

(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
2015 年 10 月 15 日(15.10.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/156040 A1

- (51) 国際特許分類:
C22F 1/08 (2006.01) C22C 9/04 (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01) C22C 9/05 (2006.01)
C22C 9/00 (2006.01) C22C 9/06 (2006.01)
C22C 9/01 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
C22C 9/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/054788
- (22) 国際出願日: 2015 年 2 月 20 日(20.02.2015)
- (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 2014-081702 2014 年 4 月 11 日(11.04.2014) JP
- (71) 出願人: 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: 櫻井 晶 (SAKURAI Akira); 〒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). 熊谷 訓 (KUMAGAI Satoshi); 〒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). 園 畠 喬 (SONOHATA Takashi); 〒9718101 福島県いわき市小名浜字吹松

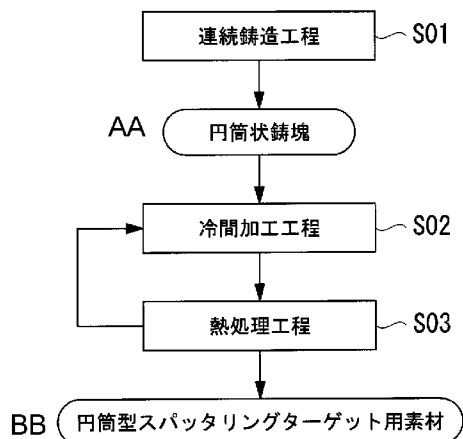
1 5-2 三菱マテリアル株式会社内 Fukushima (JP). 大戸 路暁 (OHTO Michiaki); 〒5928331 大阪府堺市西区築港新町 3-1-9 三菱マテリアル株式会社 堺工場内 Osaka (JP).

- (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, BN, 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, 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, RW, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING MATERIAL FOR CYLINDRICAL SPUTTERING TARGET

(54) 発明の名称: 円筒型スパッタリングターゲット用素材の製造方法



- S01 Continuous casting step
S02 Cold rolling processing step
S03 Heat treatment step
AA Cylindrical ingot
BB Material for cylindrical sputtering target

程及び熱処理工程と、を備えている。

(57) Abstract: This method is for manufacturing material for a cylindrical sputtering target formed from copper or a copper alloy and is provided with a continuous casting step for casting a cylindrical ingot with an average crystal grain size of 20 mm or less using a continuous casting machine or a semi-continuous casting machine and a cold rolling processing step and heat treatment step for forming material for the cylindrical sputtering target that has an average crystal grain size of 10 - 150 μm on the outer peripheral surface and wherein the surface area proportion of crystal grains of two times or greater the average crystal grain size is less than 25% of the total crystal surface area by repeatedly executing the cold rolling step and heat treatment on this cylindrical ingot.

(57) 要約: 銅又は銅合金からなる円筒型スパッタリングターゲット用素材の製造方法であって、連続鋳造機又は半連続鋳造機を用いて、平均結晶粒径が20mm以下の円筒状鋳塊を鋳造する連続鋳造工程と、この円筒状鋳塊に対して冷間加工と熱処理を繰り返し実施することにより、外周面における平均結晶粒径が10μm以上150μm以下、かつ、平均結晶粒径に対して2倍以上の結晶粒が占める面積割合が全結晶面積の25%未満とされた前記円筒型スパッタリングターゲット用素材を成形する冷間加工工



WO 2015/156040 A1

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：円筒型スパッタリングターゲット用素材の製造方法 技術分野

[0001] 銅又は銅合金からなる薄膜をスパッタする円筒型スパッタリングターゲットの素材となる円筒型スパッタリングターゲット用素材の製造方法に関する。

本願は、2014年4月11日に、日本に出願された特願2014-081702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] 従来、液晶や有機ELパネルなどのフラットパネルディスプレイや、タッチパネル等の配線膜としてAl又はAl合金が広く使用されている。最近では、配線膜の微細化（幅狭化）および薄膜化が図られており、従来よりも比抵抗の低い配線膜が求められている。

そこで、上述の配線膜の微細化および薄膜化にともない、Al又はAl合金よりも比抵抗の低い材料である銅又は銅合金を用いた配線膜が提供されている。

[0003] このような銅又は銅合金の配線膜（薄膜）を基板上に成膜する場合には、通常、スパッタリングターゲットを用いたスパッタ法が適用される。

上述のスパッタリングターゲットとしては、例えば特許文献1に示すような平板型スパッタリングターゲットや、特許文献2に示すような円筒型スパッタリングターゲットが提案されている。

[0004] ここで、円筒型スパッタリングターゲットは、その外周面がスパッタ面とされており、ターゲットを回転しながらスパッタを実施することから、平板型スパッタリングターゲットを用いた場合に比べて連続成膜に適しており、かつ、ターゲットの使用効率に優れるといった利点を有している。

[0005] 上述のような円筒型スパッタリングターゲットは、例えば特許文献2に開示されているように、熱間加工工程（熱間圧延工程及び熱間押出工程）と、

引抜抽伸工程と、焼鈍工程と、を行うことによって製造されている。すなわち、従来は、円柱状の鋳塊を再結晶温度以上となる所定温度にまで加熱して加工を行うことによって円筒形状とし、その後、さらに加工と熱処理を施すことによって、所定形状の円筒型スパッタリングターゲットを成形していた。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第4 9 7 4 1 9 8号公報

特許文献2：特開2 0 1 2－1 1 1 9 9 4号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ところで、特許文献2に記載された円筒型スパッタリングターゲット用素材の製造方法においては、鋳塊を再結晶温度以上となる所定温度にまで加熱して熱間加工（熱間圧延及び熱間押出）を実施して円筒形状に成形することから、生産効率が悪く、かつ、エネルギーロスが多くなり、製造コストが大幅に上昇するといった問題があった。

また、特許文献2では、無酸素銅を対象としているが、各種元素が添加された銅合金を対象とした場合には、その組成によっては、高温での変形抵抗が高くなるため、熱間加工によって円筒形状に成形することができないおそれがあった。

[0008] この発明は、前述した事情に鑑みてなされたものであって、銅又は銅合金からなる円筒型スパッタリングターゲット用素材を効率良く低コストで製造することができ、かつ、外周面における結晶粒径を均一微細化させることが可能な円筒型スパッタリングターゲット用素材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

[0009] 上記の課題を解決するために、本発明の態様に係る円筒型スパッタリング

ターゲット用素材の製造方法は、銅又は銅合金からなる円筒型スパッタリングターゲット用素材の製造方法であって、連続鋳造機又は半連続鋳造機を用いて円筒状鋳塊を連続鋳造する連続鋳造工程と、この円筒状鋳塊に対して冷間加工と熱処理を繰り返し実施することにより、前記円筒型スパッタリングターゲット用素材を成形する冷間加工工程及び熱処理工程と、を備えており、前記連続鋳造工程では、前記円筒状鋳塊の平均結晶粒径を20mm以下とし、前記冷間加工工程及び前記熱処理工程では、前記円筒型スパッタリングターゲット用素材の外周面における平均結晶粒径を10 μ m以上150 μ m以下、かつ、平均結晶粒径に対して2倍以上の結晶粒が占める面積割合を全結晶面積の25%未満とする。

[0010] このような構成とされた本発明の円筒型スパッタリングターゲット用素材の製造方法においては、連続鋳造機又は半連続鋳造機を用いて、平均結晶粒径が20mm以下の円筒状鋳塊を連続鋳造する連続鋳造工程を備えているので、鋳塊を円筒形状に成形するための熱間加工工程を省略することが可能となる。また、連続鋳造を行っているので、所定の長さの円筒状鋳塊を得ることができる。よって、円筒型スパッタリングターゲットの製造コストを大幅に削減することが可能となる。また、鋳塊から熱間加工して円筒形状に成形するものではないことから、高温での変形抵抗が高い銅合金を対象とした場合であっても、円筒型スパッタリングターゲットを効率良く製造することが可能となる。

[0011] さらに、円筒状鋳塊の平均結晶粒径が20mm以下とされているので、この円筒状鋳塊に対して冷間加工と熱処理を繰り返し実施することにより、成形される円筒型スパッタリングターゲット用素材の外周面における平均結晶粒径が10 μ m以上150 μ m以下、かつ、平均結晶粒径に対して2倍以上の結晶粒が占める面積割合が全結晶面積の25%未満とされた円筒型スパッタリングターゲット用素材を成形することが可能となる。なお、上述の外周面がスパッタ面となるため、スパッタ面における結晶粒径を均一微細化した円筒型スパッタターゲットを製造することが可能となる。さらに、円筒型ス

パッタリングターゲット用素材の外周面における平均結晶粒径が $10\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下、かつ、平均結晶粒径に対して2倍以上の結晶粒が占める面積割合が全結晶面積の25%未満とすることによって、スパッタ時に発生する異常放電回数を低減することが可能となる。

[0012] ここで、本発明の態様に係る円筒型スパッタリングターゲット用素材の製造方法においては、前記冷間加工工程として、加工前後の外径を0%超え30%以下の範囲内で上げるとともに、加工後の断面積を加工前の断面積の-10%以上10%以下の範囲内で変化させる拡管工程を少なくとも1回以上実施する構成としてもよい。

[0013] この場合、加工前後の外径を0%超え30%以下の範囲内で上げるとともに、加工後の断面積を加工前の断面積の-10%以上10%以下の範囲内で変化させる拡管工程を備えているので、連続鑄造工程において得られる円筒状鑄塊よりも大径の円筒型スパッタリングターゲット用素材を成形することが可能となる。また、拡管工程を実施することにより、冷間加工の加工率を高く設定して、結晶粒のさらなる微細化を図ることも可能となる。

[0014] また、本発明の態様に係る円筒型スパッタリングターゲット用素材の製造方法においては、前記熱処理工程は、熱処理温度が 400°C 以上 900°C 以下、前記熱処理温度範囲内での保持時間が15分以上120分以下の範囲内とされている構成としてもよい。

この場合、熱処理温度が 400°C 以上 900°C 以下、前記熱処理温度範囲内での保持時間が15分以上120分以下の範囲内の条件で熱処理を行うので、冷間加工によって生じた加工ひずみを低減することができ、冷間加工を繰り返し行うことが可能となる。また、熱処理工程において、結晶粒が粗大化することを抑制できる。よって、外周面における結晶粒径が均一微細化した円筒型スパッタリングターゲット用素材を確実に製造することが可能となる。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、銅又は銅合金からなる円筒型スパッタリングターゲット

用素材を効率良く低コストで製造することができ、かつ、外周面における結晶粒径を均一微細化させることが可能な円筒型スパッタリングターゲット用素材の製造方法を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の実施形態に係る円筒型スパッタリングターゲット用素材の製造方法によって製造される円筒型スパッタリングターゲット用素材の概略説明図である。

[図2]本発明の実施形態に係る円筒型スパッタリングターゲット用素材の製造方法のフロー図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下に、本発明の実施形態に係る円筒型スパッタリングターゲット用素材の製造方法について、添付した図を参照して説明する。

本実施形態に係る円筒型スパッタリングターゲット用素材の製造方法は、ガラス等の基板上に銅又は銅合金からなる薄膜（配線膜）をスパッタによって成膜する際に用いられる円筒型スパッタリングターゲットの素材となる円筒型スパッタリングターゲット用素材10を製造する。

[0018] <円筒型スパッタリングターゲット用素材>

この円筒型スパッタリングターゲット用素材10は、図1に示すように、円筒形状をなしており、例えば外径Dが $140\text{ mm} \leq D \leq 180\text{ mm}$ の範囲内、内径dが $110\text{ mm} \leq d \leq 135\text{ mm}$ の範囲内、長さLが $1000\text{ mm} \leq L \leq 4000\text{ mm}$ の範囲内とされている。

ここで、円筒型スパッタリングターゲット用素材10の外周面11が、円筒型スパッタリングターゲットにおいてスパッタ面とされる。

[0019] この円筒型スパッタリングターゲット用素材10は、成膜される銅又は銅合金からなる薄膜に応じた組成の銅又は銅合金で構成されている。

本実施形態である円筒型スパッタリングターゲット用素材10においては、無酸素銅、タフピッチ銅、4N銅等の純銅、あるいは、Mg、Al、Ag、Ti、Zr、Mn、Ca、Cr、Sn、Ni、Zn、Co、Pの中から選

択される1種又は2種以上を含有した銅合金で構成することができる。特に、Mg、Al、Ag、Ti、Zr、Mn、Ca、Cr、Sn、Ni、Zn、Co、Pの中から選択される1種又は2種以上の含有量は、合計で0.001質量%以上10質量%以下の範囲内であることが好ましい。

[0020] 上述の薄膜としては、抵抗率、耐熱性、耐腐食性等の各種特性が要求されており、様々な銅又は銅合金が適用されている。そこで、本実施形態では、円筒型スパッタリングターゲット用素材10を構成する銅合金としては、例えば、Cu-0.002~2質量%Mg合金、Cu-0.001~10質量%Al合金、Cu-0.001~10質量%Mn合金、Cu-0.05~4質量%Ca合金、Cu-0.01~10質量%Ag合金等が挙げられる。

[0021] ここで、上述した各種元素を含有する銅合金においては、無酸素銅等の純銅に比べて高温での変形抵抗（変形応力）が大きくなる傾向にあり、例えば600℃での変形抵抗（変形応力）が50N/mm²以上である銅合金もある。このような高温での変形抵抗が大きい銅合金においては、例えば円柱状の鋳塊に熱間加工を実施することによって円筒形状に成形することは困難となる。

[0022] そして、本実施形態である円筒型スパッタリングターゲット用素材の製造方法によって製造される円筒型スパッタリングターゲット用素材10においては、外周面における平均結晶粒径が10μm以上150μm以下、かつ、平均結晶粒径に対して2倍以上の結晶粒が占める面積割合が全結晶面積の25%未満とされている。

なお、平均結晶粒径に対して2倍以上の結晶粒が占める面積割合については、平均結晶粒径を算出した後、この平均結晶粒径の2倍以上の結晶粒を特定し、その結晶粒径と個数をカウントして平均結晶粒径に対して2倍以上の結晶粒が占める面積を算出し、さらに観察されたすべての結晶粒の結晶粒径と個数をカウントして全面積を算出することによって求めた。

[0023] <円筒型スパッタリングターゲット用素材の製造方法>

上述した構成の円筒型スパッタリングターゲット用素材10を製造するた

めに、本実施形態の円筒型スパッタリングターゲット用素材の製造方法においては、連続鋳造機又は半連続鋳造機を用いて円筒状鋳塊を連続鋳造する連続鋳造工程S01と、この円筒状鋳塊に対して冷間加工を行う冷間加工工程S02と、冷間加工工程S02を実施した円筒状加工材に対して熱処理を実施する熱処理工程S03と、を備えている。本実施形態では、これら冷間加工工程S02と熱処理工程S03とを繰り返し実施する構成とされており、冷間加工工程S02では、円筒状鋳塊及びこの円筒状鋳塊を冷間加工及び熱処理した円筒状加工材に対して冷間加工を行う。

[0024] 連続鋳造工程S01においては、縦型連続鋳造機や横型連続鋳造機、半連続鋳造機等の各種鋳造機を用いて、円筒状鋳塊を連続的に製出し、所定の長さに切断する。ここで、連続鋳造工程S01においては、得られる円筒状鋳塊の平均結晶粒径が20mm以下となるように、鋳造条件を設定する。具体的には、鋳塊の寸法に応じて、一次冷却及び二次冷却を制御して、鋳塊の冷却速度が100℃/分以上となるように引抜速度を設定する。縦型連続鋳造機の場合、一次冷却は水冷ジャケットに覆われた黒鉛鋳型及び二次冷却は水冷シャワーを用いて実施した。横型連続鋳造機の場合、水冷ジャケットに覆われた黒鉛鋳型に流れる冷却水量によって制御した。なお、円筒状鋳塊の平均結晶粒径は微細な方が好ましいが、0.01mm未満とすることは製造設備に多大なコストが発生することから、円筒状鋳塊の平均結晶粒径は0.01mm以上20mm以下の範囲内であることが望ましい。上記円筒状鋳塊の平均結晶粒径の下限值は、1mmとすることがさらに好ましいが、これに限定されることはない。

[0025] ここで、円筒状鋳塊の平均結晶粒径が20mmを超える場合には、冷間加工工程S02及び熱処理工程S03を繰り返し実施しても、円筒型スパッタリングターゲット用素材10の外周面における平均結晶粒径を10μm以上150μm以下、かつ、平均結晶粒径に対して2倍以上の結晶粒が占める面積割合を全結晶面積の25%未満とすることができないおそれがある。このため、本実施形態では、円筒状鋳塊の平均結晶粒径を20mm以下に規定し

ている。なお、上述の作用効果を確実に奏功せしめるためには、円筒状鋳塊の平均結晶粒径を20mm以下とすることが好ましく、12mm以下とすることがさらに好ましい。

[0026] 円筒状鋳塊の平均結晶粒径としては、円筒型スパッタリングターゲットにおいてスパッタ面となる外周面の結晶組織を対象とすることが好ましい。ただし、円筒状鋳塊が等軸晶組織を有している場合には、円筒状鋳塊の横断面を観察し、その平均結晶粒径が20mm以下とされていればよい。特に、各種元素を添加した銅合金においては、等軸晶組織となりやすいため、上述のように組織観察を行って平均結晶粒径を測定することもできる。

[0027] 一方、円筒状鋳塊が柱状晶組織を有している場合には、円筒状鋳塊の外周面における平均結晶粒径が20mm以下とされていればよい。具体的には、円筒状鋳塊の外周面から径方向内側に向かって成長する柱状晶組織として、円筒状鋳塊の外周面における平均結晶粒径を20mm以下とすることが好ましい。特に、無酸素銅等の純銅で構成された円筒状鋳塊においては、柱状晶組織となりやすいため、上述のように組織観察を行うことが好ましい。

[0028] 冷間加工工程S02においては、円筒状鋳塊（及びこの円筒状鋳塊に対して冷間加工及び熱処理を施した円筒状加工材）に対して冷間加工を実施する。冷間加工方法としては、抽伸加工、冷間鍛造、管圧延（チューブレデューサによる圧延）等の各種方法を適用することが可能である。

ここで、冷間加工工程S02として、冷間加工前の円筒状鋳塊又は円筒状加工材の外径を0%超え30%以下の範囲内で上げるとともに、冷間加工後の断面積を冷間加工前の断面積の-10%以上+10%以下の範囲内で変化させる拡管工程を少なくとも1回実施してもよい。

[0029] 熱処理工程S03においては、冷間加工を行った円筒状加工材に対して熱処理を実施する。熱処理手段としては、特に限定はなく、バッチ式の熱処理炉や連続焼鈍炉等を適用することができる。ここで、本実施形態では、熱処理工程S03をバッチ式の熱処理炉を用いて、熱処理条件を、熱処理温度が400℃以上900℃以下、前記熱処理温度範囲内での保持時間が15分以

上 1 2 0 分以下の範囲内とした。

[0030] そして、本実施形態では、上述のように、連続鑄造工程 S 0 1 によって円筒状鑄塊を製出し、この円筒状鑄塊に対して冷間加工工程 S 0 2 と熱処理工程 S 0 3 とを繰り返し実施することにより、外周面における平均結晶粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以上 $150\ \mu\text{m}$ 以下、かつ、平均結晶粒径に対して 2 倍以上の結晶粒が占める面積割合が全結晶面積の 25 % 未満とされた円筒型スパッタリングターゲット用素材 1 0 が成形される。外周面における平均結晶粒径は、好ましくは $30\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であるが、これに限定されることはない。平均結晶粒径に対して 2 倍以上の結晶粒が占める面積割合の下限値は全結晶面積の 10 % であってもよい。また、平均結晶粒径に対して 2 倍以上の結晶粒が占める面積割合は、好ましくは 10 % 以上 20 % 以下であるが、これに限定されることはない。

[0031] 上述のようにして成形された円筒型スパッタリングターゲット用素材 1 0 は、さらに加工が施され、円筒型スパッタリングターゲットとして使用される。ここで、円筒型スパッタリングターゲットは、スパッタ装置内で軸線を中心に回転して使用され、その外周面がスパッタ面として利用される。

[0032] 以上のような構成とされた本実施形態である円筒型スパッタリングターゲット用素材の製造方法によれば、連続鑄造機又は半連続鑄造機を用いて円筒状鑄塊を連続鑄造する連続鑄造工程 S 0 1 を備えているので、鑄塊を円筒状に形成するための熱間加工工程を省略することが可能となり、製造コストを大幅に低減することができる。

また、熱間加工工程を省略可能であることから、高温での変形抵抗が高い銅合金、具体的には熱間加工温度（ 600°C 以上 900°C 以下）における変形抵抗（変形応力）が $50\ \text{N}/\text{mm}^2$ 以上とされた銅合金からなる円筒型スパッタリングターゲット用素材であっても、効率良く製造することができる。

[0033] ここで、本実施形態では、円筒状鑄塊の平均結晶粒径が $20\ \text{mm}$ 以下とされているので、冷間加工工程 S 0 2 と熱処理工程 S 0 3 とを繰り返し実施することにより、外周面における平均結晶粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以上 $150\ \mu\text{m}$ 以下

、かつ、平均結晶粒径に対して2倍以上の結晶粒が占める面積割合が全結晶面積の25%未満とされた円筒型スパッタリングターゲット用素材10を成形することが可能となる。

また、このように結晶組織が制御された円筒型スパッタリングターゲット用素材10を用いることにより、スパッタ面における結晶粒径を均一微細化した円筒型スパッタリングターゲットを製造可能となる。

[0034] さらに、本実施形態において、冷間加工工程S02として、加工前の円筒状鋳塊又は円筒状加工材の外径を0%超え30%以下の範囲内で拡げるとともに、加工後の断面積を加工前の断面積の-10%以上+10%以下の範囲内で変化させる拡管工程を少なくとも1回以上実施する構成を採用した場合には、連続鋳造工程S01において製出される円筒状鋳塊よりも大径の円筒型スパッタリングターゲット用素材10を成形することが可能となる。また、拡管工程を実施することにより、冷間加工工程S02における加工率を確保することができ、円筒型スパッタリングターゲット用素材10の結晶粒の微細化を図ることも可能となる。

[0035] また、本実施形態では、熱処理工程S03の条件が、熱処理温度：400℃以上900℃以下、熱処理温度範囲内での保持時間：15分以上120分以下の範囲内とされているので、冷間加工工程S02によって生じた加工ひずみを低減することができ、冷間加工工程S02を繰り返し行うことが可能となる。また、熱処理工程S03において、結晶粒が粗大化することを抑制できる。

[0036] さらに、本実施形態において、Mg、Al、Ag、Ti、Zr、Mn、Ca、Cr、Sn、Ni、Zn、Co、Pの中から選択される1種又は2種以上を含有する銅合金からなる円筒型スパッタリングターゲット用素材10を製造した場合には、抵抗率、耐熱性、耐腐食性等の各種特性に優れた薄膜を成膜可能な円筒型スパッタリングターゲットを製造することができる。なお、上述の銅合金においては、Mg、Al、Ag、Ti、Zr、Mn、Ca、Cr、Sn、Ni、Zn、Co、Pの中から選択される1種又は2種以上の

含有量は、合計で0.001質量%以上10質量%以下の範囲内とすることが望ましい。

[0037] また、本実施形態においては、連続鑄造工程S01により、例えば無酸素銅等の柱状晶組織からなる円筒状鑄塊を製出した場合には、柱状晶が外周面から径方向内側に向けて成長するように構成し、円筒状鑄塊の外周面における平均結晶粒径を20mm以下としているので、外周面における平均結晶粒径が10 μ m以上150 μ m以下、かつ、平均結晶粒径に対して2倍以上の結晶粒が占める面積割合が全結晶面積の25%未満とされた円筒型スパッタリングターゲット用素材10を製造することが可能となる。さらに、円筒型スパッタリングターゲット用素材10の外周面における平均結晶粒径が10 μ m以上150 μ m以下、かつ、平均結晶粒径に対して2倍以上の結晶粒が占める面積割合が全結晶面積の25%未満となっていることから、スパッタ時に発生する異常放電回数を低減することが可能となる。

[0038] 以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明はこれに限定されることはなく、その発明の技術的思想を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

例えば、本実施形態では、熱処理工程S03の条件を、熱処理温度：400℃以上900℃以下、保持時間：15分以上120分以下とするものとして説明したが、これに限定されることはなく、成形する円筒型スパッタリングターゲット用素材の組成及びサイズや熱処理を行う装置等に応じて適宜熱処理条件を設定してもよい。

[0039] また、本実施形態では、円筒型スパッタリングターゲット用素材10を構成する銅又は銅合金として、無酸素銅、タフピッチ銅、4N銅等の純銅やMg、Al、Ag、Ti、Zr、Mn、Ca、Cr、Sn、Ni、Zn、Co、Pの中から選択される1種又は2種以上を含有し、残部が銅及び不可避不純物とされた組成からなる銅合金を例に挙げて説明したが、これ以外の銅又は銅合金を対象としてもよい。特に、Mg、Al、Ag、Ti、Zr、Mn、Ca、Cr、Sn、Ni、Zn、Co、Pの中から選択される1種又は2

種以上の含有量は合計で0.001質量%以上10質量%以下の範囲内とすることが望ましい。

実施例

[0040] 以下に、本発明の有効性を確認するために行った確認実験の結果について説明する。

まず、縦型連続鑄造機により、表1に示す組成の銅又は銅合金からなる円筒状鑄塊（外径160mm、内径100mm）を製出した。この円筒状鑄塊に対して冷間加工と熱処理を繰り返し実施し、円筒型スパッタリングターゲット用素材を成形した。なお、冷間加工における拡張値及び加工前後の断面積比、並びに、熱処理条件を表1に示す。そして、この円筒型スパッタリングターゲット用素材を用いて円筒型スパッタリングターゲットを製造した。

そして、得られた円筒状鑄塊、円筒型スパッタリングターゲット用素材、及び、円筒型スパッタリングターゲットについて、以下のような評価を実施した。

[0041] <円筒状鑄塊の平均結晶粒径>

円筒状鑄塊の外周面において結晶組織を観察して平均結晶粒径を測定した。測定試料を切り出して観察面を研磨し、光学顕微鏡観察を行った。得られた結晶粒界から、20mm×20mmエリア内の結晶粒子数を算出するとともに、20mm×20mm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って平均結晶粒径を求めた。測定結果を表1に示す。

[0042] <円筒型スパッタリングターゲット用素材の外周面の平均結晶粒径>

得られた円筒型スパッタリングターゲット用素材の外周面における結晶組織観察を行い、平均結晶粒径を算出した。

測定試料を切り出して観察面を研磨し、電解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。

[0043] 具体的には、上述の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、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、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、平均結晶粒径とした。算出結果を表 1 に示す。

[0044] <平均結晶粒径に対して 2 倍以上の結晶粒が占める面積割合>

また、円筒型スパッタリングターゲット用素材の外周面における結晶組織観察を行い、平均結晶粒径に対して 2 倍以上の結晶粒が占める面積割合を算出した。

上述の手順により平均結晶粒径を算出した後、EBSDにより粒度分布を求め、そこから平均値以上の粒径を算出し、平均結晶粒径の 2 倍以上の結晶粒径を有する結晶粒を特定した。そして、その特定した結晶粒径と個数をカウントして平均結晶粒径に対して 2 倍以上の結晶粒が占める面積を算出した。さらに、観察されたすべての結晶粒の結晶粒径と個数をカウントして全面積を算出することによって、平均結晶粒径に対して 2 倍以上の結晶粒が占める面積割合を求めた。算出結果を表 1 に示す。

[0045] <スパッタ試験>

得られた円筒型スパッタリングターゲットを用いて、以下の条件でスパッタ試験を実施し、スパッタ装置に付属されたアーキングカウンターを用いて、異常放電回数をカウントした。なお、雰囲気ガスとして、配線膜を形成する際に使用される「Ar ガス」、及び、酸素含有膜を形成する際に使用される「混合ガス」の 2 条件でスパッタ試験を実施した。

評価結果を表 1 に示す。

電源：直流方式

スパッタ出力：600W

スパッタ圧：0.2Pa

スパッタ時間：8時間

到達真空度： 4×10^{-5} Pa

雰囲気ガス組成：Arガス／混合ガス（90vol%Ar+10vol%

O）

[0046]

[表1]

	組成	円筒状鑄塊 平均結晶 粒径 (mm)	冷間加工		熱処理		円筒型 スパッタリングターゲット用 素材		スパッタ試験	
			拡径値 (%)	断面積比 (%)	温度 (°C)	時間 (分)	平均結晶 粒径 (μm)	面積割合※ (%)	異常放電回数	
									A r ガス	混合ガス
本発明例	1	Cu-1.0mass%Ca	2	9	800	60	87	18	0	1
	2	Cu-5.3mass%Mn	10	5	650	90	13	19	0	1
	3	無酸素銅	3	-8	450	60	146	14	2	1
	4	Cu-0.01mass%Ag	28	10	550	110	64	22	1	1
	5	無酸素銅	16	-3	450	20	105	2	0	1
比較例	1	Cu-1.0mass%Ca	14	14	800	150	300	54	49	110
	2	無酸素銅	0	3	920	60	120	49	10	18

※ 平均結晶粒径に対して2倍以上の結晶粒が占める面積割合

[0047] 表 1 に示すように、比較例 1 では、円筒型スパッタリングターゲット素材での平均結晶粒径及び平均結晶粒径に対して 2 倍以上の結晶粒が占める面積割合が本発明の範囲外となっており、A r ガス及び混合ガスのいずれの条件でも異常放電回数が多かった。

また、円筒状鋳塊における結晶粒径が 2 0 m m を超える比較例 2 においては、円筒型スパッタリングターゲット用素材における平均結晶粒径が大きく、平均結晶粒径に対して 2 倍以上の結晶粒が占める面積割合も高く、結晶粒が粗大で不均一となった。スパッタ試験においては、A r ガス及び混合ガスのいずれの条件でも異常放電回数が多かった。

[0048] これに対して、円筒状鋳塊における結晶粒径が 2 0 m m 以下とされた本発明例 1 - 5 においては、円筒型スパッタリングターゲット用素材における平均結晶粒径が 1 0 μ m 以上 1 5 0 μ m 以下の範囲内となり、平均結晶粒径に対して 2 倍以上の結晶粒が占める面積割合も 2 5 % 未満となっており、結晶粒が比較的微細で均一となった。また、スパッタ試験においては、A r ガス及び混合ガスのいずれの条件でも異常放電回数が少なくなっており、安定してスパッタを実施できることが確認された。

産業上の利用可能性

[0049] 本発明の円筒型スパッタリングターゲット用素材の製造方法によれば、銅又は銅合金からなる円筒型スパッタリングターゲット用素材を効率良く低コストで製造することができ、かつ、外周面における結晶粒径を均一微細化させることが可能である。

符号の説明

[0050] 1 0 円筒型スパッタリングターゲット用素材

1 1 外周面

S 0 1 連続鋳造工程

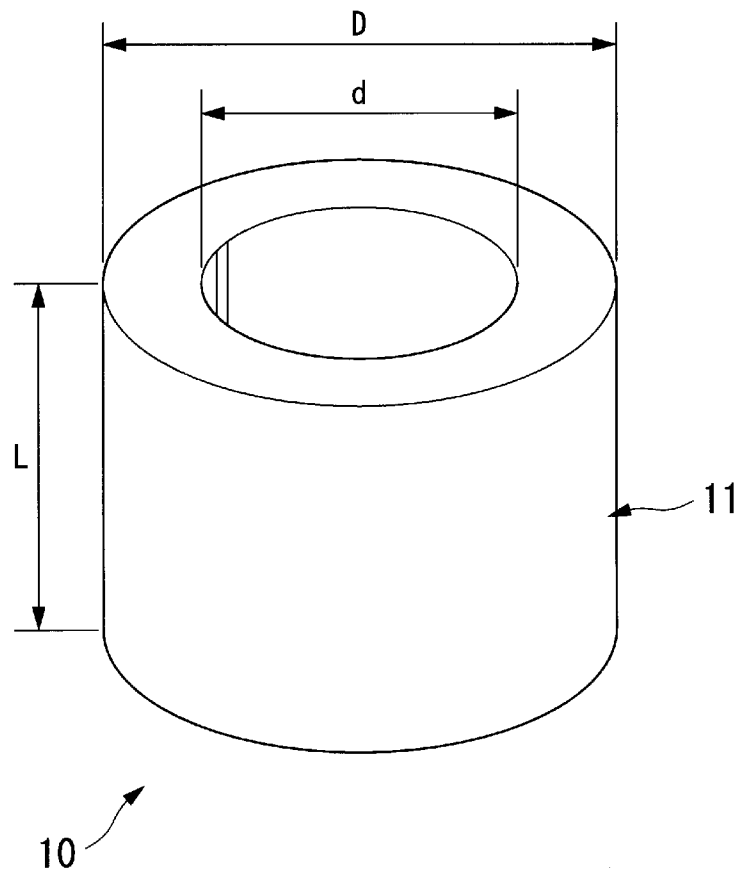
S 0 2 冷間加工工程

S 0 3 熱処理工程

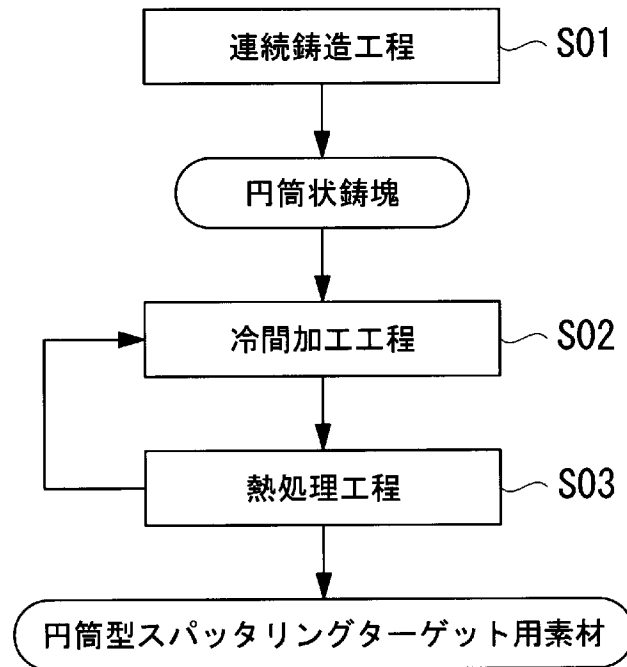
請求の範囲

- [請求項1] 銅又は銅合金からなる円筒型スパッタリングターゲット用素材の製造方法であって、
- 連続鑄造機又は半連続鑄造機を用いて、平均結晶粒径が20mm以下の円筒状鑄塊を鑄造する連続鑄造工程と、
- この円筒状鑄塊及び前記円筒状鑄塊を加工した円筒状加工材に対して冷間加工と熱処理を繰り返し実施することにより、外周面における平均結晶粒径が $10\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下、かつ、平均結晶粒径に対して2倍以上の結晶粒が占める面積割合が全結晶面積の25%未満とされた前記円筒型スパッタリングターゲット用素材を成形する冷間加工工程及び熱処理工程と、を備えている円筒型スパッタリングターゲット用素材の製造方法。
- [請求項2] 前記冷間加工工程として、前記円筒状鑄塊又は前記円筒状加工材の外径を0%超え30%以下の範囲内で拡げるとともに、加工後の断面積を加工前の断面積の-10%以上10%以下の範囲内で変化させる拡管工程を少なくとも1回以上実施する請求項1に記載の円筒型スパッタリングターゲット用素材の製造方法。
- [請求項3] 前記熱処理工程は、熱処理温度が400℃以上900℃以下、前記熱処理温度範囲内での保持時間が15分以上120分以下の範囲内とされている請求項1又は2に記載の円筒型スパッタリングターゲット用素材の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/054788

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22F1/08(2006.01)i, C23C14/34(2006.01)i, C22C9/00(2006.01)n, C22C9/01(2006.01)n, C22C9/02(2006.01)n, C22C9/04(2006.01)n, C22C9/05(2006.01)n, C22C9/06(2006.01)n, 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)

C22F1/08, C23C14/34, C22C9/00, C22C9/01, C22C9/02, C22C9/04, C22C9/05, C22C9/06, C22F1/00

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 2013-076129 A (Hitachi Cable, Ltd.), 25 April 2013 (25.04.2013), entire text (Family: none)	1-3
A	WO 2013/031381 A1 (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 07 March 2013 (07.03.2013), entire text & US 2014/0001039 A1 & EP 2684978 A1	1-3

☐ 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
27 April 2015 (27.04.15)

Date of mailing of the international search report
19 May 2015 (19.05.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

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, C23C14/34(2006.01)i, C22C9/00(2006.01)n, C22C9/01(2006.01)n,
C22C9/02(2006.01)n, C22C9/04(2006.01)n, C22C9/05(2006.01)n, C22C9/06(2006.01)n, 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. C22F1/08, C23C14/34, C22C9/00, C22C9/01, C22C9/02, C22C9/04, C22C9/05, C22C9/06, C22F1/00

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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 2013-076129 A（日立電線株式会社）2013.04.25, 全文 (ファミリーなし)	1-3
A	WO 2013/031381 A1（J X 日鉱日石金属株式会社）2013.03.07, 全文 & US 2014/0001039 A1 & EP 2684978 A1	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

2 7 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 5 . 2 0 1 5

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）

川村 裕二

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

4 K

3 3 4 9