

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5752736号
(P5752736)

(45) 発行日 平成27年7月22日(2015.7.22)

(24) 登録日 平成27年5月29日(2015.5.29)

(51) Int.Cl.	F 1
C 22 C 9/00	(2006.01)
C 23 C 14/34	(2006.01)
C 22 F 1/08	(2006.01)
H 01 B 1/02	(2006.01)
H 01 B 5/02	(2006.01)
C 22 C 9/00	
C 23 C 14/34	
C 22 F 1/08	
H 01 B 1/02	
H 01 B 5/02	

請求項の数 5 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-80844 (P2013-80844)
(22) 出願日	平成25年4月8日(2013.4.8)
(65) 公開番号	特開2014-201814 (P2014-201814A)
(43) 公開日	平成26年10月27日(2014.10.27)
審査請求日	平成26年10月3日(2014.10.3)

早期審査対象出願

(73) 特許権者	000006264 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町一丁目3番2号
(73) 特許権者	000176822 三菱伸銅株式会社 東京都品川区北品川四丁目7番35号
(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(74) 代理人	100108578 弁理士 高橋 詔男
(74) 代理人	100129403 弁理士 増井 裕士
(74) 代理人	100142424 弁理士 細川 文広

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】スパッタリング用ターゲット

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

純度が 99.99 mass % 以上である純銅からなり、圧延面の平均結晶粒径が 4.0 μm 以下であり、

E B S D 法にて測定した全結晶粒界長さ L と 3 粒界長さ L 3 及び 9 粒界長さ L 9 の和 L (3 + 9) との比率である (3 + 9) 粒界長さ比率 (L (3 + 9) / L) が 28 % 以上とされており、

前記純銅は、Fe が 0.0003 mass % 以下、O が 0.0002 mass % 以下、S が 0.0005 mass % 以下、P が 0.0001 mass % 以下の範囲で含有し、残部が銅及び不可避不純物とされた熱延銅板からなることを特徴とするスパッタリング用ターゲット。

【請求項 2】

前記純銅は、導電率が 101 % I A C S 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のスパッタリング用ターゲット。

【請求項 3】

ビックアース硬度が 80 以下であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 のいずれか一項に記載のスパッタリング用ターゲット。

【請求項 4】

E B S D 法で測定した逆極点図の各面方位の強度の最大値が 5 を下回ることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載のスパッタリング用ターゲット。

【請求項 5】

圧下率 10 % 以下の冷間圧延加工、あるいは、レベラ - での形状修正を施したことを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれか一項に記載のスパッタリング用ターゲット。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、スパッタリング用ターゲットに関するものである。

【背景技術】**【0002】**

従来、上述の銅加工品に用いられる純銅からなる銅板としては、通常、純銅のインゴットを製造する鋳造工程と、このインゴットを熱間加工（熱間圧延又は熱間鍛造）する熱間加工工程と、冷間加工（冷間圧延又は冷間鍛造）を施す冷間加工工程と、結晶粒の微細化あるいは歪みの軽減の為の熱処理を施す熱処理工程と、によって製造されている。なお、冷間加工工程と熱処理工程は、必要に応じて繰り返し実施されることがある。10

このような銅板は、フライスやドリル等の切削加工、曲げ等の塑性加工等を施すことにより、所望の形状の製品に加工されることになる。ここで、上述の銅板においては、加工時のムシレ、変形を抑制するために、結晶粒径を微細化すること、及び、残留歪みを少なくすることが要求されている。

【0003】

また、最近、上述の銅板は、半導体素子の配線材料用のスパッタリング用ターゲットとして使用されている。このスパッタリング用ターゲットとしては、成膜された配線の電気抵抗を低く抑えるために、不純物含有量を制限した高純度の銅板が用いられている。また、均一なスパッタ膜を形成するために、結晶粒径及び結晶配向性のばらつきを抑えた銅板が要求されている。20

上述のスパッタリング用ターゲット等に用いられる銅板を得るために、従来は、例えば特許文献 1 - 3 に開示された方法が提案されている。

【0004】

特許文献 1 には、純度が 99.995 wt % 以上である純銅のインゴットを熱間加工し、その後 900 以下の温度で焼鈍を行い、ついで冷間圧延を 40 % 以上の圧延率で施した後、500 以下の温度で再結晶焼鈍することにより、実質的に再結晶組織を有し、平均結晶粒径が 80 ミクロン以下であり、かつビックアース硬さが 100 以下であるスパッタリング用ターゲットを得る方法が開示されている。30

【0005】

また、特許文献 2 には、5 N 以上の高純度銅インゴットを熱間鍛造や熱間圧延等の加工率 50 % 以上の熱間加工を施した後、さらに、冷間圧延や冷間鍛造等の加工率 30 % 以上の冷間加工を行って、350 ~ 500 、1 ~ 2 時間の熱処理を実施することにより、ガス成分を除いた銅の含有量が 99.999 % 以上であり、さらに、スパッタ面における平均粒径が 250 μm 以下で、平均粒径のばらつきが $\pm 20\%$ 以内、X 線回折強度比 I (111) / I (200) スパッタ面において 2.4 以上でそのばらつきが $\pm 20\%$ 以内であるスパッタリング用ターゲットを得る方法が開示されている。40

【0006】

さらに、特許文献 3 には、純度 6 N 以上の高純度銅と添加元素からできたインゴットの表面層を除去して、熱間鍛造、熱間圧延、冷間圧延、熱処理工程を経て得られたスパッタリング用ターゲットが開示されている。特に、実施例中には、製造したインゴットの表面層を除去して 160 × 60 t とした後、400 で熱間鍛造して 200 とし、その後、400 で熱間圧延して 270 × 20 t まで圧延し、更に冷間圧延で 360 × 10 t まで圧延し、500 にて 1 時間熱処理後、ターゲット全体を急冷してターゲット素材とするとの記載がある。

【0007】

このようなスパッタリング用ターゲットの製造方法に代表されるように、従来の銅板の50

製造方法では、純銅インゴットに対して熱間加工（熱間鍛造や熱間圧延）をした後、冷間加工（冷間鍛造及び冷間圧延）と熱処理とを実施することにより、結晶粒径や結晶の配向性等を制御している。なお、結晶粒径や結晶の配向性等については、冷間加工条件及び熱処理条件が大きく影響することから、特許文献1-3においては、冷間加工条件及び熱処理条件が規定されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平11-158614号公報

【特許文献2】特開平10-330923号公報

10

【特許文献3】特開2009-114539号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

ところで、上述した従来の銅板（スパッタリング用ターゲット）においては、純銅インゴットに熱間加工（熱間鍛造及び熱間圧延）を施した後、冷間加工（冷間鍛造及び冷間圧延）、熱処理を施すことが必要であり、工程数が多く、製造コストが高くなるといった問題があった。また、冷間加工（冷間鍛造及び冷間圧延）を施すために、銅板の残留応力を低く抑えることが難しいという欠点を有していた。

さらに、上述の銅板においては、結晶粒を微細化させているが、放熱基板のように冷熱サイクルによって繰り返し応力が負荷された際の疲労特性が不十分であった。また、上述の銅板をスパッタリング用ターゲットとして使用した場合には、高出力のスパッタでの異常放電を十分に抑制することはできなかった。

【0010】

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、熱間圧延によって製造された熱延銅板であっても、加工性及び疲労特性に優れるとともに、異常放電を十分に抑制することができるスパッタリング用ターゲット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】

【0011】

上記の課題を解決するために、本発明のスパッタリング用ターゲットは、純度が99.99 mass%以上である純銅からなり、圧延面の平均結晶粒径が40 μm以下であり、EBSD法にて測定した全結晶粒界長さLと3粒界長さL₃及び9粒界長さL₉の和L₍₃₊₉₎との比率である(L₍₃₊₉₎/L)が28%以上とされており、前記純銅は、Feが0.0003 mass%以下、Oが0.0002 mass%以下、Sが0.0005 mass%以下、Pが0.0001 mass%以下の範囲で含有し、残部が銅及び不可避不純物とされた熱延銅板からなることを特徴としている。

【0012】

この構成のスパッタリング用ターゲットにおいては、圧延面の平均結晶粒径が40 μm以下とされているので、切削加工時におけるムシレの発生を抑制することができる。また、曲げ等の塑性加工時における加工性も向上することになる。

40

また、スパッタリング用ターゲットにおいては、結晶方位によってスパッタ効率が異なることから、スパッタが進行するにしたがい結晶粒ごとに凹凸が発生し、異常放電の原因となる。ここで、本発明の熱延銅板においては、平均結晶粒径が40 μm以下とされているので、スパッタ時の凹凸が微細となり、異常放電の発生を抑制することができる。

【0013】

また、本発明の熱延銅板においては、純度99.99 mass%以上の純銅で構成されている。純銅中の不純物は、(3+9)粒界長さ比率(L₍₃₊₉₎/L)を低下させる作用を有するため、銅の純度を99.99 mass%以上とすることにより、(3+9)粒界長さ比率(L₍₃₊₉₎/L)を28%以上とすることが可能にな

50

る。なお、銅の純度については、J I S H 1 0 5 1 (2 0 0 5) に規定された方法で測定する。

さらに、前記純銅は、F e が 0 . 0 0 0 3 m a s s % 以下、O が 0 . 0 0 0 2 m a s s % 以下、S が 0 . 0 0 0 5 m a s s % 以下、P が 0 . 0 0 0 1 m a s s % 以下の範囲で含有し、残部が銅及び不可避不純物とされた組成である。前述の純銅の不純物のうち F e , O , S , P といった元素は、特に (3 + 9) 粒界長さ比率 (L (3 + 9) / L) を低下させる作用を有するため、これらの元素の含有量を上述のように規定することにより、(3 + 9) 粒界長さ比率 (L (3 + 9) / L) を確実に 2 8 % 以上とすることが可能となる。

【 0 0 1 4 】

そして、本発明の熱延銅板においては、E B S D 法にて測定した全結晶粒界長さ L と 3 粒界長さ L 3 及び 9 粒界長さ L 9 の和 L (3 + 9) との比率である (3 + 9) 粒界長さ比率 (L (3 + 9) / L) が 2 8 % 以上とされており、3 粒界と 9 粒界が多く存在していることになる。このように (3 + 9) 粒界長さ比率 (L (3 + 9) / L) が高い場合には、結晶性の高い粒界 (原子配列の乱れが少ない粒界) が増加して結晶粒界と結晶粒内との特性の差が小さくなり、スパッタ効率等が均一化され、異常放電を抑制することができる。また、(3 + 9) 粒界長さ比率 (L (3 + 9) / L) が高い場合には、結晶粒界の整合性が向上することになり、転位が蓄積しても破断しにくくなり、疲労特性が大幅に向かうことになる。特に、9 粒界が多く存在すると、ランダム粒界が分断されていることになるため、ランダム粒界の影響を抑制することができる。

【 0 0 1 5 】

なお、本発明における (3 + 9) 粒界長さ比率 (L (3 + 9) / L) は、電界放出型走査電子顕微鏡を用いた E B S D 測定装置によって、結晶粒界、3 粒界、9 粒界を特定し、その長さを算出することで得られるものである。

結晶粒界は、二次元断面観察の結果、隣り合う 2 つの結晶間の配向方位差が 1 5 ° 以上となっている場合の当該結晶間の境界として定義される。

また、3 粒界および 9 粒界とは、結晶学的に C S L 理論 (K r o n b e r g e t al : T r a n s . M e t . S o c . A I M E , 1 8 5 , 5 0 1 (1 9 4 9)) に基づき定義される 値が 3 および 9 の対応粒界であって、かつ、当該対応粒界における固有対応部位格子方位欠陥 D q が、D q 1 5 ° / $^{1/2}$ (D . G . B r a n d o n : A c t a . M e t a l l u r g i c a . V o l . 1 4 , p . 1 4 7 9 , (1 9 6 6)) を満たす結晶粒界であるとして定義される。

一方、ランダム粒界とは、 値が 2 9 以下の対応方位関係があつてかつ D q 1 5 ° / $^{1/2}$ を満たす特殊粒界、以外の粒界である。

【 0 0 1 6 】

ここで、前記純銅は、導電率が 1 0 1 % I A C S 以上であることが好ましい。なお、導電率は、J I S H 2 1 2 3 (2 0 0 9) に規定される方法により測定する。

上述のように、純銅中の不純物は、(3 + 9) 粒界長さ比率 (L (3 + 9) / L) を低下させる作用を有する。また、純銅中の不純物が多いと導電率は低下する。このため、導電率を上述のように規定することにより、純銅中の不純物量を少なく抑えることができ、(3 + 9) 粒界長さ比率 (L (3 + 9) / L) を確実に 2 8 % 以上とすることが可能になる。

このような純銅としては、C 1 0 1 0 0 、米国規格 A S T M F 6 8 の C l a s s 1 などが挙げられる。

【 0 0 1 8 】

また、ビッカース硬度が 8 0 以下であることが好ましい。

ビッカース硬度が 8 0 以下と低い場合には、熱延銅板における歪み量が低減されていることになる。ここで、歪み量が低減された熱延銅板をスパッタリング用ターゲットとして使用した場合には、スパッタ時の歪みの解放による粗大なクラスタの発生及びこれに起因

10

20

30

40

50

する凹凸の発生を抑えることができ、異常放電の発生を抑制することができる。

【0019】

さらに、EBSD法で測定した逆極点図の各面方位の強度の最大値が5を下回ることが好ましい。

逆極点図の強度は、全ての結晶方位が同じ確率で出現する状態(完全なランダム配向の組織)に対して何倍の頻度でその面方向が測定面内に出現しているのかを表すものであり、最大値が大きいほど特定の結晶方向に偏っていることを示している。すなわち、EBSD法で測定した逆極点図の各面方位の強度の最大値が5を下回るということは、結晶方位がランダムになっていることを示している。このように、結晶方位がランダムになっていることから、スパッタ効率が均一となり、異常放電を抑制できる。

10

【0020】

また、圧下率10%以下の冷間圧延加工、あるいは、レベラ-での形状修正を施してもよい。

圧下率10%以下の冷間圧延加工やレベラーでの形状修正を実施した場合には、(3+9)粒界長さ比率($L(3+9)/L$)が低下することを抑制でき、かつ、圧延の優先方位が発達することを抑制できる。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、熱間圧延によって製造された熱延銅板であっても、加工性及び疲労特性に優れるとともに、異常放電を十分に抑制することができるスパッタリング用ターゲットを提供することができる。

20

また、熱間圧延によって、上述のように平均結晶粒径が40μm以下、(3+9)粒界長さ比率($L(3+9)/L$)が28%以上とされているので、冷間圧延工程及び熱処理工程を省略することができる。よって、スパッタリング用ターゲットの製造コストを大幅に削減することができる。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下に、本発明の実施形態について説明する。

本実施形態である熱延銅板は、純度が99.99mass%以上である純銅からなり、より具体的には、Feが0.0003mass%以下、Oが0.0002mass%以下、Sが0.0005mass%以下、Pが0.0001mass%以下の範囲で含有し、残部が銅及び不可避不純物とされた組成とされている。

30

また、本実施形態である熱延銅板は、平均結晶粒径が40μm以下であり、ビックース硬度が80以下とされている。

【0023】

そして、本実施形態である熱延銅板は、EBSD法にて測定した全結晶粒界長さLと3粒界長さL₃及び9粒界長さL₉の和L(3+9)との比率である(3+9)粒界長さ比率($L(3+9)/L$)が28%以上とされている。

また、本実施形態である熱延銅板は、EBSD法で測定した逆極点図の各面方位の強度の最大値が5を下回っている。

40

【0024】

ここで、(3+9)粒界長さ比率($L(3+9)/L$)は、電界放出型走査電子顕微鏡を用いたEBSD測定装置によって、結晶粒界、3粒界、9粒界を特定し、その長さを算出することにより得られるものである。すなわち、本実施形態である熱延銅板においては、3粒界および9粒界が比較的多く存在しているのである。

【0025】

結晶粒界は、二次元断面観察の結果、隣り合う2つの結晶間の配向方位差が15°以上となっている場合の当該結晶間の境界として定義される。

また、3粒界および9粒界とは、結晶学的にCSL理論(Kronberg et al: Trans. Met. Soc. AIME, 185, 501 (1949))に基づ

50

き定義される 値が 3 および 9 の対応粒界であって、かつ、当該対応粒界における固有対応部位格子方位欠陥 D_q が、 $D_q = 15^\circ / \sqrt{2}$ (D. G. Brandon: Acta Metallurgica. Vol. 14, p. 1479, (1966)) を満たす結晶粒界であるとして定義される。

【0026】

ここで、平均結晶粒径が $40 \mu\text{m}$ を超える場合には、比較的粗大な結晶粒が存在することになり、切削加工時にムシレの原因となる。スパッタリング用ターゲットとして用いる場合には、表面にムシレが発生すると、微細な凹凸によりスパッタ粒子の放出方向が揃わずにバラツキが生じるとともに、凹凸の段差が起点となってパーティクルが発生する。

さらに、結晶粒径が粗大な場合には、曲げ加工等の塑性加工を施した場合に、加工割れが発生するおそれがある。
10

以上のことから、本実施形態である熱延銅板は、平均結晶粒径を $40 \mu\text{m}$ 以下に規定している。

【0027】

また、EBSD法にて測定した全結晶粒界長さ L と 3 粒界長さ L_3 及び 9 粒界長さ L_9 の和 $L(3+9)$ との比率である $(3+9)$ 粒界長さ比率 ($L(3+9) / L$) が 28 %よりも低い場合には、結晶粒界の整合性が不十分となり、結晶粒の内部と結晶粒界とで特性が大きく異なる。このような $(3+9)$ 粒界長さ比率 ($L(3+9) / L$) が 28 %よりも低い熱延銅板をスパッタリング用ターゲットとして使用した場合には、スパッタの進行によって表面に粒界に沿った凹凸が生じ、異常放電が発生しやすくなる。また、放熱基板として使用した場合には、繰り返し荷重によって転位が蓄積した際に破断しやすくなる。
20

以上のことから、本実施形態である熱延銅板は、 $(3+9)$ 粒界長さ比率 ($L(3+9) / L$) が 28 %以上に規定している。なお、上述の作用効果を確実に奏功せしめるためには、 $(3+9)$ 粒界長さ比率 ($L(3+9) / L$) は 30 %以上とされていることが望ましく、35 %以上であることがより望ましい。

【0028】

本実施形態である熱延銅板は、純銅の鋳塊を熱間圧延し、必要に応じて形状調整のための圧下率 10 %以下の冷間圧延あるいはレベラーによる形状修正を実施することで製造される。
30

すなわち、冷間圧延及び熱処理工程を行うことなく、熱間圧延工程のみによって、平均結晶粒径を $40 \mu\text{m}$ 以下、全結晶粒界長さ L と 3 粒界長さ L_3 及び 9 粒界長さ L_9 の和 $L(3+9)$ との比率である $(3+9)$ 粒界長さ比率 ($L(3+9) / L$) が 28 %以上となるように、結晶組織を制御したものである。

【0029】

以下に、本実施形態である熱延銅板を製造する方法について具体的に説明する。

まず、99.99 mass %以上の純度を有する銅を、例えば、加熱炉によって溶融し、連続鋳造機を用いて純銅のインゴットを製出する。このとき、純銅インゴットの不純物として、Fe が 0.0003 mass %以下、O が 0.0002 mass %以下、S が 0.0005 mass %以下、P が 0.0001 mass %以下となるように管理することが望ましい。これらの不純物は、主に原料素材に含まれる不純物を調整することによって管理することができる。
40

【0030】

この純銅インゴットを加熱する。加熱温度は 550 ~ 950 が望ましい。加熱した純銅インゴットを複数回圧延ロールの間を走行させながら、所定の厚さまで圧延する。この熱間圧延では、最終段階に仕上げ熱間圧延を行う。この仕上げ熱間圧延終了時の温度は 600 以下で設定することが望ましい。仕上げ熱間圧延は、一回若しくは複数回圧延を行うことができる。その後、仕上げ熱間圧延終了時温度から 200 以下の温度になるまで 200 / min 以上の冷却速度にて急冷することが望ましい。

【0031】

10

20

30

40

50

また、この熱間圧延及び仕上げ熱間圧延による総圧延率を 85 %以上とすることが望ましい。

さらに、仕上げ熱間圧延後、熱延銅板の形状を調整するために、圧下率 10 %以下の冷間圧延加工やレベラーでの形状修正を実施してもよい。

【0032】

以上のような構成とされた本実施形態である熱延銅板によれば、平均結晶粒径が 40 μm 以下とされているので、切削加工時におけるムシレの発生を抑制することができる。また、曲げ等の塑性加工時における加工性も向上することになる。

また、スパッタリング用ターゲットとして使用した場合には、スパッタが進行するにしたがい結晶粒ごとに凹凸が発生するが、平均結晶粒径が 40 μm 以下とされているので、スパッタ時の凹凸が微細となり、異常放電の発生を抑制することができる。10

【0033】

また、全結晶粒界長さ L と 3 粒界長さ L₃ 及び 9 粒界長さ L₉ の和 L (L₃ + L₉)との比率である (L₃ + L₉) 粒界長さ比率 (L (L₃ + L₉) / L) が 28 %以上とされていることから、結晶性の高い粒界（原子配列の乱れが少ない粒界）が増加して結晶粒界の整合性が向上している。よって、転位が蓄積しても破断しにくくなり、疲労特性が大幅に向上去ることになる。また、結晶粒界と結晶粒内との特性の差が小さく、スパッタリング用ターゲットとして使用した場合には、スパッタの進行によって表面に微細な凹凸が生じにくくなり、異常放電の発生を抑制することができる。

【0034】

さらに、本実施形態である熱延銅板は、冷間圧延及び熱処理工程を行うことなく、熱間圧延工程のみによって、平均結晶粒径を 40 μm 以下、全結晶粒界長さ L と 3 粒界長さ L₃ 及び 9 粒界長さ L₉ の和 L (L₃ + L₉) との比率である (L (L₃ + L₉) / L) が 28 %以上となるように、結晶組織が制御されているので、この熱延銅板を素材とする銅加工品（スパッタリング用ターゲット、放熱基板等）の製造コストを大幅に削減することが可能となる。20

なお、熱延銅板の形状を調整するために、圧下率 10 %以下の冷間圧延加工やレベラーでの形状修正を実施してもよい。この場合には、圧延率が低いことから、(L₃ + L₉) 粒界長さ比率 (L (L₃ + L₉) / L) が低下することなく、圧延の優先方位が発達することを抑制できる。30

【0035】

また、本実施形態の熱延銅板は、Fe が 0.0003 mass % 以下、O が 0.0002 mass % 以下、S が 0.0005 mass % 以下、P が 0.0001 mass % 以下の範囲で含有し、残部が銅及び不可避不純物とされた組成とされているので、(L₃ + L₉) 粒界長さ比率 (L (L₃ + L₉) / L) が低下することを抑制でき、(L₃ + L₉) 粒界長さ比率 (L (L₃ + L₉) / L) を確実に 28 %以上とすることが可能となる。

【0036】

さらに、本実施形態の熱延銅板は、ピッカース硬度が 80 以下とされ、熱延銅板における歪み量が低減されているので、この熱延銅板をスパッタリング用ターゲットとして使用した場合に、スパッタ時の歪みの解放による粗大なクラスタの発生及びこれに起因する凹凸の発生を抑えることができ、異常放電の発生を抑制することができる。40

【0037】

また、本実施形態の熱延銅板は、EBSD 法で測定した逆極点図の各面方位の強度の最大値が 5 を下回るように規定しているので、結晶方位が特定の方向に偏っておらずランダムになっていることになる。

このように結晶方位がランダムとなっていることから、熱延銅板の結晶組織が均一化することになり、スパッタリング用ターゲットとして使用した場合には、スパッタ時の異常放電を抑制できる。

【0038】

さらに、本実施形態である熱延銅板の製造方法においては、熱延銅板を比較的低温で仕

上げ熱間圧延を行うことによって、結晶粒を微細化し、全結晶粒界長さ L_3 と L_9 粒界長さ $L_3 + L_9$ 及び L_9 粒界長さ $L_3 + L_9$ の和との比率である $(L_3 + L_9) / L$ 粒界長さ比率 ($L(L_3 + L_9) / L$) を高くすることができる。

よって、純度が 99.99 mass % 以上である純銅からなり、平均結晶粒径が 40 μm 以下であり、EBSD 法にて測定した全結晶粒界長さ L_3 と L_9 粒界長さ $L_3 + L_9$ の和 $L(L_3 + L_9) / L$ との比率である $(L_3 + L_9) / L$ 粒界長さ比率 ($L(L_3 + L_9) / L$) が 28 % 以上とされた熱延銅板を製造することができる。

【0039】

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。

10

例えば、本実施形態では、熱延銅板をスパッタリング用ターゲットや放熱基板として使用するものとして説明したが、バッキングプレート、ステークモールド、加速器用電子管、マグネットロン、超電導安定化材、真空部材、熱交換機の管板、バスバー、電極材、めっき用アノード等の他の銅加工品として用いても良い。

【実施例】

【0040】

以下に、本発明に係る熱延銅板の作用効果について評価した評価試験の結果について説明する。

【0041】

<本発明例 1 ~ 7 >

20

圧延素材として、電子管用無酸素銅（純度 99.99 mass % 以上）の鋳造インゴットを用いた。圧延前の素材寸法は、幅 620 mm × 長さ 900 mm × 厚さ 250 mm とし、熱間圧延を行って表 1 記載の熱延銅板を作製した。熱間圧延工程の総圧延率は 92 % とした。また前述の熱間圧延工程の最終段階の圧延である仕上げ熱間圧延では、仕上げ熱間圧延の開始温度と終了温度は表 1 に示した。温度測定は放射温度計を用い、圧延板の表面温度を測定することにより行った。そして、このような熱間圧延終了後に、200 以下の温度になるまで、200 / min 以上の冷却速度で水冷によって冷却した。なお、本発明例 7 では、形状修正のための冷間圧延を表 1 の条件で行った。

【0042】

<比較例 1 ~ 4 >

30

比較例 1, 2, 4 では、圧延素材として、電子管用無酸素銅（純度 99.99 mass % 以上）の鋳造インゴットを用いた。比較例 3 では圧延素材として、リン脱酸銅（純度 99.95 mass % 以上）の鋳造インゴットを用いた。圧延前の素材寸法は、幅 620 mm × 長さ 900 mm × 厚さ 250 mm とし、熱間圧延を行って表 1 記載の熱延銅板を作製した。また、仕上げ熱間圧延の開始温度及び終了温度の温度測定は放射温度計を用い、圧延板の表面温度を測定することにより行った。そして、熱間圧延終了後に、200 以下の温度になるまで、200 / min 以上の冷却速度で水冷によって冷却する。なお、比較例 4 では、冷間圧延を表 1 の条件で行った。

【0043】

上述のようにして得られた本発明例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 4 の熱延銅板について、平均結晶粒径、 $(L_3 + L_9) / L$ 粒界長さ比率 ($L(L_3 + L_9) / L$)、逆極点図の面方位強度の最大値、ビックアース硬度、フライス加工時のムシレの状態、スパッタリング用ターゲットとして使用した場合の異常放電回数について、評価した。

40

【0044】

<平均結晶粒径>

平均結晶粒径の測定は、熱延銅板の圧延面 (ND 面) にて、光学顕微鏡を使用してミクロ組織観察を行い、JIS H 0501 : 1986 (切断法) に基づき測定した。

【0045】

< $(L_3 + L_9) / L$ 粒界長さ比率 ($L(L_3 + L_9) / L$)>

得られた熱延銅板について、 $(L_3 + L_9) / L$ 粒界長さ比率 ($L(L_3 + L_9) / L$) を

50

算出した。各試料について、圧延方向（R D 方向）に沿う縦断面（T D 方向に見た面）を耐水研磨紙、ダイヤモンド砥粒を用いて機械研磨を行った後、コロイダルシリカ溶液を用いて仕上げ研磨を行った。

そして、E B S D 測定装置（H I T A C H I 社製 S 4 3 0 0 - S E M、E D A X / T S L 社製 O I M Data Collection）と、解析ソフト（E D A X / T S L 社製 O I M Data Analysis ver. 5.2）によって、結晶粒界、

3 粒界、9 粒界を特定し、その長さを算出することにより、（3 + 9）粒界長さ比率（L（3 + 9）/L）の解析を行った。

【0046】

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、電子線を試料表面に2次元で走査させ、後方散乱電子線回折による方位解析により、隣接する測定点間の方位差が15°以上となる測定点間を結晶粒界とした。

また、測定範囲における結晶粒界の全粒界長さ L を測定し、隣接する結晶粒の界面が 3 粒界および 9 粒界を構成する結晶粒界の位置を決定するとともに、3 粒界長さ L 3 と 9 粒界長さ L 9 を求め、上記測定した結晶粒界の全粒界長さ L と 3 粒界および 9 粒界の和の長さ比率 L（3 + 9）/L を求め、（3 + 9）粒界長さ比率（L（3 + 9）/L）とした。

【0047】

<逆極点図の面方位強度の最大値>

E B S D 測定装置（H I T A C H I 社製 S 4 3 0 0 - S E M, E D A X / T S L 社製 O I M Data Collection）を用いて、熱延銅板の圧延方向（R D 方向）に沿う縦断面（T D 方向に見た面）において、圧延方向 2 mm、圧延面方向（N D 方向）に 4 mm となり、かつ短辺が圧延面と重なる 8 mm^2 の長方形の領域をステップサイズ 2 μm で測定した。測定面積は、統計的に X R D と同等の信頼性が得られるといわれる測定結晶粒数が 5 0 0 0 個を超えるに十分な面積としている。また、ステップサイズは妥当な時間で E B S D の走査を完了するように試料の粒径に基づいて決定している。測定データを解析ソフト（E D A X / T S L 社製 O I M Data Analysis ver. 5.2）によって解析し、圧延面方向（N D）の逆極点図の強度の最大値を算出した。算出には球面調和関数法を行い、展開次数を 1 6、半値幅を 5° とした。

【0048】

<ビッカース硬度>

圧延方向（R D）に沿う縦断面（T D 方向に見た面）に対して、J I S Z 2 2 4 4 に規定される方法により測定した。

【0049】

<フライス加工時のムシレの状態>

各試料を $100 \times 200 \text{ mm}$ の平板とし、その表面をフライス盤で超硬刃先のバイトを用いて切り込み深さ 0.1 mm、切削速度 5 0 0 0 m / 分で切削加工し、その切削表面の $500 \mu\text{m}$ 四方の視野において、長さ $100 \mu\text{m}$ 以上のムシレ疵が何個存在したかを評価した。

【0050】

<異常放電回数>

各試料からターゲット部分が直径 152 mm、厚さ 6 mm となるようにバッキングプレート部分を含めた一体型のターゲットを作製し、そのターゲットをスパッタ装置に取り付け、チャンバー内の到達真空圧力を、 $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 以下、スパッタガスとして Ar を用い、スパッタガス圧を 0.3 Pa とし、直流（D C）電源にてスパッタ出力 2 kW を条件でスパッタリングテストを実施した。スパッタは 2 時間連続させた。その間に、電源に付属するアークカウンターを用いて、スパッタ異常に生じた異常放電の回数をカウントした。

【0051】

10

20

30

40

50

製造条件を表 1 に、評価結果を表 2 に示す。

【0052】

【表 1】

	組成					熱間圧延(仕上)			冷間圧延率 %
	Cu	O	S	F _e	P	導電率	開始温度 °C	終了温度 °C	
	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	%IACS	°C	°C	
本発明例 1	99.99≤	0.00011	0.00027	0.00011	0.00007	101.9	543	527	3.5% × 3
本発明例 2	99.99≤	0.00008	0.00031	0.00015	0.00002	102.1	523	513	3.0% × 3
本発明例 3	99.99≤	0.00001	0.00025	0.00027	0.00008	102.2	375	364	2.5% × 3
本発明例 4	99.99≤	0.00004	0.00017	0.00006	0.00003	101.7	452	438	3.0% × 3
本発明例 5	99.99≤	0.00009	0.00024	0.00017	0.00006	101.5	517	501	3.0% × 4
本発明例 6	99.99≤	0.00006	0.00027	0.00019	0.00005	102.4	539	517	2.5% × 4
本発明例 7	99.99≤	0.00008	0.00022	0.00001	0.00008	102.0	458	425	3.0% × 3
比較例 1	99.99≤	0.00001	0.00039	0.00016	0.00001	101.7	621	602	3.0% × 3
比較例 2	99.99≤	0.00014	0.0021	0.00017	0.00007	101.5	486	458	3.0% × 3
比較例 3	99.95	0.005	0.0087	0.0031	0.030	87.0	515	483	3.0% × 3
比較例 4	99.99≤	0.00011	0.00017	0.00021	0.00008	102.4	497	474	3.0% × 3
									25

【0053】

【表2】

	熱延銅板の特性評価			逆極点図	ムシレ個数 個	異常放電回数 回	スパッタリング特性
	平均結晶粒径 μm	($\Sigma 3 + \Sigma 9$)粒界長さ比率 %	ビッカース硬度 Hv				
本発明例1	38	41.6	51	1.2	0	3	
本発明例2	35	54.9	61	1.8	1	1	
本発明例3	23	34.1	63	2.7	0	3	
本発明例4	28	60.4	59	2.6	0	1	
本発明例5	34	49.6	56	1.8	0	2	
本発明例6	33	71.1	58	2.1	1	1	
本発明例7	31	29.1	78	4.4	1	4	
比較例1	91	48.0	50	2.3	5	10	
比較例2	32	24.0	54	3.7	0	15	
比較例3	31	19.9	69	4.1	1	37	
比較例4	37	21.4	97	8.4	1	27	

【0054】

比較例1においては、平均結晶粒径が91 μm となっており、ムシレが多く発生し、異常放電回数も多かった。

10

20

30

40

50

比較例 2 , 3においては、平均結晶粒径は 3 2 μm , 3 1 μm であったが、(3 + 9)粒界長さ比率($L(3 + 9) / L$)が 2 4 . 0 % 、 1 9 . 9 %と低かった。このため、ムシレは少なかったが、異常放電回数が多くなった。

比較例 4においては、熱間圧延後に圧延率 2 5 %で冷間圧延しており、平均結晶粒径は 3 7 μm であったが、(3 + 9)粒界長さ比率($L(3 + 9) / L$)が 2 1 . 4 %と低かった。また、ビックカース硬度が 9 7 と高く、残留歪みが大きいことが確認される。さらに、逆極点図の面方位強度の最大値が 8 . 4 となっており、圧延率 2 5 %の冷間圧延によって結晶方位が一定の方向に偏っていることが確認される。この比較例 4においては、ムシレは少なかったが、異常放電回数が 2 7 回と多かった。

【 0 0 5 5 】

10

これに対して、平均結晶粒径が 4 0 μm 以下、(3 + 9)粒界長さ比率($L(3 + 9) / L$)が 2 8 %以上とされた本発明例 1 ~ 7においては、ムシレがほとんど発生せず、異常放電回数も抑えられていることが確認される。

なお、本発明例 7では、熱間圧延後に、圧下率 8 %で冷間圧延を実施しているが、(3 + 9)粒界長さ比率($L(3 + 9) / L$)は 2 9 . 1 %であり、逆極点図の面方位強度の最大値も 4 . 4 であった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

		F I	
B 2 1 B	3/00	(2006.01)	B 2 1 B 3/00 L
C 2 2 F	1/00	(2006.01)	C 2 2 F 1/00 6 0 4
			C 2 2 F 1/00 6 1 3
			C 2 2 F 1/00 6 2 3
			C 2 2 F 1/00 6 3 0 G
			C 2 2 F 1/00 6 3 0 J
			C 2 2 F 1/00 6 3 0 K
			C 2 2 F 1/00 6 5 0 F
			C 2 2 F 1/00 6 5 1 A
			C 2 2 F 1/00 6 5 1 Z
			C 2 2 F 1/00 6 6 0 Z
			C 2 2 F 1/00 6 6 1 A
			C 2 2 F 1/00 6 6 1 Z
			C 2 2 F 1/00 6 8 2
			C 2 2 F 1/00 6 8 3
			C 2 2 F 1/00 6 8 4 B
			C 2 2 F 1/00 6 8 5 Z
			C 2 2 F 1/00 6 9 1 B
			C 2 2 F 1/00 6 9 2 A
			C 2 2 F 1/00 6 9 2 B
			C 2 2 F 1/00 6 9 4 A
			C 2 2 F 1/00 6 9 4 B

(72)発明者 牧 一誠

埼玉県北本市下石戸上 1975-2 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内

(72)発明者 森 広行

埼玉県北本市下石戸上 1975-2 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内

(72)発明者 荒井 公

埼玉県北本市下石戸上 1975-2 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内

(72)発明者 飯田 典久

東京都品川区北品川四丁目 7番35号 三菱伸銅株式会社内

(72)発明者 竹田 隆弘

東京都品川区北品川四丁目 7番35号 三菱伸銅株式会社内

(72)発明者 下出水 茂

東京都品川区北品川四丁目 7番35号 三菱伸銅株式会社内

(72)発明者 及川 伸

東京都品川区北品川四丁目 7番35号 三菱伸銅株式会社内

審査官 相澤 啓祐

(56)参考文献 特開2011-162835 (JP, A)

特開2014-051709 (JP, A)

特開2011-132557 (JP, A)

国際公開第2011/099426 (WO, A1)

喜多 晃一, 純銅の特殊粒界形成に及ぼす微量元素の影響, 銅と銅合金, 2012年 8月 1
日, Vol.51, No.1, p.42-46

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 22 C 9 / 00 - 9 / 10

C 22 F 1 / 08

J S T P l u s (J D r e a m I I I)