the particle size distribution of the crystal particles. Also disclosed is a process for producing the processed high-purity copper material, which comprises carrying out the hot forging of a mass of a cast comprising high-purity copper having a Cu purity of 99.9999 mass% or more at an initial temperature of 550°C or higher, cooling the hot-forged product with water, carrying out the warm forging of the cooled product at an initial temperature of 350°C or higher, cooling the warm-forged product with water, carrying out the cold cross-rolling of the cooled product at a total reduction of 50% or more, and carrying out the stress relief annealing of the rolled product at 200°C or higher.

(57) 要約:

[続葉有]



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

この高純度銅加工材は、純度 99.9999 質量%以上の Cu からなり、平均結晶粒径が $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、かつ結晶粒の粒径分布において、平均結晶粒径の 2.5 倍を超える粒径を有する結晶粒が占める面積割合は、全結晶粒の面積の 10%未満である。この高純度銅加工材の製造方法は、Cu 純度 99.9999 質量%以上の高純度銅からなる鋳塊を、初期温度 550°C 以上で熱間鍛造した後水冷し、次いで、初期温度 350°C 以上で温間鍛造した後水冷し、次いで、50%以上の総圧下率で冷間クロス圧延をし、次いで、 200°C 以上で歪取焼鈍を行う。

明 細 書

発明の名称：

均一で微細な結晶組織を有する高純度銅加工材及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、例えば、スパッタリングターゲットとして好適に用いられる均一で微細な結晶組織を有する高純度銅加工材及びその製造方法に関する。

本願は、2010年3月5日に、日本に出願された特願2010-48516号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] IC、LSI、ULSIなどの半導体装置を製造する際、導電性膜等を形成する方法としては、例えば、微細な結晶粒を有する高純度銅ターゲットを用いたスパッタリング、高純度銅アノードを用いて電気めっき浴中で行う電解等が知られている。この高純度銅は、純度が99.9999質量%以上であり、かつ平均結晶粒径が200 μ m以下である微細な結晶粒を有することが好ましいとされている。

例えば、特許文献1、2に示されたように、微細な結晶粒を有する高純度銅は、以下のように製造される。まず銅を真空又は不活性ガス雰囲気中で溶解・鑄造して純度が99.9999質量%以上の高純度銅インゴットを得る。高純度銅インゴットを550～650℃に加熱し、この加熱された高純度銅インゴットを熱間鍛造し、次いで冷間加工する。次に、初期温度350～500℃の温度範囲内で歪取り焼鈍を行う。冷間加工と歪取り焼鈍を繰り返し行い、最終的に冷間加工する。以上により、高純度銅加工材が得られる。

上記従来技術では、純度：99.9999質量%以上の素材を使用することにより99.9999質量%以上の純度を確保することはできる。しかしながら、平均粒径が200 μ m以下の微細な結晶粒を工業的に安定して得ることは難しいという問題があった。

[0003] そこで、より微細な結晶組織を安定的に得るために、種々の技術が提案さ

れている。

例えば、特許文献3では、純度99.9999質量%以上の高純度銅インゴットを300～500℃で熱間鍛造し、次いで冷間加工する。次に歪取り焼鈍を行う。以上により、平均結晶粒径が10～50 μm の微細な結晶粒からなり、スパッタリングターゲットや電気めっき用アノードとして用いられる高純度銅加工材を得ている。

また、特許文献4では、高純度銅素材を約-50℃以下の温度に冷却し、次いで加工を施して高純度銅に加工歪みを導入する。次に歪みが導入された高純度銅を約320℃以下の温度で再結晶させる。以上により、約10 μm 以下の結晶粒度を有する高純度銅加工材を得ている。

特許文献5では、300℃を超える温度で熱間鍛造し、次いで必要により中間焼鈍する。その後、冷間圧延する。以上により、1 μm ～約50 μm の平均結晶粒度を有する高純度銅加工材を得ている。

特許文献6では、熱間鍛造し、次いで水焼入れを行う。その後、冷間圧延する。以上により、比較的均一な結晶粒径を有し、かつ平均結晶粒度が50 μm 以下の高純度銅加工材を得ている。

[0004] 近年、Siウェーハの大型化によりスパッタリングターゲットの大型化が図られている。この大型化に伴い、ウェーハ上の欠陥発生を防止することが求められている。具体的には、スパッタリングにより形成される膜の厚さの均一性の向上や異常放電の発生を防止することが求められている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開平10-195609号公報
特許文献2：特開平10-330923号公報
特許文献3：特開2001-240949号公報
特許文献4：特開2004-52111号公報
特許文献5：特表2005-533187号公報
特許文献6：特表2009-535518号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 上記事情を鑑みて、本発明は、スパッタリングターゲットの大型化を図った場合にも、スパッタリングにより形成される膜の厚さの均一性を確保し、かつ異常放電の発生を防止でき、均一で微細な結晶組織を有する高純度銅加工材及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者等は、高純度銅加工材からなるスパッタリングターゲットを用いてスパッタリングを行った際の異常放電の発生と、高純度銅加工材の結晶組織との関連について鋭意研究した。その結果、前記スパッタリングターゲットを構成する高純度銅加工材の結晶粒の平均結晶粒径及び結晶粒径の均一性が、スパッタ膜（スパッタリングにより形成される膜）の特性に大きな影響を及ぼすことを見出した。

例えば、上記特許文献 3～6 に示される製造方法によれば、結晶粒径が比較的小さい高純度銅が得られる。その結晶粒径の分布を測定した場合、結晶粒径の分布幅が広いことがわかる。特に、純度を高くして、純度：99.9999質量%以上の高純度銅加工材を作製した場合には、結晶粒を均一に微細化することが困難となる。また、仮に平均結晶粒径が小さな数値であっても、粒径のバラツキ幅が大きいため、平均結晶粒径が小さく、かつ加工材全体にわたって結晶粒径が均一である高純度銅加工材は得られていない。

- [0008] そこで、本発明者等は、平均結晶粒径が小さく、かつ加工材全体にわたって結晶粒径が均一な結晶組織を有する高純度銅加工材の製造方法について、さらに検討を行った。その結果、以下の方法により、均一で微細な結晶組織を有する高純度銅加工材を製造できることを見出した。まず、純度99.9999質量%以上の高純度銅からなる鋳塊を、初期温度550℃以上で熱間鍛造する。これによって、鋳造組織を破壊し、次に水冷する。次いで、初期温度350℃以上で温間鍛造し、次に水冷する。これによって、組織の微細化及び均一化を図りつつ、再結晶の進行を抑制する。次いで、50%以上の

総圧下率で冷間クロス圧延をする。これによって、全体にわたって組織を更に微細化し、かつ均一化するとともに、再結晶化のための加工歪を付与する。次いで、 200°C 以上で歪取り焼鈍を行う。これにより、歪みを除去すると同時に再結晶化を進める。以上により、平均結晶粒径が $20\mu\text{m}$ 以下であり、かつ結晶粒の粒径分布において、平均結晶粒径の2.5倍を超える粒径を有する結晶粒が占める面積割合が全結晶粒の面積の10%未満である高純度銅加工材を製造できる。

[0009] 例えば、 $\phi 300\text{mmSi}$ ウェーハ用の大径スパッタリングターゲットを上記高純度銅加工材により作製し、スパッタリングに用いた場合には、異常放電の発生もなくスパッタリングが均一に行われる。その結果、ウェーハ上の欠陥発生を低減できる。

[0010] 本発明は、上記知見に基づいてなされ、以下の要件を有する。

(1) 本発明の一態様に係る均一で微細な結晶組織を有する高純度銅加工材は、純度99.9999質量%以上のCuからなり、平均結晶粒径が $20\mu\text{m}$ 以下であり、かつ結晶粒の粒径分布において、平均結晶粒径の2.5倍を超える粒径を有する結晶粒が占める面積割合は、全結晶粒の面積の10%未満である。

(2) 前記(1)に記載の均一で微細な結晶組織を有する高純度銅加工材では、高純度銅加工材がスパッタリングターゲットであってもよい。

(3) 前記(1)または(2)に記載の本発明の一態様に係る均一で微細な結晶組織を有する高純度銅加工材の製造方法は、Cu純度99.9999質量%以上の高純度銅からなる鋳塊を、初期温度 550°C 以上で熱間鍛造した後水冷し、次いで、初期温度 350°C 以上で温間鍛造した後水冷し、次いで、50%以上の総圧下率で冷間クロス圧延をし、次いで、 200°C 以上で歪取り焼鈍を行う。

(4) 前記(3)に記載の均一で微細な結晶組織を有する高純度銅加工材の製造方法では、前記純度99.9999質量%以上の高純度銅からなる鋳塊として、一方向凝固により製造され、引け巣又はボイドからなる鑄造欠陥が

無い高純度銅鑄塊を用いてもよい。

(5) 前記(3)または(4)に記載の均一で微細な結晶組織を有する高純度銅加工材の製造方法では、前記熱間鍛造において、初期温度550～900℃の範囲で、熱間圧伸鍛造を少なくとも1回以上行ってもよい。

(6) 前記(5)に記載の均一で微細な結晶組織を有する高純度銅加工材の製造方法では、前記熱間圧伸鍛造において、前記鑄塊をその凝固方向に圧縮し、次いで前記鑄塊の凝固方向に垂直な方向であり、かつ少なくとも2軸以上の多方向から前記鑄塊を鍛造しながら、前記鑄塊を伸ばしてもよい。

(7) 前記(3)乃至(6)の何れかに記載の均一で微細な結晶組織を有する高純度銅加工材の製造方法では、前記温間鍛造において、初期温度350～500℃の範囲で、温間圧伸鍛造を少なくとも1回以上行ってもよい。

(8) 前記(7)に記載の均一で微細な結晶組織を有する高純度銅加工材の製造方法では、前記温間圧伸鍛造において、前記鑄塊をその凝固方向に圧縮後、前記鑄塊の凝固方向に垂直な方向で、かつ、少なくとも2軸以上の多方向から鍛造しながら伸ばしてもよい。

(9) 前記(3)乃至(8)の何れかに記載の均一で微細な結晶組織を有する高純度銅加工材の製造方法では、前記歪取り焼鈍を200～400℃の温度範囲で実施してもよい。

発明の効果

[0011] 本発明の一態様に係る高純度銅加工材によりスパッタリングターゲットを作製し、このターゲットを用いてスパッタリングを行うと、異常放電の発生もなくスパッタリングが均一に行われる。このため、ウェーハ上の欠陥発生を低減できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本実施形態の高純度銅加工材の製造方法における熱間鍛造工程の一例を説明するための概略説明図である。

[図2]本実施形態の高純度銅加工材の製造方法における温間鍛造工程の一例を説明するための概略説明図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の一態様に係る高純度銅加工材の製造方法について、図面を用いて具体的かつ詳細に説明する。

[0014] まず、純度 99.9999 質量%以上の高純度銅を、例えば、高純度 Ar ガスなどの高純度不活性ガス雰囲気、CO ガスを 2～3%含む窒素ガスなどの還元ガス雰囲気または真空雰囲気で、温度：1150～1300℃で溶解して溶湯を作製する。次いでこの溶湯を、凝固させることにより、純度 99.9999 質量%以上の高純度銅の鋳塊を製造する。

本実施形態では、例えば、一方向凝固により銅鋳塊（インゴット）を作製する。溶湯を一方向凝固させると、ガス成分がインゴットの最上面に放出されていく。このため、仮にトラップされたガスが存在していても、表面研削などにより簡単に除去できる。また通常の鑄造法により得られたインゴットよりも、引け巣やボイドの発生が少なく、歩留まりが向上する。

なお、銅鋳塊の製法は、一方向凝固に限定されず、例えば半連続鑄造などによっても、引け巣、ボイド、又は割れなどの鑄造欠陥が無い高純度銅鋳塊を得ることができる。

[0015] 図 1 は、本実施形態の高純度銅加工材の製造方法における熱間鍛造工程の一例を説明するための概略説明図である。

前述した一方向凝固組織を有し、純度が 99.9999 質量%以上の高純度銅の鋳塊を、初期温度 550～900℃（図 1 では 800℃）に加熱して熱間鍛造を行う。

熱間鍛造工程では、まず、高純度銅鋳塊の凝固方向に鍛造する。その厚さが 1/2 以下になったとき、鋳塊を横置きする。鋳塊を回しながらその周方向から叩いて、横置きした当初の 2 倍以上の長さまで伸ばす多軸圧伸鍛造を行い、角柱状の熱間鍛造材とする。次いで、角柱状の熱間鍛造材を立て直して該角柱状の熱間鍛造材の軸方向から再度鍛造を行う。その厚さが 1/2 以下になったとき、再度熱間鍛造材を横置きする。熱間鍛造材を回しながらその周方向から叩いて、横置きした当初の 2 倍以上の長さまで伸ばす多軸圧伸

鍛造を再度行う。これを繰り返し行うことにより、鑄塊の鑄造組織を破壊する。そして、熱間鍛造の終了後、熱間鍛造材を水冷する。図1においては、8角柱状の熱間鍛造材を得る方法を例示したが、これに限らず、例えば4角柱状の熱間鍛造材を得ることとしてもよい。

作製した鑄塊では、その結晶粒径は、約1000～200000 μ mという大きな結晶粒径である。しかし、上記熱間鍛造を行うことにより、鑄塊の鑄造組織は破壊され、その結晶粒径は、約80～150 μ m程度にまで微細化する。

このように、本実施形態における熱間鍛造工程は、初期温度550～900 $^{\circ}$ Cの範囲で少なくとも1回以上行う熱間圧伸鍛造であることが好ましい。

ここで、熱間鍛造の初期温度が550 $^{\circ}$ C未満では、鑄造組織が残存してしまう。一方、900 $^{\circ}$ Cを超える初期温度で鍛造した場合には、鍛造時の発熱等により、鑄塊の溶融の危険や無駄なエネルギーを使用してしまう。このため、熱間鍛造の初期温度は550～900 $^{\circ}$ Cとする。

また、鑄造組織の不均質性（結晶粒径）を解消するためには、多方向から鍛造しながら伸ばしていく多軸圧伸鍛造が望ましい。

さらに、熱間鍛造終了後、熱間鍛造材を水冷するのは、特に、熱間鍛造材内部の残熱によって、破壊した鑄造組織の結晶粒が成長し粗大化するのを防止するためである。

[0016] 図2は、本実施形態の高純度銅加工材の製造方法における温間鍛造工程の一例を説明するための概略説明図である。

上記の熱間鍛造で作製された角柱状の熱間鍛造材に対して、初期温度350～500 $^{\circ}$ Cで温間鍛造を行う。

例えば、420 $^{\circ}$ Cに加熱した角柱状の熱間鍛造材に対し、まず、その軸方向に温間鍛造する。その厚さが1/2以下になったとき、温間鍛造材を横置きする。この温間鍛造材を回しながらその周方向から叩いて、横置きした当初の2倍以上の長さまで伸ばす多軸圧伸鍛造を行う。次いで、角柱状の温間鍛造材を立て直して角柱状の温間鍛造材の軸方向から再度鍛造を行う。その

厚さが1/2以下になったとき、再度温間鍛造材を横置きする。温間鍛造材を回しながらその周方向から叩いて、横置きした当初の2倍以上の長さまで伸ばす多軸圧伸鍛造を再度行う。これを繰り返し行い、角柱状の温間鍛造材の角がある程度落ちてきた時点でタップ鍛造を行うことによって円柱状の温間鍛造材を作製する。この温間鍛造材の温度が300℃を下回らないうちに水冷する。

上記温間鍛造を施すことにより、平均結晶粒径が約30～80μm程度であって、かつ、温間鍛造材全体にわたって、均一な粒径の結晶粒の組織が形成される。

温間鍛造温度が350℃未満であると、鍛造時に坐屈する危険性が高く、また、加工組織が残存する。一方、温間鍛造温度が500℃を超えると、加工中の組織の粗大化が生じる恐れがある。このため、温間鍛造温度範囲は、350～500℃とする。

また、温間鍛造終了後、温間鍛造材の温度が300℃を下回らないうちに水冷するのは、温間鍛造材の残熱によって、不均一な結晶粒の成長が起こるのを防止し、また、部分的な結晶粒の粗大化を防止するためである。

[0017] 上記温間鍛造にて作製された円柱状の温間鍛造材に対して、少なくとも50%以上の総圧下率となるように、ある角度で回転させながら、即ち、クロスさせながら、冷間圧延を行う（冷間クロス圧延）。総圧下率が50%未満の場合、歪付与量が少なく、静的再結晶が不足する可能性がある。また、組織の均一性を高めるために、クロスさせながら冷間圧延を行う。

冷間圧延中は、銅材の温度が100℃を超えないように条件を制御することが好ましい。これにより、歪みの開放を防止でき、再結晶化を抑制できる。なお、銅材の温度は、85℃以下がより好ましく、70℃以下が最も好ましい。

[0018] 上記で得られた高純度冷間圧延銅材（冷間圧延材）に対して、200～400℃の温度範囲で歪取り焼鈍を行う。焼鈍温度が200℃未満では、加工組織が残る場合がある。焼鈍温度が400℃を超えると、結晶粒の粗大化が

始まり、本実施形態の目的とする微細な結晶組織が得られなくなる場合がある。このため、歪取り焼鈍温度を200～400℃とする。

[0019] 上記の製造方法によって、本実施形態の高純度銅加工材が得られる。この高純度銅加工材は、純度99.9999質量%以上の高純度銅からなり、平均結晶粒径が20 μ m以下であり、かつ結晶粒の粒径分布において、平均結晶粒径の2.5倍を超える粒径を有する結晶粒が占める面積割合は、全結晶粒の面積の10%未満である。この高純度銅加工材は、全体にわたって均一な結晶組織を有し、かつ結晶組織が微細である。

平均結晶粒径が20 μ mを超えると、スパッタリングターゲットとして用いた場合に、結晶粒が微細化であることにより得られる効果を期待できない。また、平均結晶粒径の2.5倍を超える粒径を有する結晶粒が占める面積割合が、全結晶粒の面積の10%以上である場合、結晶組織の均一性が不十分となる。このため、長期にわたるスパッタリングにおいて、結晶粒が微細化であることにより得られる効果を期待できなくなる。このため、本実施形態では、平均結晶粒径が20 μ m以下であり、かつ結晶粒の粒径分布において、平均結晶粒径の2.5倍を超える粒径を有する結晶粒が占める面積割合は、全結晶粒の面積の10%未満と定める。

実施例

[0020] 次に、本実施形態について、実施例により具体的に説明する。

Cu純度が99.9999質量%以上であり、かつ直径：250mm、長さ：600mmの寸法を有する高純度銅鋳塊を製造した。この高純度銅鋳塊は一方向凝固により製造され、製造工程では、最後に溶湯表面が凝固した。このため、鋳塊内部には引け巣やボイド等の鑄造欠陥がなく、鋳塊は健全な鑄造組織を有していた。

鋳塊の結晶粒の大きさを測定した結果、結晶粒の大きさは1000～200000 μ mであり、結晶粒の大きさのバラツキが多く、かつ、いずれの結晶粒も粗大であることが分かった。

測定した鋳塊の平均結晶粒径、結晶粒径のバラツキ（＝平均結晶粒径の2

5 倍を超える粒径を有する結晶粒が占める面積割合)を表 2 に示す。

[0021] (A) 上記高純度銅鑄塊を表 1 に示す温度に保持し、図 1 に示されるように、高純度銅鑄塊の凝固方向に対してまず熱間鍛造した。その厚さが $1/2$ 以下になった時点で横置きした。鑄塊を回しながらその周方向から叩いて、横置きした当初の 2 倍以上の長さまで伸ばす多軸圧伸鍛造を行い、角柱状の熱間鍛造材とした。次いで、角柱状の熱間鍛造材を立て直して、この角柱状の熱間鍛造材の軸方向から再度鍛造を行った。その厚さが $1/2$ 以下になったとき、再度熱間鍛造材を横置きした。熱間鍛造材を回しながらその周方向から叩いて、横置きした当初の 2 倍以上の長さまで伸ばす多軸圧伸鍛造を再度行なった。

上記多軸圧伸鍛造を 2 回行った熱間鍛造材を急水冷した。急水冷を行ったときの熱間鍛造材の温度を表 1 に示す。

上記熱間鍛造材について測定した平均結晶粒径、結晶粒径のバラツキ (= 平均結晶粒径の 2.5 倍を超える粒径の結晶粒が占める面積割合) を表 2 に示す。

[0022] (B) 次いで、上記熱間鍛造材を表 1 に示す温度に加熱し、図 2 に示されるように、多軸圧伸鍛造を 3 回繰り返し行うことにより温間鍛造を行った。

温間鍛造材の直径が 150 mm になった時点で温間鍛造を終了し、急水冷した。急水冷を行ったときの温間鍛造材の温度を表 1 に示す。

上記温間鍛造材について測定した平均結晶粒径、結晶粒径のバラツキ (= 平均結晶粒径の 2.5 倍を超える粒径の結晶粒が占める面積割合) を表 2 に示す。

[0023] (C) 上記温間鍛造材に対して、表 1 に示す総圧下率となるように回転させながら表 1 に示す目標直径にまで冷間圧延を行った。冷間圧延材の温度が表 1 に示す温度となった時に冷間圧延材を急水冷した。

[0024] (D) 上記冷間圧延材を、表 1 に示す温度条件で歪取焼鈍を行った後、急水冷した。上記歪取焼鈍を行った焼鈍材を、面削し酸洗した後、平均結晶粒径、結晶粒径のバラツキ (= 平均結晶粒径の 2.5 倍を超える粒径の結晶粒が

占める面積割合)を測定した。この測定値を表2に示す。

上記(A)～(D)の各工程により、表2に示される本実施形態の均一かつ微細な結晶粒を有する高純度銅加工材(実施例という)1～10を製造した。

[0025] (平均結晶粒径の測定)

電界放出型走査電子顕微鏡を用いたEBSD測定装置(HITACHI社製S4300-SE, EDAX/TSL社製OIM Data Collection)と、解析ソフト(EDAX/TSL社製OIM Data Analysis ver. 5.2)によって、結晶粒界を特定した。測定条件は測定範囲: $680 \times 1020 \mu\text{m}$ /測定ステップ: $2.0 \mu\text{m}$ /取込時間: 20 msec. / point とした。

まず、走査型電子顕微鏡を用いて、試料表面の測定範囲内の個々の測定点(ピクセル)に電子線を照射した。後方散乱電子線解析法による方位解析により、隣接する測定点間の方位差が 15° 以上となる測定点を結晶粒界とした。

得られた結晶粒界から、観察エリア内の結晶粒子数を算出した。観察エリア内の結晶粒界の全長を結晶粒子数で割って結晶粒子面積を算出し、それを円換算することにより、平均結晶粒とした。

(結晶粒径のバラツキ測定)

上記測定により、粒径分布図を作成し、ここからばらつきを算出した。

[0026] 比較のために、上記で作製したCuの純度が99.9999質量%以上であり、かつ直径: 250 mm 、長さ: 600 mm の寸法を有する高純度銅鑄塊に対して、表3に示す条件で、熱間鍛造、温間鍛造、冷間圧延、歪取り焼鈍を施した。これにより、表4に示す比較例の高純度銅加工材(比較例という)1～10を製造した。なお、表3に示す条件では、少なくとも一つの条件が本実施形態の範囲外である。

上記で製造した比較例1～10についても、本発明と同様にして、平均結晶粒径、結晶粒径のバラツキ(=平均結晶粒径の2.5倍を超える粒径を有

する結晶粒が占める面積割合)を測定した。

この測定値を表4に示す。

[0027] [表1]

製造 記号	熱間鍛造		温間鍛造		冷間圧延			歪取焼鈍	
	鍛造 温度 (°C)	急水冷 開始温度 (°C)	鍛造 温度 (°C)	急水冷 開始温度 (°C)	総圧 下率 (%)	目標直径 (mm)	急水冷 開始温度 (°C)	温度 (°C)	時間 (分)
A	816	628	416	369	75	530	40	200	120
B	801	603	420	352	60	550	42	200	120
C	783	598	486	343	83	460	41	200	120
D	764	590	382	303	95	460	52	300	60
E	750	583	355	342	90	530	51	250	60
F	738	552	413	313	85	530	48	250	60
G	686	513	482	324	70	530	40	250	180
H	650	458	423	315	70	530	38	300	180
I	590	426	366	314	75	460	39	300	180
J	601	449	393	359	65	530	43	300	180

[0028]

[表2]

種別	製造 記号	一方向凝固組織 の高純度銅鑄塊		熱間鍛造材		温間鍛造材		歪取焼鈍材	
		平均結 晶粒径 (mm)	平均結 晶粒径 の 2.5 倍を超 える粒 径を有 する結 晶粒の 面積 割合 (%)	平均結 晶粒径 (μ m)	平均結 晶粒径 の 2.5 倍を超 える粒 径を有 する結 晶粒の 面積 割合 (%)	平均結 晶粒径 (μ m)	平均結 晶粒径 の 2.5 倍を超 える粒 径を有 する結 晶粒の 面積 割合 (%)	平均結 晶粒径 (μ m)	平均結 晶粒径 の 2.5 倍を超 える粒 径を有 する結 晶粒の 面積 割合 (%)
実施例 1	A	55	55	100	32	50	22	11	7.3
実施例 2	B	55	50	110	31	56	19	13	6.9
実施例 3	C	60	60	105	35	62	23	8	6.3
実施例 4	D	50	60	103	33	62	19	12	8.1
実施例 5	E	55	65	107	36	49	24	11	6.1
実施例 6	F	50	55	112	30	53	20	11	3.1
実施例 7	G	60	55	109	39	42	19	7	0
実施例 8	H	55	50	98	39	58	23	15	7.9
実施例 9	I	55	55	101	28	45	25	9	4.8
実施例 10	J	55	60	97	30	43	18	7	4.1

[0029]

[表3]

製造 記号	熱間鍛造		温間鍛造		冷間圧延			歪取焼鈍	
	鍛造 温度 (°C)	急水冷 開始温度 (°C)	鍛造 温度 (°C)	急水冷 開始温度 (°C)	総圧 下率 (%)	目標直径 (mm)	急水冷 開始温度 (°C)	温度 (°C)	時間 (分)
a	452	362	424	288	60	530	40	300	120
b	949	650	413	246	80	530	50	300	120
c	789	598	293	83	50	460	40	300	120
d	723	590	592	372	70	460	50	300	120
e	735	583	430	287	35	460	120	300	120
f	842	552	411	289	45	530	110	300	120
g	802	513	425	293	70	530	40	150	120
h	650	458	450	274	60	530	40	450	120
i	473	342	238	80	38	460	40	150	120
j	934	630	269	82	42	460	50	450	120

[0030]

[表4]

種別	製造 記号	一方向凝固組織 の高純度銅鑄塊		熱間鍛造材		温間鍛造材		歪取焼鈍材	
		平均結 晶粒径 (mm)	平均結 晶粒径 の 2.5 倍を超 える粒 径を有 する結 晶粒の 面積 割合 (%)	平均結 晶粒径 (μ m)	平均結 晶粒径 の 2.5 倍を超 える粒 径を有 する結 晶粒の 面積 割合 (%)	平均結 晶粒径 (μ m)	平均結 晶粒径 の 2.5 倍を超 える粒 径を有 する結 晶粒の 面積 割合 (%)	平均結 晶粒径 (μ m)	平均結 晶粒径 の 2.5 倍を超 える粒 径を有 する結 晶粒の 面積 割合 (%)
比較例 1	a	50	55	80	32	51	22	20	15
比較例 2	b	50	50	250	31	180	19	25	14
比較例 3	c	50	60	131	35	50	23	22	19
比較例 4	d	50	60	143	33	180	19	35	18
比較例 5	e	60	65	107	36	49	24	48	19
比較例 6	f	50	55	112	30	53	20	51	22
比較例 7	g	55	55	109	39	42	19	加工組織残存； 測定不可	
比較例 8	h	55	50	98	39	58	23	62	22
比較例 9	i	60	55	92	28	50	25	加工組織残存； 測定不可	
比較例 10	j	60	60	213	30	41	18	64	29

[0031] 次に、上記の実施例 1～10、比較例 1～10 の高純度銅加工材を用いて、任意の箇所から機械加工により、直径 15.2～4 mm、厚さ 6 mm のターゲットを各 3 枚ずつ作製した。そして、ターゲットを In はんだにてバックিংプレートに接合した。各ターゲットをスパッタ装置に装着し、到達真空圧力： 1×10^{-5} Pa 以下まで真空排気した。次いで、超高純度 Ar ガス（純度：5N）をスパッタガスとして用い、スパッタガス圧：0.3 Pa、直流電源によるスパッタ出力：0.5 kW の条件で 30 分間プレススパッタした。次いで、1.5 kW にて 5 時間連続してスパッタした。この間、電源に付属するアーキングカウンターを用いて、スパッタ中の異常放電回数を計測し

、1時間当たりの平均異常放電回数を求めた。

その結果を表5に示す。

[0032] [表5]

種別		平均 異常放電 発生回数 (回/Hr)	種別		平均 異常放電 発生回数 (回/Hr)
実施例	1	0.67	比較例	1	3.2
	2	0.87		2	2.8
	3	0.73		3	2.9
	4	0.93		4	2.7
	5	0.67		5	6.8
	6	0.60		6	7.1
	7	0.47		7	8.2
	8	0.93		8	6.8
	9	0.67		9	8.3
	10	0.53		10	5.9

[0033] 表5に示される結果から、本実施形態の均一で微細な結晶粒を有する高純度銅加工材（実施例1～10）から作製されたスパッタリングターゲットを用いた場合には、ターゲットの大径化を図った場合でも、異常放電が抑制され、安定したスパッタリングを行えることが分かる。

これに対して、比較例の高純度銅加工材（比較例1～10）から作製したスパッタリングターゲットを用いた場合には、異常放電の発生が見られ、スパッタリングが不安定となった。このため、ウェーハ上に形成されるスパッタ膜に欠陥が発生することを防止できないと考えられる。

[0034] 本実施形態の均一で微細な結晶組織を有する高純度銅加工材の一用途とし

て、ターゲットを例示して説明したが、これに限定されない。本実施形態の均一で微細な結晶組織を有する高純度銅加工材は、例えば、電気めっき用アノードとしても利用できる。この場合、通常のアノードと比べて、溶解が均一に行われる。またブラックフィルムの生成も均一に行うことができる。

産業上の利用可能性

[0035] 本発明の一態様に係る高純度銅加工材によりスパッタリングターゲットを作製し、このターゲットを用いてスパッタリングを行うと、異常放電の発生を防止でき、かつ均一な厚さの導電性膜を形成できる。このため、本発明の一態様に係る高純度銅加工材及びその製造方法は、例えばシリコンウェーハ上に導電性膜を形成するためのスパッタリングターゲットの製造工程に好適に適用できる。

請求の範囲

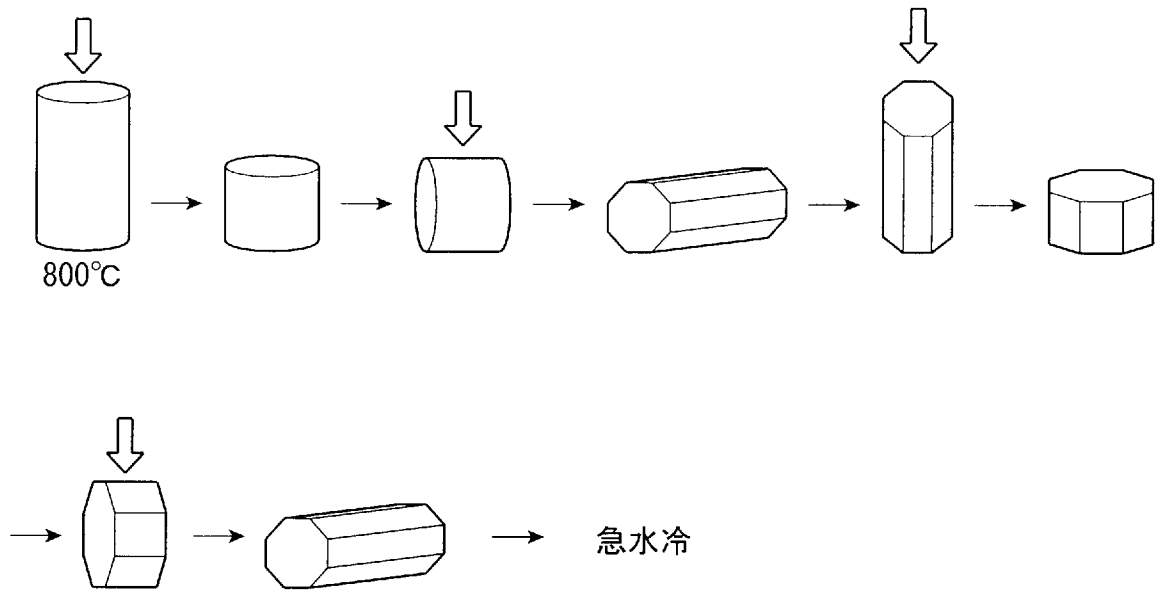
- [請求項1] 純度 99.9999 質量%以上の Cu からなり、
平均結晶粒径が $20\ \mu\text{m}$ 以下であり、かつ結晶粒の粒径分布において、平均結晶粒径の 2.5 倍を超える粒径を有する結晶粒が占める面積割合は、全結晶粒の面積の 10% 未満であることを特徴とする均一で微細な結晶組織を有する高純度銅加工材。
- [請求項2] 前記高純度銅加工材がスパッタリングターゲットであることを特徴とする請求項 1 に記載の均一で微細な結晶組織を有する高純度銅加工材。
- [請求項3] Cu 純度 99.9999 質量%以上の高純度銅からなる鑄塊を、初期温度 550°C 以上で熱間鍛造した後水冷し、次いで、初期温度 350°C 以上で温間鍛造した後水冷し、次いで、50%以上の総圧下率で冷間クロス圧延をし、次いで、 200°C 以上で歪取焼鈍を行うことを特徴とする請求項 1 に記載の均一で微細な結晶組織を有する高純度銅加工材。
- [請求項4] 前記純度 99.9999 質量%以上の高純度銅からなる鑄塊として、一方向凝固により製造され、引け巣又はボイドからなる鑄造欠陥が無い高純度銅鑄塊を用いることを特徴とする請求項 3 に記載の均一で微細な結晶組織を有する高純度銅加工材の製造方法。
- [請求項5] 前記熱間鍛造では、初期温度 $550\sim 900^{\circ}\text{C}$ の範囲で、熱間圧伸鍛造を少なくとも 1 回以上行うことを特徴とする請求項 3 に記載の均一で微細な結晶組織を有する高純度銅加工材の製造方法。
- [請求項6] 前記熱間圧伸鍛造では、前記鑄塊をその凝固方向に圧縮し、次いで前記鑄塊の凝固方向に垂直な方向であり、かつ少なくとも 2 軸以上の多方向から前記鑄塊を鍛造しながら、前記鑄塊を伸ばしていくことを特徴とする請求項 5 に記載の均一で微細な結晶組織を有する高純度銅加工材の製造方法。
- [請求項7] 前記温間鍛造では、初期温度 $350\sim 500^{\circ}\text{C}$ の範囲で、温間圧伸

鍛造を少なくとも 1 回以上行うことを特徴とする請求項 3 に記載の均一で微細な結晶組織を有する高純度銅加工材の製造方法。

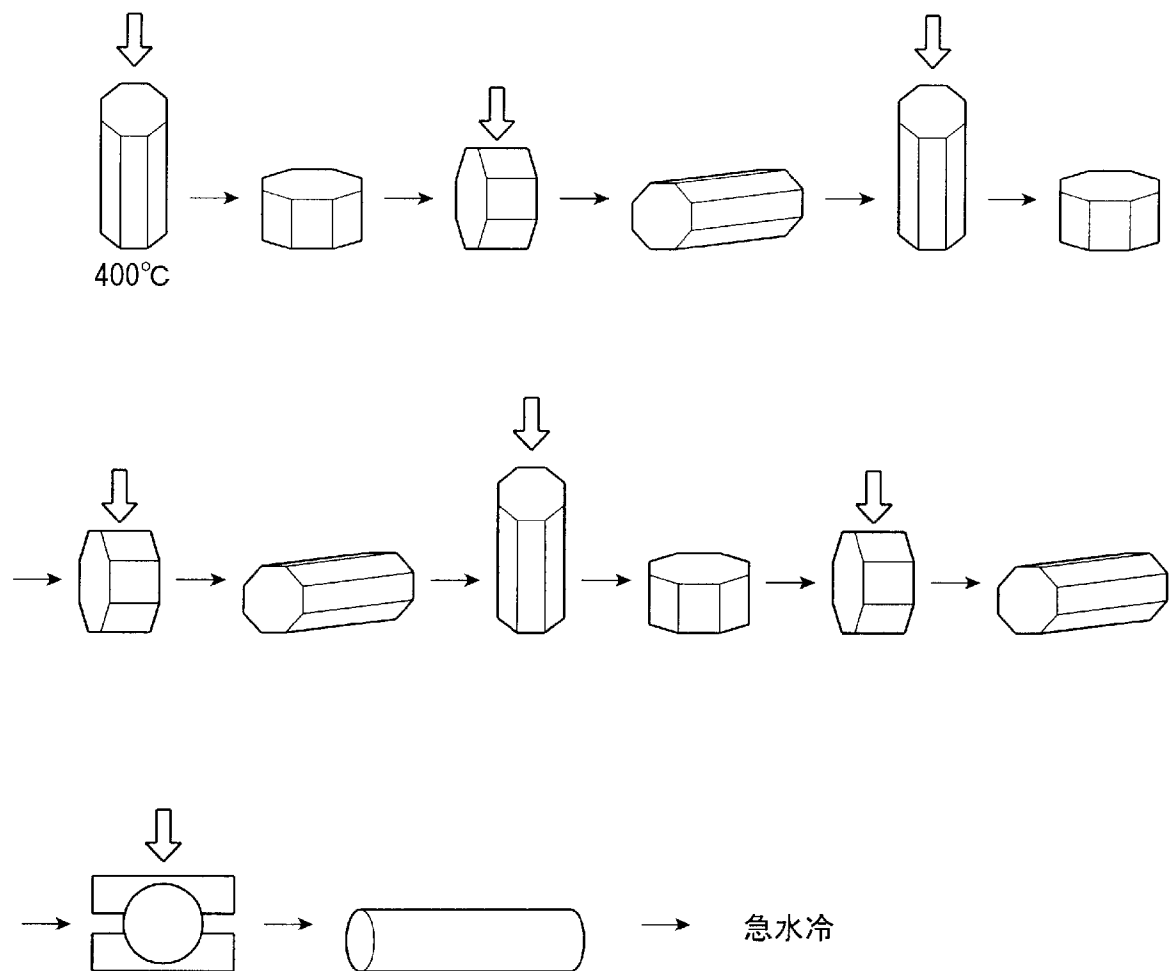
[請求項 8] 前記温間圧伸鍛造では、前記鋳塊をその凝固方向に圧縮後、前記鋳塊の凝固方向に垂直な方向で、かつ、少なくとも 2 軸以上の多方向から鍛造しながら伸ばしていくことを特徴とする請求項 7 に記載の均一で微細な結晶組織を有する高純度銅加工材の製造方法。

[請求項 9] 前記歪取り焼鈍を 200～400℃の温度範囲で実施することを特徴とする請求項 3 に記載の均一で微細な結晶組織を有する高純度銅加工材の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/055039

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22F1/08(2006.01)i, B21B3/00(2006.01)i, B22D21/00(2006.01)i, C23C14/34(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n

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)

C22F1/00-3/02, B21B3/00, B22D21/00, C23C14/34

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
X A	JP 2005-533187 A (Honeywell International Inc.), 04 November 2005 (04.11.2005), claims; paragraphs [0083] to [0085]; table 6 & JP 2003-517101 A & US 2004/0072009 A1 & US 6878250 B1 & US 2009/0020192 A1 & US 2001/0054457 A1 & US 2002/0000272 A1 & US 2002/0007880 A1 & EP 1552032 A & EP 1242645 A & WO 2004/011691 A1 & WO 2004/011691 B & WO 2001/044536 A2	1-3 4-9
X A	JP 2009-535519 A (Honeywell International Inc.), 01 October 2009 (01.10.2009), claims; paragraphs [0048] to [0052] & US 2007/0251819 A1 & WO 2007/130903 A2 & KR 10-2009-0005398 A	1-3 4-9

☒ 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
10 May, 2011 (10.05.11)

Date of mailing of the international search report
24 May, 2011 (24.05.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/055039

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2007-327118 A (The University of Electro-Communications), 20 December 2007 (20.12.2007), claims; paragraphs [0004], [0022], [0033] to [0046]; fig. 7 (Family: none)	1-3 4-9
A	JP 2001-240949 A (Mitsubishi Materials Corp.), 04 September 2001 (04.09.2001), claims; paragraphs [0001], [0011] (Family: none)	4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C22F1/08(2006.01)i, B21B3/00(2006.01)i, B22D21/00(2006.01)i, C23C14/34(2006.01)i,
C22F1/00(2006.01)n

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 (I P C))

Int.Cl. C22F1/00-3/02, B21B3/00, B22D21/00, C23C14/34

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
X A	JP 2005-533187 A (ハネウェル・インターナショナル・インコーポ レーテッド) 2005.11.04, 特許請求の範囲、【0083】 - 【0085】、【表6】 & JP 2003-517101 A & US 2004/0072009 A1 & US 6878250 B1 & US 2009/0020192 A1 & US 2001/0054457 A1 & US 2002/0000272 A1 & US 2002/0007880 A1 & EP 1552032 A & EP 1242645 A & WO 2004/011691 A1 & WO 2004/011691 B & WO 2001/044536 A2	1 - 3 4 - 9
X	JP 2009-535519 A (ハネウェル・インターナショナル・インコーポ	1 - 3

☒ 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。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「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矛盾するものではなく、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

1 0 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

河野 一夫

4 K

9 8 3 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

C (続き) . 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	レーテッド) 2009. 10. 01, 特許請求の範囲、【0048】－【0052】 & US 2007/0251819 A1 & WO 2007/130903 A2 & KR 10-2009-0005398 A	4－9
X	JP 2007-327118 A (国立大学法人 電気通信大学) 2007. 12. 20,	1－3
A	特許請求の範囲、【0004】、【0022】、 【0033】－【0046】、【図7】 (ファミリーなし)	4－9
A	JP 2001-240949 A (三菱マテリアル株式会社) 2001. 09. 04, 特許請求の範囲、【0001】、【0011】 (ファミリーなし)	4