

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6814744号
(P6814744)

(45) 発行日 令和3年1月20日 (2021.1.20)

(24) 登録日 令和2年12月23日 (2020.12.23)

(51) Int. Cl.	F I
C 2 3 C 4/06 (2016.01)	C 2 3 C 4/06
C 2 3 C 14/34 (2006.01)	C 2 3 C 14/34 A
C 2 3 C 4/18 (2006.01)	C 2 3 C 14/34 C
C 2 2 C 28/00 (2006.01)	C 2 3 C 14/34 B
C 2 2 C 11/06 (2006.01)	C 2 3 C 4/18

請求項の数 23 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-555708 (P2017-555708)	(73) 特許権者	517366116
(86) (22) 出願日	平成28年4月8日 (2016.4.8)		マテリオン アドバンスド マテリアルズ
(65) 公表番号	特表2018-517842 (P2018-517842A)		ジャーマニー ゲーエムペーハー
(43) 公表日	平成30年7月5日 (2018.7.5)		ドイツ連邦共和国 63755 アルツェ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2016/057706		ナウ, ボアシヒシュトラーセ 10
(87) 国際公開番号	W02016/169786	(74) 代理人	110002572
(87) 国際公開日	平成28年10月27日 (2016.10.27)		特許業務法人平木国際特許事務所
審査請求日	平成31年3月1日 (2019.3.1)	(72) 発明者	シモンズ, クリストフ
(31) 優先権主張番号	15164260.0		ドイツ連邦共和国 63599 ビーバー
(32) 優先日	平成27年4月20日 (2015.4.20)		ゲミュント, シューネ アウスジヒト 3
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)	(72) 発明者	シュロット, マルティン
			ドイツ連邦共和国 63075 オッフエ
			ンバッハ, シャルフエンシュタイナー シ
			ュトラーセ 33

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チューブ状物品の製作方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

チューブ状スパッタリングターゲットを製作するための方法であって、

(a)担体チューブを用意するステップと、

(b)担体チューブ上に液体金属相を適用し、液体金属相を固化させることによって、担体チューブ上に金属コーティングを設けるステップと、

(c)少なくとも1つの緻密化ツールによって金属コーティングに接触圧力を加え、緻密化ツールと金属コーティングを互いに対して動かすステップと、
を含み、

ここで、接触圧力はステップ(c)の間に増加し、

金属コーティング上における緻密化ツールの経路はスパイラルであり、

金属コーティングは500 μm以下の平均結晶粒径を有し、金属コーティングは少なくとも50 μmの直径を有する細孔を有さない、

方法。

【請求項 2】

担体チューブが合金鋼製である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

合金鋼が非磁性である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

担体チューブが少なくとも500mmの長さを有する、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載

の方法。

【請求項 5】

担体チューブが接合層を備え、及び/又は担体チューブの外側表面が表面粗化されている、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

液体金属相が、溶射法、溶融物浸漬法、担体チューブ上に金属溶融物を注ぐこと、又は担体チューブ上に金属ワイヤもしくはストリップを固定し、担体チューブを回転させながら金属ワイヤもしくはストリップを溶融させることによって、担体チューブ上に適用される、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

金属コーティングの金属が室温で塑性変形可能な金属である、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

金属コーティングの金属が、インジウム又はその合金、亜鉛又はその合金、スズ又はその合金、鉛又はその合金である、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

接触圧力が、金属コーティングの降伏点を超える、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

ステップ(c)が、圧延、鍛造及び/又はスウェーjingを含む、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

圧延が、傾斜圧延、ピルガーステップ圧延、クロス圧延、もしくはこれらの圧延方法の少なくとも2つの組合せであり、及び/又はスウェーjingがロータリスウェーjingである、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

担体チューブの内径が、ステップ(c)の間、実質的に一定のままである、請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

ステップ(b)を終了した後でステップ(c)が開始されるか、又はステップ(b)がまだ行われている間にステップ(c)が開始される、請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

外側表面と中空の内側部分を取り囲む内側表面とを有する担体チューブ及び担体チューブの外側表面上に設けられている少なくとも1種の金属コーティングを含み、金属コーティングが500 µm以下の平均結晶粒径を有し、金属コーティングが少なくとも50 µmの直径を有する細孔を有さない、チューブ状スパッタリングターゲット。

【請求項 15】

担体チューブが合金鋼製である、請求項 14 に記載のチューブ状スパッタリングターゲット。

【請求項 16】

合金鋼が非磁性である、請求項 15 に記載のチューブ状スパッタリングターゲット。

【請求項 17】

担体チューブが少なくとも500mmの長さを有する、請求項 14 ～ 16 のいずれか一項に記載のチューブ状スパッタリングターゲット。

【請求項 18】

金属コーティングの金属が、インジウム又はその合金、亜鉛又はその合金、スズ又はその合金、鉛又はその合金である、請求項 14 ～ 17 のいずれか一項に記載のチューブ状スパッタリングターゲット。

【請求項 19】

担体チューブ上の金属コーティングが、担体チューブの軸方向において、少なくとも50

10

20

30

40

50

0mmの長さに渡って、連続的且つ無セグメントである、請求項14～18のいずれか一項に記載のチューブ状スパッタリングターゲット。

【請求項20】

担体チューブ上の金属コーティングが、担体チューブの軸方向において、少なくとも1000mmの長さに渡って、連続的且つ無セグメントである、請求項19に記載のチューブ状スパッタリングターゲット。

【請求項21】

金属コーティングが、少なくとも90%の相対密度を有する、請求項19又は20に記載のチューブ状スパッタリングターゲット。

【請求項22】

金属コーティングの最も強い4つのX線回折ピークの相対強度が、同じ金属のランダム配向した標準物質の対応するX線回折ピークの相対強度から、20%未満だけずれる、請求項14～21のいずれか一項に記載のチューブ状スパッタリングターゲット。

【請求項23】

金属コーティングの最も強い4つのX線回折ピークの相対強度が、同じ金属のランダム配向した標準物質の対応するX線回折ピークの相対強度から、15%未満だけずれる、請求項22に記載のチューブ状スパッタリングターゲット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

スケールの大きい基材、例えば、建築用ガラス、自動車ガラス、フラットスクリーンモニタ及び太陽電池のスパッタリングでは、チューブ状スパッタリングターゲットが通常使用される。このようなチューブ状スパッタリングターゲットは、4000mmまでの長さを有し得る。

【背景技術】

【0002】

スパッタリング材料(すなわち、スパッタリングターゲットから放出される「活性」材料)は、平面型スパッタリングターゲット(通常40%未満)の代わりにチューブ状スパッタリングターゲット(90%まで)を使用すると、ずっと高い程度まで消費される。

【0003】

しかし、それらの大きな寸法(例えば4000mmまでの長さ)及び曲面形状のせいで、効率的な製造プロセスによってチューブ状スパッタリングターゲットを製作し、同時に最終のスパッタリングターゲットのスパッタリング特性を高いレベルに維持することは、依然として難題として残されている。

【0004】

十分な長さの単一セグメントスパッタリング材料を、実施し易く、エネルギー効率のよい製造方法によって得ることができ、その製造方法によって得られるスパッタリングターゲットを、高いスパッタリングパワーで、少ないアーク発生で、使用できれば、望ましいであろう。アークは、小規模の爆発の効果を有する高パワー密度の短絡である。それらがターゲット材料の表面で、又はその近くで起こると、それらは、局部溶融を引き起こし得る。この材料は、放出され、処理されている材料を損傷し、他の表面に集積し得る。

【0005】

通常、十分な長さ(例えば、少なくとも500mm、又は少なくとも1000mm)のチューブ状スパッタリング材料は、鑄込成形又は粉末冶金の方法によって得るのが難しい。これらの製造方法により、2つ以上のチューブ状スパッタリング材料セグメントが別々に製作され、次いで、担体チューブ上で一緒に組み合わせられ、こうして、セグメント化スパッタリング材料(すなわち、隣接するセグメントを隔てる少なくとも1つの外周間隙を有するスパッタリング材料)が得られる。

【0006】

特許文献1は、チューブ状スパッタリング材料が、鑄型鑄込成形によって製作され、次

10

20

30

40

50

に、圧延(rolling)処理される、スパッタリングターゲットを製作するための方法を記載する。チューブ状スパッタリング材料の内径及び外径は、圧延処理の間に増大している。圧延ステップに従うチューブ状スパッタリングターゲットは、担体チューブ上に固定されていない。担体チューブ上にチューブ状スパッタリング材料を固定するためには、さらなるステップが必要とされるであろう。

【0007】

特許文献2には、担体チューブと担体チューブに適用されたインジウム系コーティング(すなわち、スパッタリング材料)とを含むチューブ状スパッタリングターゲットが記載されている。スパッタリングターゲットは、担体チューブ上にインジウム系金属又は合金を溶射することによって製作できる。

10

【0008】

特許文献3は、シームレスチューブブランクの横方向圧延のための方法及び装置に関し、シームレスチューブブランクは、その長手方向の内腔にある心棒上で圧延され薄くされる、又は、送出末端で心棒上に圧延される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】DE 10 2009 015 638

【特許文献2】US 2012/0213917

【特許文献3】DE 36 18 949 A1

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

スケールの大きいスパッタリング用途に十分な長さの無セグメントスパッタリングターゲットを、効率的な製造方法によって製作することが、本発明の目的である。好ましくは、この製造方法は、実施し易く、速く、エネルギー効率がよく、その方法によって得られるスパッタリングターゲットは、大きなエネルギー投入量で、少ないアーク発生で使用でき、また非常に均一なスパッタ製品をもたらす。

【課題を解決するための手段】

【0011】

30

前記目的は、チューブ状物品を製作するための方法であって、

(a)担体チューブを用意するステップと、

(b)担体チューブ上に液体金属相を適用し、液体金属相を固化させることによって、担体チューブ上に金属コーティングを設けるステップと、

(c)少なくとも1つの緻密化ツールによって金属コーティングに接触圧力を加え、緻密化ツールと金属コーティングを互いに対して動かすステップと、を含む、方法によって解決される。

【発明の効果】

【0012】

本発明において、上で定義され、下でさらに詳細に記載される製造方法は、大きなパワー投入量で、少ないアーク発生で使用でき、また非常に均一なスパッタ製品をもたらす、無セグメントスパッタリングターゲットを製作するために、非常に効率的であることが了解された。

40

【0013】

さらに、適切な緻密化ツールを選択することによって、製造プロセスのエネルギー収支は、上記の有益なスパッタリング特性を維持しながら、最適化できる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】担体チューブ1上に設けられた金属コーティング2に押しつけられる2つのロール3a及び3bの例示的配置を示す図である。

50

【図2】金属コーティングの顕微鏡写真(拡大係数:200)である。

【図3】緻密化された金属コーティングのX線ディフラクトグラムを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

好ましくは、チューブ状物品は、スパッタリングターゲットである。

【0016】

本発明の方法のステップ(a)において、担体チューブが用意される。

【0017】

どのチューブとも同じように、前記担体チューブは、外側表面と中空の内側部分を取り囲む内側表面とを有する。ステップ(b)において製作される金属コーティングは、通常、担体チューブの外側表面に適用される。

10

【0018】

金属コーティングのためのチューブ形支持体(例えば、スパッタリング材料の支持体としての担体チューブ)は、当業者に広く知られている。

【0019】

通常、担体チューブは、金属チューブ、例えば、合金鋼(例えば、ステンレス鋼)製のチューブである。

【0020】

好ましくは、担体チューブは、非磁性材料製で、好ましくは非磁性合金鋼(例えば、非磁性のステンレス鋼)製である。

20

【0021】

担体チューブの材料が非磁性合金鋼である場合、スパッタリング材料の鉄含有量は、担体チューブから、又は金属コーティングと担体チューブの間に任意選択で配置され得る接合層から、最低1mmの距離で測定して、金属コーティングの鉄含有量より、好ましくはせいぜい5ppm以下、より好ましくはせいぜい1ppm高いにすぎない。

【0022】

担体チューブの長さは、例えば、少なくとも500mm、又は少なくとも1000mm、又はさらには少なくとも1500mmであり得る。担体チューブは、例えば4000mmの最大長さを有することができる。

【0023】

したがって、本発明の方法によって製作されるチューブ状物品(例えば、スパッタリングターゲット)は、例えば、少なくとも500mm、又は少なくとも1000mm、又は少なくとも1500mmの長さを有することができる。チューブ状物品は、例えば4000mmまでの長さを有し得る。

30

【0024】

好ましくは、担体チューブは、少なくとも1つの接合層(すなわち、接着促進層、担体チューブへの金属コーティングの接着性を向上させるための層)を備える。したがって、存在する場合、接合層は、担体チューブの最外層に相当し、ステップ(b)において生成される金属コーティングと接触している。別の言い方をすると、存在する場合、接合層は、担体チューブの外側表面に相当する。

40

【0025】

一般に、支持材料への金属コーティングの接着性を高めるための接合層は、当業者に知られている。通常、接合層は、金属層、例えば、ニッケル含有金属層(例えば、少なくとも30wt%、又は少なくとも35wt%のニッケルを含む)又は銅含有金属層(例えば、少なくとも30wt%、又は少なくとも35wt%の銅を含む)である。本発明の方法において好ましい接合層は、NiTiのようなニッケルチタン合金、NiAlのようなニッケルアルミニウム合金、もしくは青銅合金、又はこれらの材料の少なくとも2つの混合物からなり得る。

【0026】

接合層は、担体チューブに、当業者に広く知られている方法、例えば、溶射技法(例えば、ワイヤアーク、コールドガス)及び亜鉛メッキによって、適用することができる。

50

【0027】

接合層の存在に代えて、担体チューブの外側表面は、例えば研磨媒体(例えば、研磨紙)による処理によって、表面粗化されてもよい。接合層と全く同様に、表面粗化もまた、ステップ(b)において担体チューブに適用される金属コーティングの接着性を高める。

【0028】

代わりに、担体チューブが接合層(通常、担体チューブの外側表面を成す)を備え、前記接合層が表面粗化処理されることもまた可能である。

【0029】

好ましくは、担体チューブの外側表面(例えば、接合層)は、50~500 μm の表面粗さRaを有する。

10

【0030】

本発明の方法のステップ(b)において、金属コーティング(例えば、スパッター材料)は、担体チューブ上に液体金属相を適用し、液体金属相を固化させることによって、担体チューブ上に設けられる。

【0031】

担体材料上に液体金属相を適用し、液体金属相の固化で、前記担体材料上に金属コーティングを設けるための方法は、当業者に広く知られている。

【0032】

液体金属相は、様々な熱溶射法によって、又は金属溶融物による直接溶射によって、用意できる。さらに詳細に下で論じられるように、担体チューブ上に適用されている液体金属相は、液滴の状態(例えば、溶射コーティングによる)にあることが好ましいことであり得る。

20

【0033】

好ましくは、担体チューブは、液体金属相を担体チューブ上に適用している間、そのチューブ軸の回りに回転する。

【0034】

担体チューブ上に液体金属相を適用するために、本発明において使用できる好ましいコーティング方法は、溶射すること、溶融物に浸漬すること(すなわち、担体チューブを金属溶融物に浸漬すること)、金属溶融物を担体チューブ(好ましくは注ぐステップの間、回転する)上に注ぐこと、又は、担体チューブ上に金属ワイヤもしくはストリップを固定し、好ましくは担体チューブを回転させながら、金属ワイヤもしくはストリップを溶融させること、である。

30

【0035】

溶射法は、当業者に広く知られたコーティング方法である。溶射プロセスでは、溶融した材料が、表面上に溶射される。溶射法は、例えば、噴霧器ガス(好ましくは、希ガス又は窒素のような不活性ガス)により金属溶融物(「供給原料」)を霧化し、こうして担体チューブに向かって移動する、液滴の状態の液体金属相を生成することによって行うことができる。「供給原料」は、電気的又は化学的手段(例えば、燃焼フレーム)によって加熱できる。アルゴン、窒素又はこれらの混合物のような不活性ガスが、溶融物を覆い、酸化を避けるために使用され得る。同時に、ガスの機能は、噴霧器ガスであることである。液体溶融物の霧化又はエアロゾル生成は、例えば、2つのリング;好ましくは2つの同心リングであって、金属溶融物が内側リングに(例えば、静水圧によって)供給され、噴霧器ガスが外側リングに供給される;により特徴付けられるノズルによって、実現できる。噴霧器ガスは、溶融物の液滴の時期尚早な冷却を避けるために、加熱され得る。噴霧器ガスは、溶融金属の流れに向けられる。その結果、溶融金属は霧化され、金属溶融物の液滴を含むエアロゾルが、担体チューブの表面に向けられる。溶融液滴が担体チューブ表面に衝突する時、それらは固化し始める。

40

【0036】

担体チューブに金属コーティングを設けるために、本発明の方法において使用できる他の溶射法は、例えば、ワイヤアーク溶射法、高速酸素-燃料コーティング溶射法(「HVOF」

50

)、フレイム溶射法である。これらの溶射法の適切なプロセス条件は、当業者に知られている、又は、慣例となっている実験によって確立できる。好ましくは、担体チューブは、液体金属相を担体チューブ上に溶射している間、そのチューブ軸の回りに回転する。

【0037】

溶融物浸漬法によって金属コーティングを設ける場合、担体チューブは、金属溶融物に浸漬される。金属溶融物から取り出された担体チューブは、担体チューブ上に液体金属相を均一に分布させるために、好ましくは回転している。チューブが回転している間に、薄い金属膜は固化する。固化の後、担体チューブは、再びコーティングされるように、金属溶融物に再び浸漬され得る。固化速度が、層の厚さ及び回転速度を支配している。一定の回転及び支持チューブ上の一定の層の生成の後、一定の厚さを有するターゲットが、支持チューブ上に実現される。支持チューブの内側の冷却は、固化を補助する。

10

【0038】

好ましくは、ステップ(b)において、連続(すなわち、無セグメント)金属コーティングが設けられる。無セグメント金属コーティングは、間隙によって不連続になっていない金属コーティングである。

【0039】

チューブ状物品が使用される最終用途に応じて、ステップ(b)において設けられる金属コーティングの厚さは、広い範囲に渡って変わり得る。金属コーティングは、1mmから25mmの厚さを有し得る。

【0040】

20

好ましくは、ステップ(b)のコーティングを製作するために使用される金属は、室温で(すなわち、20℃で)塑性変形できる金属である。好ましくは、金属は延性金属である。このような金属は、ステップ(c)において行われる緻密化処理に特に適している。この共通の一般知識に基づいて、当業者は、ある金属が室温で塑性変形できるかどうか、及び、塑性変形を起こすためにどれだけの圧力が必要とされるかを、知っている、又は、慣例となっている実験によって決定できる。本発明において、用語「金属」は、たった1種の金属元素と避けられない金属不純物とを含む金属、さらには2種以上の金属元素と避けられない金属不純物との合金及び金属間化合物を包含する。

【0041】

好ましい金属元素は、例えば、In、Zn、Sn、及びPbである。上記のように、金属は、たった1種の金属元素と場合によっては避けられない金属不純物とを含み得る、又は、2種以上の金属元素と場合によっては避けられない金属不純物とを含む合金であり得る。

30

【0042】

金属は、また合金でもあり得る。その場合、それは、好ましくは、主要な金属元素として上記の金属元素(すなわち、In、Zn、Sn、又はPb)の1つと、In、Zn、Sn、Pb、Cu、Ga、Ag、Sb、Bi、及びAlから好ましくは選択される1種以上の合金金属元素とを、主要な金属元素と1種以上の合金元素は異なるという条件で、含む。好ましくは、合金は、合金金属元素を、合金の全重量に対して、20wt%以下、より好ましくは12wt%以下の量で含む。

【0043】

インジウム系合金である例示的金属として、次のものを挙げることができる:スズのような合金金属元素を、合金の全重量に対して、20wt%から5wt%、より好ましくは12wt%から7wt%の量で含むインジウム系合金(例えば、10wt%のSnを含むインジウム系合金)。しかし、より多いか又はより少ないかのいずれかの量の1種以上の合金元素を含む合金もまた、本発明において使用できる。

40

【0044】

好ましくは、金属は、避けられない金属不純物を、0.01wt%未満、又はさらには0.001wt%未満の量で含む。

【0045】

合金金属元素の量は、例えばICP(誘導結合プラズマ法)によって、決定できる。

【0046】

50

好ましくは、金属は、少なくとも99.99%、より好ましくは少なくとも99.999%の純度を有する。

【0047】

本発明の方法のステップ(c)は、少なくとも1つの緻密化ツールによって、金属コーティングに接触圧力を加え、緻密化ツール及び金属コーティングを互いに対して動かすことを含む。

【0048】

好ましくは、ステップ(c)において緻密化ツールによって加えられる接触圧力は、ステップ(b)の金属コーティングの相対密度を増加させる(また、こうして多孔度を低下させる)のに十分なだけ高い。好ましくは、接触圧力は、金属コーティングの塑性変形を起こすのに十分なだけ高い。別の言い方をすると、プロセス温度で金属コーティングに加えられる接触圧力は、好ましくは、コーティングを形作る金属の降伏点を超える。当業者に知られているように、材料の降伏点は、材料が塑性変形を始める応力と定義される。

10

【0049】

コーティングを製作するために使用される金属に応じて、金属コーティングに加えられる接触圧力は、広い範囲に渡って変わり得る。接触圧力は、例えば、0.1MPaから50MPa、又は0.1MPaから15MPaの範囲内にあり得る。しかし、これらの範囲未満又はそれらを超える接触圧力もまた、使用され得る。

【0050】

ステップ(c)の間に金属コーティングに加えられる接触圧力は、一定であっても、変わってもよい。好ましくは、接触圧力は、ステップ(c)の間に増加させられる。接触圧力は、徐々に、又は段階的に増加させられ得る。

20

【0051】

高い接触圧力(すなわち、単位面積当たりの高い圧縮力)を加えるために、緻密化ツールと金属コーティングの間の接触面積は、金属コーティングの全面積に比べた場合、比較的小さいことが、好ましいことであり得る。

【0052】

金属コーティングと緻密化ツールの間の相対運動は、回転(例えば、担体チューブの、そのチューブ軸の回りの回転)によって、及び/又は、長手方向における相対運動(例えば、担体チューブの軸に沿った運動)によって、達成できる。

30

【0053】

好ましくは、金属コーティングと緻密化ツールの間の相対運動は、金属コーティング上における緻密化ツールの経路がスパイラルであるようなものである。金属コーティング上における緻密化ツールのこのようなスパイラル経路を実現できる様々な方法がある。単なる例として、担体チューブが、そのチューブ軸の回りに回転し、さらに、そのチューブ軸に沿って(すなわち、長手方向に)動かされてもよく、その間、緻密化ツール(例えば、圧延又は鍛造ツール)は、金属コーティングに圧力を加える(連続的に又は一時的に)。しかし、緻密化ツールが、長手方向に動かされ、一方、担体チューブは、そのチューブ軸の回りに回転しているだけであることもまた可能である。担体チューブの長さにおけるスパイラル経路が終了した後、そのチューブ軸に沿った担体チューブの動きが、方向を変えられ、こうして、さらなるスパイラル経路を、但し逆の方向に、開始できる。金属コーティング上における緻密化ツールのスパイラル経路は、少なくとも1回、繰り返され得る。金属コーティング上における緻密化ツールの、引き続いての2つのスパイラル経路は、同じ配向(を有し得る(例えば、どちらも左回り又は右回りスパイラル経路である)、又は、反対の配向(例えば、左回りスパイラル経路と、それに続く右回りスパイラル経路、又はこの逆)を有し得る。

40

【0054】

相対運動のせいで、緻密化ツールは、ステップ(c)の間に、ある特定の時点での金属コーティングと緻密化ツールの間の接触面積が、金属コーティングの全面積に比べて、たとえ比較的小さいとしても、金属コーティングの大部分に接触し、緻密化する。これは、例

50

えば、緻密化ツール(例えば、円錐形様ピルガーロールであり得るロール)の形状によって、影響され得る。

【0055】

その軸の回りに回転するか、及び/又は、その軸に沿って長手方向に動くために、担体チューブは、回転及び/又は長手方向における運動を起こすための駆動ユニットを好ましくは含むデバイスに、好ましくは取り付けられる(例えば、一方の末端で、又は両末端で)。

【0056】

担体チューブが長手方向にどれだけ速く動かされるか、又は、移動ツールの長手方向変位がどれだけ離して選択されたかに応じて、担体チューブ表面上において緻密化ツールによって辿られる隣接する経路トレースは、重なることも、重ならないこともある。チューブの表面上のパターンは、スパイラル又は螺旋状であり得る。緻密化ステップの効率を向上させるために、隣接するピッチが重なっているような速度で、担体チューブが長手方向に動かされることが、好ましいことであり得る。重なりは、1つのトレースの幅の、例えば、1から90%、より好ましくは2から60%、又は3から30%、又は5から20%であり得る。

【0057】

さらに詳細に下で論じられるように、接触圧力は、金属コーティングに、好ましくは、圧延(例えば、傾斜圧延、ピルガーステップ圧延、クロス圧延、縦圧延)、鍛造、スウェーijing(例えば、ロータリスウェーijing)、又はこれらの方法の少なくとも2つの組合せによって加えられる。

【0058】

緻密化ツールは、ステップ(c)の間、金属コーティングに、ずっと接触していることができる。代わりに、緻密化ツールは、ステップ(c)の間、金属コーティングに、一時的にのみ(例えば、予め決められた時間間隔で)接触することは可能である。

【0059】

ステップ(c)が行われる温度は、広い範囲に渡って変わり得る。ステップ(c)は、通常、10℃から($T_{solidus}$ -50℃)の温度で行われ、ここで、 $T_{solidus}$ は、金属又は合金の固相線温度である。ステップ(c)のプロセス温度は、例えば、10℃から300℃、又は20℃から200℃であり得る。

【0060】

ステップ(c)のプロセス温度は、少なくとも一時的に、金属の再結晶温度を超え得る(「熱間加工」)。代わりに、ステップ(c)のプロセス温度は、一貫して、金属の再結晶温度未満である(「冷間加工」)こともまた可能である。

【0061】

好ましくは、担体チューブの内径は、ステップ(c)の間、実質的に一定のままである。「実質的に一定」は、担体チューブの内径が、ステップ(c)の間、一定のままであるか、又は、5%未満、より好ましくは2%未満だけ変わることを意味する。好ましくは、担体チューブは、ステップ(c)の間、担体チューブの直径を実質的に一定に保つように、堅い材料でできている。担体チューブに適する材料は、すでに上で挙げられた。原理的に、ステップ(c)の間、担体チューブの直径の実質的な如何なる変化も避けるために、棒が、担体チューブの中空の内側部分に挿入されることもまた可能である。好ましくは、担体チューブの中空の内側部分には、担体チューブの内側表面に接触圧力を加え得る、配置された圧延又は鍛造ツールのような緻密化ツールは存在しない。

【0062】

金属コーティングに圧縮力を加えるのに適する緻密化ツールは、広く当業者に知られている。例示的緻密化ツールは、圧延ツール及び鍛造ツールである。

【0063】

好ましい緻密化ツールは、1つ以上のロール、1つ以上のハンマー、1つ以上のダイス、又はこれらの組合せである。

【0064】

したがって、好ましい実施形態において、ステップ(c)は、圧延、鍛造、スウェーディング、又はこれらの方法の少なくとも2つの組合せを含む。好ましくは、前記少なくとも1つの緻密化ツールは、圧延ツール、鍛造ツール、又はスウェーディングツールであり、前記少なくとも1つの緻密化ツールと金属コーティングは、圧延、鍛造もしくはスウェーディング又はこれらの方法の少なくとも2つの組合せによって、互いに対して動かされる。

【0065】

金属を圧延するために使用できるロールは、当業者に広く知られている。このロールは、少なくとも部分的に、円柱、円錐、切頭円錐、二重円錐、又は二重切頭円錐の形状、又はこれらの形状の少なくとも2つの任意の組合せであり得る。ロールは、例えば、傾斜ロール又はピルガーロールであり得る、しかし、他のロール形状もまた使用され得る。

10

【0066】

緻密化ツールとして1つ以上のロールを使用する場合、圧延は、当業者に広く知られたように行うことができる。圧延は、例えば、傾斜圧延、ピルガー圧延(ピルガーステップ圧延としてもまた知られる)、クロス圧延、縦圧延、又はこれらの圧延方法の少なくとも2つの組合せであり得る。

【0067】

1つ以上のロールを使用する場合、接触圧力は、ロールを金属コーティングに押しつけ、担体チューブをそのチューブ軸の回りに回転させることによって加えることができる。担体チューブの回転のせいで、1つ以上のロールもまた回転し、金属コーティングと各ロールの間に相対運動(回転による)が存在する。さらに、例えば、回転しているロールを固定位置に保ちながら、回転している担体チューブを、そのチューブ軸に沿って動かすことによって、金属コーティングとロールの間に長手方向においてもまた相対運動が存在することが好ましいことであり得る。担体チューブが、そのチューブ軸の回りに回転し、さらに、そのチューブ軸に沿って長手方向に動く時、金属コーティング上におけるロールの経路は、スパイラルである。金属コーティング上におけるロールのスパイラル経路は、少なくとも1回、繰り返され得る。金属コーティング上のロールの引き続いての2つのスパイラル経路は、同じ配向を有し得る(例えば、どちらも左回り又は右回りスパイラル経路である)、又は、反対の配向(例えば、左回りスパイラル経路と、それに続く右回りスパイラル経路、又はこの逆)を有し得る。

20

【0068】

好ましくは、ロールと金属コーティングの間の接触圧力は、金属コーティングの塑性変形を起こすように、金属コーティングの降伏点を超える。

30

【0069】

好ましくは、ロールの円柱軸の配向は、チューブ軸に実質的に平行である。「実質的に平行」は、平行であるか、又は、 $\pm 10^\circ$ 未満、より好ましくは $\pm 2^\circ$ 未満の平行配向からのいずれかのいずれかを意味する。

【0070】

本発明の方法において、ロールの円柱軸が、例えば 5° から 25° の傾斜角によって、チューブ軸に対して傾いていることもまた可能である。

【0071】

通常、ロールの軸の長さは、担体チューブの長さより短い。ロール軸の長さと担体チューブ軸の長さの比は、例えば、0.9未満、より好ましくは0.5未満、又は0.05未満、又はさらには0.005未満であり得る。

40

【0072】

原理的に、金属コーティング上を行く1つのロールを使用すれば十分である(例えば、スパイラル又は螺旋状経路において)。好ましくは、少なくとも2つのロールが使用される。2つ以上のロールが使用される場合、これらのロールの互いに対する位置は決定的に重要ではない。単なる例として、一对のロールが、互いに対して担体チューブの反対側に置かれ得る。代わりに、一对のロールは、互いに対して、図1に示されるように置かれてもよい。

50

【0073】

担体チューブ1上に設けられた金属コーティング2に押しつけられる2つのロール3a及び3bの例示的配置が図1に示される。担体チューブ1は、そのチューブ軸の回りに時計回りに回転し、こうして、ロール3a及び3bの反時計回りの回転を起こさせる。ロール3a及び3bの軸の長さは、担体チューブ1の長さより短い。金属コーティング2表面全体が緻密化処理されることを保証するために、担体チューブ1は、そのチューブ軸の回りに回転させられるだけでなく、さらに、そのチューブ軸に沿って(すなわち、長手方向に)も動かされる。したがって、金属コーティング2上におけるロール3a及び3bの各々の経路は、スパイラル経路である。

【0074】

10

金属コーティングに接触圧力を加えるために1つ以上の鍛造ツールを使用する場合、好ましくは担体チューブをそのチューブ軸の回りに回転させ、及び/又は担体チューブをそのチューブ軸に沿って長手方向に動かしながら、これらの鍛造ツールは、予め決められた時間間隔で(例えば、鍛造ツールを上下に、又は前後に動かすことによって)金属壁面に接触している。鍛造ツールが金属コーティングを打つ時、好ましくは金属コーティングの降伏点を超える、接触圧力が金属コーティングに加えられる。

【0075】

金属コーティングに接触圧力を加えるためにスウェージングを使用する場合、それは、例えばロータリスウェージングであり得る。当業者に知られているように、少なくとも2つのダイス(例えば、2、3、4又は6つのダイスの組)が、高頻度の、同時に行われる小さい半径方向運動(振動)を行う。ダイスの打撃により、金属コーティングは緻密化される。ダイスの動きは、カムによって生成できる。その運動学は、例えば、遊星歯車のものと同じである。これは、完全にアクセス可能であり、このことが、何らかの保守の仕事を行うことを容易にしている。

20

【0076】

好ましくは、ステップ(c)は、冷間等方圧加圧法(CIP)又は熱間等方圧加圧法(HIP)のような等方圧加圧法を含まない。

【0077】

好ましくは、ステップ(c)は、金属コーティングの相対密度を、少なくとも90%、より好ましくは少なくとも95%まで上げるのに十分な時間、行われる。

30

【0078】

原則として、ステップ(c)は、ステップ(b)を終了した後を開始され得る。

【0079】

代わりに、ステップ(c)は、例えば、担体チューブの第1の部分に金属コーティングを設け、その後、第1の部分の金属コーティングに接触圧力を加え、その間に、同時に、担体チューブの第2の部分に金属コーティングを設けることによって、ステップ(b)がまだ行われている間に開始されてもよい。ステップ(c)及びステップ(b)が時間的に重なっている場合、緻密化処理は、固化したばかりで、まだ室温より高い金属コーティングに行うことができ、その結果、金属コーティングの密度を上げる(多孔度を下げる)ために、通常、より低い接触圧力を必要とする。

40

【0080】

ステップ(c)の緻密化処理の後で得られる金属コーティングの厚さは、広い範囲に渡って変わり得る。金属コーティングは、例えば、1mmから25mmの厚さを有し得る。

【0081】

ステップ(c)の後、1つ以上の後処理ステップ、例えば、表面平滑化処理(例えば、旋削によって)が行われ得る。

【0082】

代わりに、ステップ(c)の後、ステップ(b)が繰り返されてもよく、その後、さらなるステップ(c)が繰り返される。ステップ(b)を繰り返す場合、コーティングを製作するために使用される金属は、前に使用されたものと同じであっても、異なってもよい。

50

【0083】

好ましくは、本発明の方法は、冷間等方圧加圧法(CIP)又は熱間等方圧加圧法(HIP)のような等方圧加圧ステップを含まない。

【0084】

さらなる態様によれば、本発明は、担体チューブ及び担体チューブ上の少なくとも1種の金属コーティングを含み、本発明の方法によって得ることができるチューブ状物品を提供する。

【0085】

好ましくは、チューブ状物品は、少なくとも500mm、より好ましくは少なくとも1000mmの長さを有する。チューブ状物品は、4000mmまでの最大長さを有することができる。

10

【0086】

好ましくは、担体チューブは、少なくとも500mm、より好ましくは少なくとも1000mmの長さに渡り、連続的且つ無セグメントの金属コーティングを設ける。

【0087】

好ましくは、金属コーティングは、緻密化後に、少なくとも90%、より好ましくは少なくとも95%、より一層好ましくは少なくとも97%の相対密度を有する。

【0088】

好ましくは、金属コーティングは、連続的であり、すなわち、無セグメントで、隣接する2つのコーティングセグメントを隔てる周方向の隙間がない。

【0089】

20

担体チューブ及び金属コーティングの好ましい特性に関しては、上で記載された本発明の方法の説明が参照される。

【0090】

好ましくは、金属コーティングは、500 μm 以下、より好ましくは10 μm から500 μm の平均結晶粒径を有する。

【0091】

好ましくは、金属コーティングは、10%未満、より好ましくは6%未満の多孔度を有する。

【0092】

好ましくは、金属コーティングは、50 μm 未満の平均細孔直径を有する。

30

【0093】

好ましくは、金属コーティングは、少なくとも50 μm の直径を有する細孔を含まない。別の言い方をすると、金属コーティングに細孔が存在する場合、それらは、専ら、50 μm 未満の細孔直径だけを有する。

【0094】

好ましくは、金属コーティングは、1 cm^3 あたり2つ以上の細孔を含む。

【0095】

好ましくは、金属コーティングは、1.5から3.0 μm の粗さRa、及び7から14 μm のRzを有する。チューブ状物品が2つ以上の金属コーティングを設ける場合、これらのRa及びRz値は、好ましくは最も外側の金属コーティングのものである。

40

【0096】

好ましくは、金属コーティングの最も強い4つのX線回折ピークの相対強度は、同じ金属のランダム配向した標準物質の対応するX線回折ピークの相対強度と、20%未満だけ、より好ましくは15%未満だけずれる。

【0097】

ランダム配向したインジウム、スズ、亜鉛又は鉛のような特定の標準物質の相対ピーク強度は、一般にアクセス可能な粉末回折ファイルデータベースから得ることができる。

【0098】

金属(又は任意の他の材料)の集合組織/好ましい結晶配向は、そのX線回折ピークの相対強度を、ランダム配向した同じ金属の標準試料の対応する相対強度と比較することによ

50

て解析できることが、当業者に広く知られている。

【0099】

X線回折ピークの相対強度は、集合組織の僅かな変化に非常に敏感である。通常、金属が圧延又は鍛造のような金属成形処理を受けた場合、結晶粒は、ランダムに配向しておらず、他の配向より有利である特定の結晶配向を有する。これは、ランダム配向を有する同じ金属の標準試料に比べた場合、X線回折ピークの相対強度の顕著な変化によって反映されるであろう。

【0100】

均一なスパッタリング特性の点で、スパッタリング金属は、他の配向を凌ぐ支配的な特定の配向を有さないで、むしろ、ランダム配向にできるだけ近いことが好ましいことである。

10

【0101】

本発明の方法のステップ(c)において、ロール又は鍛造ツールのような緻密化ツールによって、接触圧力が金属コーティングに加えられる。しかし、非常に驚くべきことに、ステップ(c)において製作される、緻密化された金属コーティングは、X線回折データによって実証されるように、依然として、ランダムさの高い結晶粒構造を有する。

【0102】

好ましくは、金属コーティングは、酸化物層によって不動態化された結晶粒を含む。酸化物層は、結晶粒表面に存在する。

【0103】

20

好ましくは、金属コーティングは、金属コーティングの全量に対して、10から500ppm、より好ましくは30から300ppmの酸素含有量を有する。

【0104】

好ましくは、チューブ状物品は、担体チューブと金属コーティングの間に接合層を含む。接合層の好ましい特性に関しては、上で記載された本発明の方法の説明が参照される。

【0105】

好ましくは、チューブ状物品は、スパッタリングターゲットである。

【0106】

さらなる態様によれば、本発明は、光起電力吸収体膜の製造のための、上で記載されたチューブ状物品の使用に関する。

30

【0107】

さらなる態様によれば、本発明は、反応性スパッタリングによる酸化物膜(例えば、ガラス基板上の)の製造のための、上で記載されたチューブ状物品の使用に関する。

【実施例】

【0108】

I. 測定方法

特に断らなければ、本発明のパラメータは、以下の測定方法によって決定された。

【0109】

細孔直径

細孔直径は、次のように準備された検鏡用薄片で決定された:試料は、ポリマーマトリックスに真空-包埋され、研削紙の細かさを増しながら研磨し、最後に4000 SiC紙により研磨された。直線交差(line intercept)法(DIN EN ISO 643)により測定し、平均細孔直径が、次の式

40

$$M=(L \times p)/(N \times m)$$

[式中、

Lは測定線の長さであり、

pは測定線の数であり、

Nは交差細孔の数であり、

mは倍率である]

に従って決定された。

50

【0110】

単位体積当たりの細孔数

は、画像に基づく解析によって決定される。検鏡用薄片が採取され、各検鏡用薄片上の細孔数が求められる。2Dから3Dへは、材料の深さ方向に約50～100 μmずつ段階的に研削しながら、30個の検鏡用薄片の平均値をとることによって決定される。

【0111】

相対密度

相対密度(%)=(幾何学的密度/理論密度)×100

幾何学的密度=質量/体積(幾何学的)

試料の質量は秤量によって決定される。試料の寸法は、ノギス(精度:0.2mm)により測定され、体積は、測定された寸法から計算される。3つの測定の平均値が、幾何学的密度として採用される。

10

【0112】

理論密度の値は、標準的参考書の表から得られる。

【0113】

多孔度

多孔度(%)=100-[(幾何学的密度/理論密度)×100]=100-相対密度(%)

【0114】

平均結晶粒径

結晶粒径は、次のように準備された検鏡用薄片で決定された:試料は、ポリマーマトリックスに真空-包埋され、研削紙の細かさを増しながら研磨し、最後に4000 SiC紙により研磨された。直線交差法(DIN EN ISO 643)により測定。平均結晶粒径は、次の式

20

$$M=(L \times p)/(N \times m)$$

[式中、

Lは測定線の長さであり、

pは測定線の数であり、

Nは交差結晶粒の数であり、

mは倍率である]

に従って決定された。

【0115】

表面粗さ

表面粗さは、ZYGOの光学式表面形状測定装置New View 7300により測定された。測定は、白色光干渉法に基づいており、3D表面で、非接触で行われる。測定及び評価のソフトウェアMx(商標)が使用され、測定値の±20%の統計誤差を有する。3つの異なる位置での測定(1つの位置あたり1回の測定)の算術平均が、表面粗さとされる。

30

【0116】

酸素含有量

酸素含有量は、LecoによるTC 436装置を用い、キャリアガス高温抽出によって決定された。酸素含有量は、酸素をCO₂に変換し、CO₂をIR測定セルに捕捉することによって間接的に求められた。この方法は、ASTM E1019-03規格に基づいている。装置は、既知量のCO₂を用いて校正された。校正は、試料に予想される酸素含有量にほぼ等しい既知の酸素含有量を有する認証鋼標準の酸素含有量を測定することによってチェックされた。試料は、100～150mgの材料を、スズカプセルの中に秤量することによって準備された。プローブは、スズカプセルと一緒に、2000℃で、グラファイトのルツボに入れられ、このルツボは、2500℃で約30秒間脱ガスされていた。試料の酸素は、グラファイトのルツボの炭素と反応して、一酸化炭素(CO)を生成する。次いで、一酸化炭素は、酸化銅カラム内でCO₂に酸化された。カラムは600℃の温度に保たれた。次いで、この様にして生成したCO₂が、赤外セルを用いて検出され、酸素含有量が求められた。試料が測定される前に、同じ条件下に、基準値が、充填されていないスズカプセルで決定された。この基準値は、試料で求められた値(金属試料+スズカプセル)から、自動的に差し引かれた。

40

50

【0117】

X線回折

X線回折測定は、ブラッグ-ブレンターノ構成を使用する、Stoeによる複円測角器Stadi Pで行われた。CuK α 1放射により測定、10°から105°の2 θ 範囲、ステップ幅:0.03°2 θ 。

【0118】

測定は、金属コーティングからカッターによって切り離された10mm×10mm×8mmの試料で行われた。

【0119】

測定されたディフラクトグラムにおいて、X線回折ピークの相対強度が、次のように求められた:

hkl面の標準値の強度に対する前記ピークの強度(ピークの高さと見なされる)の比に、100を乗じる。

【0120】

測定されたディフラクトグラムにおける4つの最も強い回折ピークの各々に対して、相対強度が、ランダム配向した標準の対応する回折ピークの相対強度と比較された。

【0121】

上ですでに述べられたように、X線回折データは、一般にアクセス可能な粉末回折ファイルデータベースから得ることができる。

【0122】

II.チューブ状スパッタリングターゲットの製作
[実施例1]

インジウムコーティングを含むチューブ状スパッタリングターゲットの製作

担体チューブ上にインジウムコーティングを設ける

高純度インジウム(99.999%)が、ルツボで溶融された(電気加熱)。粗い接着促進層のNiTiを備える担体チューブ(ステンレス鋼、外径:133mm、長さ:3800mm)が、回転デバイスに装着された。溶融されたインジウム金属、すなわち、液体金属相が、フィードラインによって噴霧器ノズルに供給され、そこで、それは、ガス作用によって溶射された。液滴が、回転している担体チューブに衝突し、固化し、溶射ノズルに対する担体チューブの相対運動が、厚い(9mm)金属インジウム層、すなわち金属コーティングを生じて、時間と共に担体チューブ上に複数の層の形で堆積された。無セグメント(すなわち、円周方向に間隙がない)金属コーティングが得られた。金属コーティングの密度は、理論密度の約80%であった。金属コーティングは、約20%の多孔度を有していた。

【0123】

緻密化ツールにより接触圧力を加えることによって金属コーティングを緻密化する

図1に示されるように、2つのロールが、回転している担体チューブに押しつけられた。ロールは、緻密化ツールとしての役割を果たしていた。各ロールは、80mmの直径、及び50mmの長さを有していた。緻密化ステップの開始時に、約0.7MPaの接触圧力が、各ロールによって金属コーティングに加えられた。この接触圧力は、インジウムコーティングの降伏点を超過しており、その結果、インジウムコーティングを塑性変形させるのに十分であった。塑性変形のせいで、金属コーティングの厚さは、ステップ(c)の間に減少した。その結果として、金属コーティングの多孔度が低下し、同時に金属コーティングの密度はステップ(c)の間に増加した。金属コーティングが、その密度を増している間に、依然として塑性変形されることを保証するために、ロールによって加えられる接触圧力は、ステップ(c)の間に、0.7MPaから1.5MPaの最大値まで増加させられた。

【0124】

そのチューブ軸の周りの回転に加えて、担体チューブは、また、そのチューブ軸に沿っても動かされた。回転とチューブ軸に沿う動きの両方が、ロールと金属コーティングの間の全体的な相対運動に寄与した。したがって、金属コーティング上における各ロールの経路は、スパイラル経路であった。回転している担体チューブは、そのチューブ軸に沿って

、5回、行き来させられた。したがって、金属コーティング上における緻密化ツールのスパイラル経路の数回の繰返しがあり、4%の多孔度を有する、緻密化された金属コーティングが得られた。金属コーティングの密度は、その理論密度の80%から96%に増加した。緻密化された金属コーティングは、50 μm を超える直径を有する細孔を含まなかった。その金属コーティングの顕微鏡写真(拡大係数:200)が、図2に示されている。

【0125】

緻密化された金属コーティングは、X線回折測定が行われた。そのX線ディフラクトグラムが、図3に示されている。4つの最も強い回折ピークの相対強度が、下で表1に示される。結晶粒がランダム配向した標準インジウム試料の同じX線ピークの相対強度も、表1に列挙されている。

【0126】

【表1】

表 1:回折ピークの相対強度

		実施例1の インジウムコーティング	ランダム配向の 標準インジウム	
ピーク	2 θ 値	相対強度	相対強度	標準物質の 相対強度からのずれ
101	32.97	100.0	100.0	0%
110	39.17	36.0	37.2	3.3%
112	54.48	24.0	21.5	10.4%
211	67.03	23.0	20.1	12.6%

【0127】

すでに上で述べられたように、X線回折ピークの相対強度は、集合組織の僅かな変化に非常に敏感である。通常、金属が、圧延又は鍛造のような金属成形処理を受けた場合、結晶粒格子面は、ランダムに分布しておらず、他の配向より有利である特定の配向を有する。これは、ランダム配向を有する同じ金属の標準試料に比した場合、X線回折ピークの相対強度の顕著な変化に反映されるであろう。本発明の方法のステップ(c)では、接触圧力が、ロールによって金属コーティングに加えられる。しかし、非常に驚くべきことに、ステップ(c)において製作される、緻密化された金属コーティングは、X線回折データによって実証されるように、依然として、ランダムさの高い結晶粒構造を有する。

【0128】

[実施例2]

スズコーティングを含むチューブ状スパッタリングターゲットの製作

a) 溶融物溶射法によって担体チューブ上にスズコーティングを設ける

高純度スズ(純度99.9%)が、ルツボで溶融された。実施例1に記載された手順に従って、スズコーティングが、溶射法によって担体チューブ上に設けられた。無セグメント(すなわち、円周方向に間隙がない)スズコーティングが得られた。金属コーティングの密度は、理論密度の約75%であった。金属コーティングは、約25%の多孔度を有していた。

【0129】

b) ワイヤーク溶射法によって担体チューブ上にスズコーティングを設ける

ワイヤーク溶射法が、100 μm のAlTi接合コートでコーティングされたSSTチューブに、Snを用いて行われた。99.8%の純度のSnワイヤが、Smart Arc Oerlikon Metcoによって、15kg/h;300アンペアで、溶射された。Sn層の厚さが10mmに達した後、前記Sn層の密度は、理論密度の約85%であった。したがって、Sn層は約15%の多孔度を有していた。

【0130】

緻密化ツールにより接触圧力を加えることによって金属コーティングを緻密化する

実施例1に記載された手順に従って、溶射法によるスズコーティングは、圧延により緻密化処理された。

【0131】

緻密化ステップの開始時に、約3.8MPaの接触圧力が、各ロールによって金属コーティングに加えられた。金属コーティングが、その密度を増している間に、依然として塑性変形されることを保証するために、ロールによって加えられる接触圧力は、ステップ(c)の間に、8MPaの最大値まで増加させられた。

【0132】

金属コーティング上における緻密化ツールの10回のスパイラル経路繰返しの後、2aで5%、及び2bで6%の多孔度を有する緻密化された金属コーティングが得られた。金属コーティングの密度は、2aの場合、その理論密度の95%であり、2bの場合94%であった。緻密化された金属コーティングは、どちらの場合も、50 μm を超える直径を有する細孔を含んでいなかった。

10

【0133】

[実施例3]

鉛(Pb)コーティングを含むチューブ状スパッタリングターゲットの製作

担体チューブ上に鉛コーティングを設ける

高純度のPbがルツボで溶融された。実施例1に記載された手順に従って、鉛コーティングが、溶射法によって担体チューブ上に設けられた。無セグメント(すなわち、円周方向に継ぎ目がない)スズコーティングが得られた。金属コーティングの密度は、理論密度の約75%であった。金属コーティングは、約25%の多孔度を有していた。

20

【0134】

緻密化ツールにより接触圧力を加えることによって金属コーティングを緻密化する

実施例1に記載された手順に従って、溶射法による鉛コーティングは、圧延により緻密化処理された。

【0135】

緻密化ステップの開始時に、約4MPaの接触圧力が、各ロールによって金属コーティングに加えられた。金属コーティングが、その密度を増している間に、依然として塑性変形されることを保証するために、ロールによって加えられる接触圧力は、ステップ(c)の間に、8MPaの最大値まで増加させられた。

【0136】

金属コーティング上における緻密化ツールの10回のスパイラル経路繰返しの後、5%の多孔度を有する緻密化された金属コーティングが得られた。金属コーティングの密度は、その理論密度の95%であった。緻密化された金属コーティングは、50 μm を超える直径を有する細孔を含んでいなかった。

30

【0137】

[実施例4]

インジウム-スズコーティングを含むチューブ状スパッタリングターゲットの製作

担体チューブ上にインジウム-スズコーティングを設ける

インジウム-スズ合金(90wt%のIn、10wt%のSn)がルツボで溶融された。実施例1に記載された手順に従って、インジウム-スズコーティングが、溶射法によって担体チューブ上に設けられた。無セグメント(すなわち、円周方向に継ぎ目がない)インジウム-スズコーティングが得られた。金属コーティングの密度は、理論密度の約80%であった。金属コーティングは、約20%の多孔度を有していた。

40

【0138】

緻密化ツールにより接触圧力を加えることによって金属コーティングを緻密化する

実施例1に記載された手順に従って、溶射法によるインジウム-スズコーティングは、圧延により緻密化処理された。

【0139】

緻密化ステップの開始時に、約3.5MPaの接触圧力が、各ロールによって金属コーティングに加えられた。金属コーティングが、その密度を増している間に、依然として塑性変形されることを保証するために、ロールによって加えられる接触圧力は、ステップ(c)の間

50

に、8MPaの最大値まで増加させられた。

【0140】

金属コーティング上における緻密化ツールの10回のスパイラル経路繰返しの後、5%の多孔度を有する緻密化された金属コーティングが得られた。金属コーティングの密度は、その理論密度の95%であった。緻密化された金属コーティングは、50 μ mを超える直径を有する細孔を含んでいなかった。

【0141】

[比較例1]

緻密化ツールにより処理されていない、インジウムコーティングを含むチューブ状スパッタリングターゲットの製作

10

高純度インジウム(99.999%)がルツボで溶融された。粗い接着促進層を備える担体チューブが、回転デバイスに装着された。溶融されたインジウム金属、すなわち、液体金属相が、フィードラインによって噴霧器ノズルに供給され、そこで、それは、ガスの作用によって溶射された。液滴が、回転している担体チューブに衝突し、固化し、溶射ノズルに対する担体チューブの相対運動が、金属インジウム層、すなわち金属コーティングを生じて、時間と共に担体チューブ上に複数の層の形で堆積された。無セグメント(すなわち、円周方向に間隙がない)金属コーティングが得られた。金属コーティングの密度は、理論密度の約80%であった。金属コーティングは、約20%の多孔度を有していた。

【0142】

[比較例2]

20

等方圧加圧法によって緻密化処理された、インジウムコーティングを含むチューブ状スパッタリングターゲットの製作

担体チューブ上にインジウムコーティングを設ける

高純度インジウム(99.999%)がルツボで溶融された。粗い接着促進層を備える担体チューブが、回転デバイスに装着された。溶融されたインジウム金属、すなわち、液体金属相が、フィードラインによって噴霧器ノズルに供給され、そこで、それは、ガスの作用によって溶射された。液滴が、回転している担体チューブに衝突し、固化し、溶射ノズルに対する担体チューブの相対運動が、厚い金属インジウム層、すなわち金属コーティングを生じて、時間と共に担体チューブ上に複数の層の形で堆積された。無セグメント(すなわち、円周方向に間隙がない)金属コーティングが得られた。金属コーティングの密度は、理論密度の約80%であった。金属コーティングは、約20%の多孔度を有していた。

30

【0143】

冷間等方圧加圧法(CIP)により接触圧力を加えることによって金属コーティングを緻密化する

インジウムがコーティングされた担体チューブが、シリコン製のCIPモールド内に、水密状態で入れられた。加圧は、水中で、500barで行われた。

【0144】

金属コーティングの密度は、理論密度の約96%であった。金属コーティングは、約4%の多孔度を有していた。しかし、オーバー-ツイスティング(over-twisting)によって除去されなければならない、いわゆる「象の足(elephant foot)」が形成されたので、望ましくない材料ロスが生じた。

40

【0145】

ロールを使用することによる緻密化処理(本発明の実施例)に比した場合、かなり長いプロセス時間及び大きなエネルギーの投入が、溶射法によるインジウムコーティングの多孔度を、約4%の最終多孔度値に低下させるために、必要であった。

【0146】

III. 実施例1及び比較例1～2のスパッタリングターゲットを使用するスパッタリング試験

実施例1及び比較例1～2のスパッタリングターゲットを使用し、インジウム層が、ガラス基板上にスパッタリングにより形成された。

50

【0147】

これらのスパッタリングターゲットの各々に対して、スパッタリングプロセス中に到達できる最大のパワー投入量が決定された。さらに、スパッタリングによるインジウム膜の品質(均一性に関して)が、定性的に評価された。

【0148】

スパッタリングプロセス中に到達できる最大パワー投入量は、次のようにして決定された：10kW/mから始めて、500mmの長さを有するスパッタリングターゲットへのパワー投入量が、1段階あたり0.25kWで段階的に増加させられた。各段階で、パワー投入量レベルは、1時間一定に保たれた。パワー投入量の許容限界を超えた場合、スパッタリング材料(すなわち、インジウムコーティング)は、溶融し始め、アーク発生回数が、突然、数桁増加する。許容限界を超える直前にスパッタリングターゲットに加えられているパワー投入量が、スパッタリングプロセス中に到達できる最大パワー投入量を表す。

【0149】

スパッタリング試験の結果が、表1に要約されている。

【0150】

【表2】

表 1:金属コーティング(すなわち、スパッタリング材料)の特性及びスパッタリング試験の結果

	実施例 1 の スパッタリング ターゲット	比較例 1 の スパッタリング ターゲット	比較例 2 の スパッタリング ターゲット
多孔度	4%	20%	4%
相対密度	96%	80%	96%
少なくとも 50 μ m の直径を 有する細孔	なし	あり	なし
スパッタリングターゲットの 製作に要する時間	短い	短い	非常に長い
緻密化処理に要する エネルギー投入量	小さい	小さい	非常に大きい
スパッタリング中の 許容限界パワー	22 kW/m	15 kW/m	22 kW/m
アーク発生(10kW/m で)	少ない	多い	少ない
スパッタリングによる インジウム層の均一性	高い	低い	高い

【0151】

実施例によって実証されたように、本発明の方法は、スケールの大きいスパッタリング用途に十分な長さの無セグメントスパッタリングターゲットを、短いプロセス時間及び小さいエネルギー投入量で提供する。さらに、本発明の方法により得られるスパッタリングターゲットは、大きなパワー投入量で、少ないアーク発生で使用でき、非常に均一な、スパッタ製品を提供する。

いくつかの実施形態を以下に示す。

項 1

チューブ状物品を製作するための方法であって、

(a)担体チューブを用意するステップと、

(b)担体チューブ上に液体金属相を適用し、液体金属相を固化させることによって、担体チューブ上に金属コーティングを設けるステップと、

(c)少なくとも1つの緻密化ツールによって金属コーティングに接触圧力を加え、緻密化ツールと金属コーティングを互いに対して動かすステップと、を含む、方法。

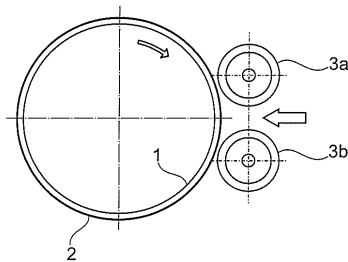
項 2	担体チューブが合金鋼製であって、好ましくは非磁性であり、及び/又は担体チューブが少なくとも500mmの長さを有する、項 1 に記載の方法。	
項 3	担体チューブが接合層を備え、及び/又は担体チューブの外側表面が表面粗化されている、項 1 又は 2 のいずれか一項に記載の方法。	
項 4	液体金属相が、溶射法、溶融物浸漬法、担体チューブ上に金属溶融物を注ぐこと、又は担体チューブ上に金属ワイヤもしくはストリップを固定し、担体チューブを回転させながら金属ワイヤ又はストリップを溶融させることによって、担体チューブ上に適用される、項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の方法。	10
項 5	金属が延性であり、及び/又は金属が室温で塑性変形可能な金属である、項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の方法。	
項 6	金属が、インジウム又はその合金、亜鉛又はその合金、スズ又はその合金、鉛又はその合金である、項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の方法。	
項 7	接触圧力が、金属コーティングの降伏点を超え、及び/又は、接触圧力が、ステップ(c)の間に増加する、項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の方法。	20
項 8	緻密化ツール及び金属コーティングが、回転によって、もしくは担体チューブ軸の長手方向に、又はこれらの組合せで、互いに対して動かされる、項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の方法。	
項 9	金属コーティング上における緻密化ツールの経路がスパイラルである、項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の方法。	
項 1 0	ステップ(c)が、圧延、鍛造及び/又はスウェージングを含む、項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の方法。	30
項 1 1	圧延が、傾斜圧延、ピルガーステップ圧延、クロス圧延、縦圧延、もしくはこれらの圧延方法の少なくとも2つの組合せであり、及び/又はスウェージングがロータリスウェージングである、項 1 0 に記載の方法。	
項 1 2	担体チューブの内径が、ステップ(c)の間、実質的に一定のままである、項 1 ～ 1 1 のいずれか一項に記載の方法。	
項 1 3	ステップ(b)を終了した後でステップ(c)が開始されるか、又はステップ(b)がまだ行われている間にステップ(c)が開始される、項 1 ～ 1 2 のいずれか一項に記載の方法。	40
項 1 4	チューブ状物品がチューブ状スパッタリングターゲットである、項 1 ～ 1 3 のいずれか一項に記載の方法。	
項 1 5	担体チューブ及び担体チューブ上の少なくとも1種の金属コーティングを含み、項 1 ～ 1 4 のいずれか一項に記載の方法によって得ることができるチューブ状物品。	
項 1 6	担体チューブ上の金属コーティングが、担体チューブの軸方向において、少なくとも500mm、より好ましくは少なくとも1000mmの長さに渡って、連続的且つ無セグメントであり、金属コーティングが、好ましくは、少なくとも90%の相対密度を有する、項 1 5 に記載	50

のチューブ状物品。

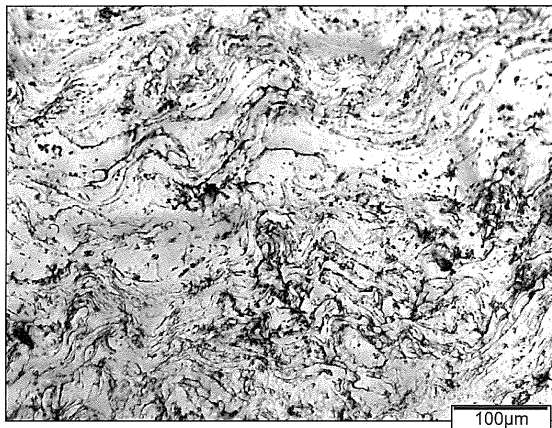
項 1 7

金属コーティングが、少なくとも50 μm の直径を有する細孔を有さず、及び/又は金属コーティングの最も強い4つのX線回折ピークの相対強度が、同じ金属のランダム配向した標準物質の対応するX線回折ピークの相対強度から、20%未満だけ、より好ましくは15%未満だけずれる、項 1 5 又は 1 6 のいずれか一項に記載のチューブ状物品。

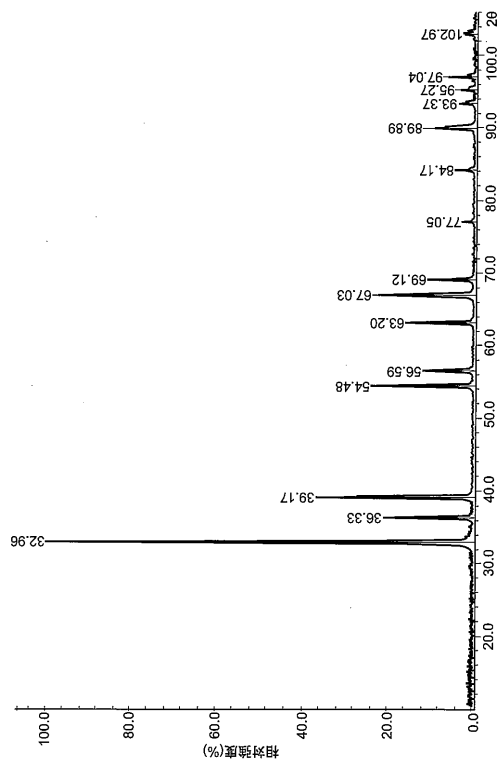
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 2 2 C	11/04 (2006.01)	C 2 2 C	28/00 B
C 2 2 C	11/00 (2006.01)	C 2 2 C	11/06
C 2 2 C	18/00 (2006.01)	C 2 2 C	11/04
C 2 2 C	18/02 (2006.01)	C 2 2 C	11/00
C 2 2 C	18/04 (2006.01)	C 2 2 C	18/00
C 2 2 C	13/00 (2006.01)	C 2 2 C	18/02
C 2 2 C	13/02 (2006.01)	C 2 2 C	18/04
C 2 2 C	11/08 (2006.01)	C 2 2 C	13/00
C 2 2 C	11/10 (2006.01)	C 2 2 C	13/02
C 2 2 F	1/00 (2006.01)	C 2 2 C	11/08
C 2 2 F	1/12 (2006.01)	C 2 2 C	11/10
C 2 2 F	1/16 (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 3 0 K
		C 2 2 F	1/00 6 8 3
		C 2 2 F	1/00 6 8 5 Z
		C 2 2 F	1/00 6 9 1 B
		C 2 2 F	1/12
		C 2 2 F	1/16 B
		C 2 2 F	1/16 Z

- (72)発明者 ハインデル, ヨーゼフ
 ドイツ連邦共和国 6 3 5 1 2 ハインブルク, フリードリヒシュトラッセ 4 0
- (72)発明者 シュテール, カール, クリストフ
 ドイツ連邦共和国 6 3 7 5 5 アルツェナウ, クレープスヴェーク 6 a

審査官 池ノ谷 秀行

- (56)参考文献 国際公開第2 0 1 5 / 0 0 4 9 5 8 (WO, A 1)
 特開平0 6 - 2 9 3 9 5 2 (JP, A)
 特開昭6 0 - 0 7 5 5 7 0 (JP, A)
 特開昭5 9 - 0 4 1 4 6 1 (JP, A)
 特開平0 5 - 2 2 2 5 1 1 (JP, A)
 国際公開第2 0 1 4 / 0 3 0 3 6 2 (WO, A 1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C 2 3 C 4 / 0 0 - 6 / 0 0
 C 2 3 C 1 4 / 0 0 - 1 4 / 5 8