

(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
2013年8月1日(01.08.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/111609 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) H01L 21/285 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/050002
- (22) 国際出願日: 2013年1月4日(04.01.2013)
- (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 2012-011235 2012年1月23日(23.01.2012) JP
- (71) 出願人: J X 日鉱日石金属株式会社 (JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008164 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 長田 健一(NAGATA Kenichi); 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 J X 日鉱日石金属株式会社 磯原工場内 Ibaraki (JP). 大月 富男(OTSUKI Tomio); 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 J X 日鉱日石金属株式会社 磯原工場内 Ibaraki (JP). 岡部 岳夫(OKABE Takeo); 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 J X 日鉱日石金属株式会社 磯原工場内 Ibaraki (JP). 牧野 修仁(MAKINO Nobuhito); 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 J X 日鉱日石金属株式会社 磯原工場内 Ibaraki (JP). 福嶋 篤志(FUKUSHIMA Atsushi); 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 J X 日鉱日石金属株式会社 磯原工場内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 小越 勇, 外(OGOSHI Isamu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門2丁目9番14号 発明会館5階 小越国際特許事務所 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, IS, JP, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシヤ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: HIGH-PURITY COPPER-MANGANESE ALLOY SPUTTERING TARGET

(54) 発明の名称: 高純度銅マンガン合金スパッタリングターゲット

(57) Abstract: A high-purity copper-manganese alloy sputtering target which contains 0.05 to 20wt% of Mn with the balance consisting of Cu and unavoidable impurities except additional elements, characterized by containing 0.001 to 0.06 wtppm of P and 0.005 to 5 wtppm of S and further containing Ca and Si with the total content of P, S, Ca and Si being 0.01 to 20 wtppm. Such incorporation of proper amounts of Mn, Ca, P, Si and S in copper improves the machinability necessary in a target-making step, facilitates target making (processing), improves the surface smoothness of a target, and minimizes the generation of particles in sputtering. Thus, provided is a high-purity copper-manganese alloy sputtering target which is particularly useful for improving the yield and reliability of highly miniaturized and integrated semiconductor products.

(57) 要約: Mn 0.05~20wt%を含有し、添加元素を除き、残部がCu及び不可避免の不純物である高純度銅マンガン合金スパッタリングターゲットであって、該ターゲットはP: 0.001~0.06wtppm及びS: 0.005~5wtppmを含有すると共に、さらにCaとSiを含有し、P、S、Ca、Siの合計量が0.01~20wtppmであることを特徴とする高純度銅マンガン合金スパッタリングターゲット。このように、銅に適切な量のMn元素とCa、P、Si、Sを含有させることにより、ターゲットを制作する段階で必要とされる切削性を改善して、ターゲットの製作(加工性)を容易にすると共に、ターゲット表面の平滑性を改善し、かつスパッタリング時のパーティクルの発生を抑制することができる。特に、微細化・高集積化が進む半導体製品の歩留まりや信頼性を向上するために有用な、高純度銅マンガン合金スパッタリングターゲットを提供する。



WO 2013/111609 A1

明 細 書

発明の名称：高純度銅マンガン合金スパッタリングターゲット

技術分野

[0001] 本発明は、ターゲット材の切削性に優れた高純度銅マンガン合金スパッタリングターゲットを提供するものであり、特に半導体用銅合金配線を形成するために有用な、好適な自己拡散抑制機能を備えた、活性な銅の拡散による配線周囲の汚染を効果的に防止することができる高純度銅マンガン合金スパッタリングターゲットに関する。

背景技術

[0002] 従来、半導体素子の配線材料としてA l合金（比抵抗： $3.0\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 程度）が使われてきたが、配線の微細化に伴い、より抵抗の低い銅配線（比抵抗： $2.0\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 程度）が実用化されてきた。銅配線の形成プロセスとしては、配線又は配線溝にT aやT aNなどの拡散バリア層を形成した後、銅をスパッタ成膜することが一般に行われる。銅は通常、純度4N（ガス成分抜き）程度の電気銅を粗金属として湿式や乾式の高純度化プロセスによって、5N～6Nの高純度のものを製造し、これをスパッタリングターゲットとして使用していた。

[0003] 上記の通り、半導体用配線として、銅は非常に有効であるが、銅自体が非常に活性な金属で拡散し易く、半導体S i基板又はその上の絶縁膜を通してS i基板又はその周囲を汚染するという問題が発生している。特に配線の微細化に伴い、従来のT aやT aNの拡散バリア層を形成するだけでは十分でなく、銅配線材そのものの改良も要求されている。そこで、これまで銅配線材としては、銅（C u）にマンガン（M n）を添加して、C u-M n合金中のM nが絶縁膜の酸素と反応して自己形成的にバリア層を形成する、自己拡散抑制機能を備えた銅合金が、提案されている。

[0004] C u-M n合金スパッタリングターゲットの例を、以下に挙げる。

特許文献1には、M nが0.1～20.0at. %、拡散係数がC uの自己

拡散係数より小さい不可避的不純物元素の濃度が0.05 at. %以下、残部がCuからなるスパッタリングターゲットが記載されている。

特許文献2には、添加元素としてBを0.1~1.0原子%、さらにMnおよび/またはNiを0.1~2.0原子%含み、残部Cuおよび不可避的不純物からなるスパッタリングターゲットが記載されている。

[0005] 特許文献3には、添加元素としてBを0.1~1.0原子%、Bと化合物を発現する元素(Mnを含む)を0.1~2.0原子%含み、残部Cu及び不可避的不純物からなるスパッタリングターゲットが記載されている。

特許文献4には、V、Nb、Fe、Co、Ni、Zn、Mgの内のグループから選ばれた1種以上の成分とSc、Al、Y、Crの内のグループから選ばれた1種以上の成分との合計が0.005~0.5質量%となるように含み、酸素:0.1~5ppmを含み、残部がCu及び不可避的不純物からなるスパッタリングターゲットが記載されている。

[0006] 特許文献5には、酸素:6越え~20モル%を含有し、さらにMo、Mn、Ca、Zn、Ni、Ti、Al、MgおよびFeのうちの1種または2種以上を合計で0.2~5モル%含有し、残部がCuおよび不可避的不純物からなるスパッタリングターゲットが記載されている。

特許文献6には、Mn、B、BiまたはGeの金属粉と、X(Cuを含む)、Yを含む合金粉または焼結金属とから形成され、平均粒径0.1~300μmの結晶粒を50%以上含み、含有ガス量が600ppm以下である焼結スパッタリングターゲット材が記載されている。

[0007] 特許文献7には、パーティクル発生抑制に関して、Mn:0.6~30質量%を含み、金属系不純物:40ppm以下、酸素:10ppm以下、窒素:5ppm以下、水素:5ppm以下、炭素:10ppm以下、残部がCuであるスパッタリングターゲットについて記載がある。

[0008] この他、本出願人により提案された半導体素子の配線材として、MnO₂ 0.5~5wt%を含有しSb、Zr、Ti、Cr、Ag、Au、Cd、In、Asから選択した1又は2以上の元素の総量が10wtppm以下、残部C

uである半導体用銅合金配線を形成するためのスパッタリングターゲットが記載されている（特許文献8参照）。

また、本出願人は、先にCu-Mn合金からなる半導体用銅合金配線材料を開示し（特許文献9参照）、特にMn0.05~20wt%を含有し、Be、B、Mg、Al、Si、Ca、Ba、La、Ceの総計が500wtppm以下、残部がCu及び不可避免的不純物であるスパッタリングターゲットを提案した。

[0009] 上記の半導体用銅合金配線等に使用する銅マンガン合金スパッタリングターゲットは、主として添加元素により、薄膜の性能向上を目途としている。

一般に、ターゲットの製作に際しては、溶解鑄造した銅マンガン合金インゴットを加工して、所定の寸法のターゲット形状に加工した後、表面を切削して製作される。この場合、ターゲット材料の切削性というのは重要である。ターゲットを切削し、さらにこれを研磨して最終的な表面形態にするのであるが、切削が充分でないと、表面に切削の痕跡が残存し、ターゲットの表面の平滑性が得られないからである。

ターゲット表面の平滑性が改善されると、スパッタリング時のパーティクルの発生を抑制し、均一性（ユニフォーミティ）に優れた薄膜を形成することができる。しかしながら、従来技術では、このような観点で、ターゲット材料が開発された経緯がない。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特許第4065959号公報

特許文献2：特開2009-97085号公報

特許文献3：特開2010-248619号公報

特許文献4：特開2002-294437号公報

特許文献5：特開2008-311283号公報

特許文献6：特開2009-74127号公報

特許文献7：特開2007-51351号公報

特許文献8：特開2006-73863号公報

特許文献9：国際公開第2008/041535号

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、銅に適切な量のMn元素と無害な範囲で添加元素を含有させることにより、ターゲット材料の切削性を改善するものである。ターゲットの製作に際しては、溶解鑄造した銅マンガン合金インゴットを加工して、所定の寸法のターゲット形状に加工した後、表面を切削して製作されるが、ターゲット材料の切削性を改善することにより、ターゲットの加工性を良好にすると共に、ターゲットの表面の平滑性を改善し、スパッタリング時のパーティクルの発生を抑制すると共に、均一性（ユニフォーミティ）に優れた薄膜を形成することを課題とする。

これによって、微細化・高集積化が進む半導体製品の歩留まりや信頼性を向上させる。高純度銅マンガン合金固有の特性である自己拡散抑制機能を有し、活性なCuの拡散による配線周囲の汚染を効果的に防止することができ、エレクトロマイグレーション（EM）耐性、耐食性等に優れた半導体用銅合金配線の形成に有用な高純度銅マンガン合金スパッタリングターゲットを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0012] 上記の課題を解決するために、本発明は、以下の発明を提供するものである。

1) Mn 0.05～20wt%を含有し、添加元素を除き、残部がCu及び不可避的不純物である高純度銅マンガン合金スパッタリングターゲットであって、該ターゲットはP：0.001～0.06wtppm及びS：0.005～5wtppmを含有すると共に、さらにCaとSiを含有し、P、S、Ca、Siの合計量が0.01～20wtppmであることを特徴とする高純度銅マンガン合金スパッタリングターゲット。

2) Mn 0.05～20wt%を含有し、添加元素を除き、残部がCu及び

不可避的不純物である高純度銅マンガ合金スパッタリングターゲットであって、該ターゲットはP：0.001～0.06wtppm及びS：0.005～5wtppmを含有すると共に、さらにCaとSiを含有し、P、S、Ca、Siの合計量が0.1～15wtppmであることを特徴とする高純度銅マンガ合金スパッタリングターゲット。

3) Mn0.05～20wt%を含有し、添加元素を除き、残部がCu及び不可避的不純物である高純度銅マンガ合金スパッタリングターゲットであって、該ターゲットはP：0.001～0.06wtppm及びS：0.005～5wtppmを含有すると共に、さらにCaとSiを含有し、P、S、Ca、Siの合計量が1～10wtppmであることを特徴とする高純度銅マンガ合金スパッタリングターゲット。

発明の効果

[0013] 本発明の高純度銅マンガ合金スパッタリングターゲットは、銅に適切な量のMn元素と無害な範囲で添加元素を含有させることにより、ターゲット材料の切削性を改善するものである。ターゲットの製作に際しては、溶解鑄造した銅マンガ合金インゴットを加工して、所定の寸法のターゲット形状に加工した後、表面を切削して製作されるが、ターゲット材料の切削性を改善することにより、ターゲットの加工性を良好にすると共に、ターゲットの表面の平滑性を改善し、スパッタリング時のパーティクルの発生を抑制することが可能となる優れた効果を有する。

[0014] これによって、微細化・高集積化が進む半導体製品の歩留まりや信頼性を向上させる。高純度銅マンガ合金固有の特性である自己拡散抑制機能を有し、活性なCuの拡散による配線周囲の汚染を効果的に防止することができ、エレクトロマイグレーション（EM）耐性、耐食性等に優れた半導体用銅合金配線の形成に有用な高純度銅マンガ合金スパッタリングターゲットを提供することができる効果を有する。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明において、Cu合金に含まれるMnは0.05wt%以上、20wt

%以下とするのが望ましい。MnO、0.5wt%未満では、自己拡散抑制機能が小さくなり、Mn20wt%を超えると抵抗が増大し、半導体用銅合金配線としての機能は低下するため好ましくない。さらに好ましくは、MnO、4~10wt%を含有する銅合金である。

[0016] さらに、本願発明は、添加元素としてCa、P、Si、Sの合計量が0.01~20wtppmを含有する。好ましくは添加元素であるCa、P、Si、Sの合計量が0.1~15wtppmに、さらに好ましくは、添加元素であるCa、P、Si、Sの合計量が1~10wtppmとするのが良い。また、PとSについては、P:0.001~0.06wtppm及びS:0.005~5wtppmの範囲で含有させるのが良い。

本発明において、Mn組成と添加元素の成分は、ICP-AESを用いて計測した。

[0017] これらの添加元素は、ターゲット材料である高純度銅マンガン合金の切削性を改善する。合計量が0.01wtppm未満であると、切削性の改善がみられず、また20wtppmを超えると、炭素、酸素などと化合物を作り、ターゲットをスパッタリングした際に、パーティクルの発生が多くなるので、前記の範囲に留めることが望ましい。この範囲内であるとパーティクルの発生数は少ない。

[0018] 前記の範囲の添加であると、切削性だけでなく、通常の加工性も向上するので、ターゲットの製作が容易となり、生産性を向上させる効果もある。また、ターゲットの表面の平滑性が改善されると、スパッタリング時のパーティクルの発生を抑制することができる。上記の通り、Ca、P、Si、Sの添加量が、上記の範囲から外れる（多すぎる）場合には、パーティクル発生の原因となる。また、膜の結晶粒径が小さくなり、粒界が増えるために、抵抗が大きくなり、電気伝導性も悪くなる傾向がある。

[0019] また、本発明において、高純度銅マンガン合金スパッタリングターゲットの製造は、カーボンルツボ（坩堝）内に純度が6N以上である高純度銅と純度が5N以上である添加元素のマンガンを入れて溶解する。または、予め純度

が6 N以上である高純度銅をカーボンルツボ（坩堝）内で溶解し、これに5 N以上の純度を有するマンガンを、目的とする成分組成となるように添加することもできる。

高純度マンガン原料中にC、P、Si、Sが含まれる場合には、合計0.01～20 wt ppmとなるように、精製の段階で調整することもできる。本願発明で述べる高純度銅マンガン合金は、このようにして製造される、添加元素を除き、少なくとも4 N 5以上の高純度銅マンガン合金を対象とする。

[0020] このようにして得た合金を鑄造して、本発明のMn 0.05～20 wt %と添加元素を含有する高純度の銅マンガン合金インゴットを得ることができる。

また、この銅マンガン合金には、必要に応じて、Sb、Zr、Ti、Cr、Ag、Au、Cd、In、As、Be、B、Mg、Al、Si、Ca、Ba、La、Ceから選択した一元素以上を総計が500 wt ppm以下添加することもできる。これらの第2添加元素は、粒径を微細にする効果があるので、結晶粒径を制御する必要がある場合は、これらを適宜添加することができる。

[0021] その後、この銅マンガン合金のインゴットを、所定の鍛造比で熱間鍛造し、その後所定の圧下率で圧延して圧延板を得る。これをさらに、所定の温度及び時間で熱処理する。この後、研削及び研磨等の表面加工し、バックングプレートにボンディングし、さらに仕上げ加工して、前記高純度銅マンガン合金から作製されたスパッタリングターゲット組立体に製造する。

実施例

[0022] 次に、実施例に基づいて本発明を説明する。以下に示す実施例は、理解を容易にするためのものであり、これらの実施例によって本発明を制限するものではない。すなわち、本発明の技術思想に基づく変形及び他の実施例は、当然本発明に含まれる。

[0023] （実施例1）

実施例1では、純度5 N 5の高純度銅（Cu）を、カーボンルツボ（坩堝）

を用いて高真空雰囲気中で溶解した。また、純度5Nの高純度マンガン(Mn)を調整し、銅の溶湯に投入した。Mn量は0.05wt%に、添加元素は合計0.05wtppmに調整した。

前記Mnと添加元素Ca、P、S、Siを投入して溶解した後、この銅マンガン合金の溶湯を、高真空雰囲気中で水冷銅鑄型に鑄込んでインゴットを得た。次に、製造したインゴットの表面層を除去して $\phi 180 \times 60$ tとした後、鍛造比4.8で鍛造して $\phi 200$ tとした。その後、圧下率60%で圧延して $\phi 440 \times 10$ tとした。

[0024] 次に、350°Cで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した。これを、機械加工で直径430mm、厚さ7mmのターゲットに加工した。このターゲットの作製に際しては、切削(研削)及び研磨を、研削用砥粒を備えた回転体を用いて実施した。切削の評価については、A: 工具磨耗、B: 切削抵抗、C: 表面粗さ、D: 切屑形状・色をから、総合的に判断して評価した。この切削性の上記の評価項目は、実際にターゲットを製作する上での観点から評価したものである。

切削性において、◎は前記A~Dの評価項目のいずれも良好なもの、○は前記A~Dの評価項目の3項目が良好なもの、×は2項目以上に不良なものとした。このターゲットのMnの含有量、添加元素量(不純物元素量)を測定した結果及び切削性の評価を、表1に示す。

[0025] 次に、スパッタリングによって形成した薄膜の膜質評価として、実施例1のターゲットをスパッタして成膜し、パーティクルの発生を評価した。その結果を表1に示す。

パーティクルの評価は、KLA-Tencor社製Surfscanで成膜表面のパーティクル数の計測によるもので、0.08 μ m以上のパーティクル数(個/ウエハー)と、0.2 μ m以上のパーティクル数(個/ウエハー)をカウントした。

[0026] 表1に示す通り、実施例1のターゲットを製造する場合の切削性は良好であり、また実施例1のターゲットを用いて形成した薄膜は、パーティクルの発

生が0.08 μm 以上のパーティクル数で11.3個/ウェハー、0.2 μm 以上のパーティクル数で3.8個/ウェハーとなり、パーティクル発生数が少ない結果となった。

[0027]

[表1]

	Mn(wt%)	添加元素量(wtppm)						合計	切削性	パーティクル数	
		Ca	P	S	Si	合計	0.2 μm以上(個/Wafer)			0.08 μm以上(個/Wafer)	
実施例1	0.05	0.03	0.01	0.005	0.005	0.005	0.05	○	3.8	11.3	
実施例2	0.05	0.63	0.05	0.5	1.3	2.48	2.48	◎	4.2	12.8	
実施例3	0.05	10	0.03	0.05	5	15.08	15.08	◎	6.2	23.9	
実施例4	5	0.02	0.01	0.005	0.005	0.04	0.04	○	3.3	10.4	
実施例5	5	0.63	0.05	0.5	1.3	2.48	2.48	◎	4.6	13.6	
実施例6	5	12	0.04	0.06	3	15.1	15.1	◎	5.7	23.4	
実施例7	20	0.03	0.01	0.02	0.02	0.08	0.08	○	3.5	11.2	
実施例8	20	0.63	0.05	0.5	1.3	2.48	2.48	◎	4.3	11.9	
実施例9	20	13	0.06	0.05	5	18.11	18.11	◎	6.6	19.7	
実施例10	0.05	0.003	0.001	0.005	0.001	0.01	0.01	○	3.2	10.9	
実施例11	0.05	8	0.05	5	6	19.05	19.05	◎	5.9	22.9	
実施例12	5	0.001	0.001	0.005	0.003	0.01	0.01	○	3.1	11.3	
実施例13	5	7	0.05	5	7	19.05	19.05	◎	6.2	25.3	
実施例14	20	0.002	0.001	0.005	0.002	0.01	0.01	○	3.5	13.2	
実施例15	20	7	0.05	5	7	19.05	19.05	◎	7.9	22.1	
比較例1	0.05	0.002	0.001	0.001	0.001	0.005	0.005	x	3.1	9.5	
比較例2	0.05	25	1	0.5	2	28.5	28.5	x	35.3	89.3	
比較例3	0.05	3	1.1	0.8	21	25.9	25.9	x	23.2	98.7	
比較例4	5	0.003	0.001	0.001	0.002	0.007	0.007	x	3.4	9.8	
比較例5	5	24	0.9	0.5	2.3	27.7	27.7	x	26.9	87.3	
比較例6	5	2.9	1.5	0.7	27	32.1	32.1	x	32.1	88.3	
比較例7	20	0.002	0.001	0.002	0.001	0.006	0.006	x	3.7	10.3	
比較例8	20	26	1.3	0.8	2.5	30.6	30.6	x	35.6	99.1	
比較例9	20	3.2	1.2	0.4	20	24.8	24.8	x	43.6	102.3	

[0028] (比較例1)

比較例1では、純度6Nの高純度銅(Cu)を、カーボンルツボ(坩堝)を用いて高真空雰囲気中で溶解した。また、純度5Nの高純度マンガン(Mn)を調整し、銅の溶湯に投入した。Mn量は0.05wt%に調整した。

添加元素を投入せずに溶解した後、この銅マンガン合金の溶湯を、高真空雰囲気中で水冷銅鑄型に鑄込んでインゴットを得た。次に、製造したインゴットの表面層を除去して $\phi 180 \times 60$ tとした後、鍛造比2.3で鍛造して $\phi 200$ とした。その後、圧下率50%で圧延して $\phi 440 \times 10$ tとした。

[0029] 次に、300°Cで15分間熱処理後、ターゲット全体を急冷してターゲット素材とした。これを機械加工で直径430mm、厚さ7mmのターゲットに加工した。

このターゲットのMnの含有量、添加元素量(不純物元素量)を測定した結果及び実施例1と同様の切削性の評価を、同様に表1に示す。

[0030] 次に、スパッタリングによって形成した薄膜の膜質評価として、比較例1のターゲットをスパッタして成膜し、パーティクルの評価を、実施例1と同様に行った。

[0031] 表1に示す通り、比較例1のターゲットを製造する場合の切削性は不良であり、また比較例1のターゲットを用いて形成した薄膜は、パーティクルの発生が0.08 μ m以上のパーティクル数で9.5個/ウエハー、0.2 μ m以上のパーティクル数で3.1個/ウエハーとなり、パーティクル発生数が少ない結果となった。切削性不良の原因は、Ca、P、S、Siの合計量が不足したためと考えられた。

[0032] (実施例2)

実施例2では、純度5N5の高純度銅(Cu)を、カーボンルツボ(坩堝)を用いて高真空雰囲気中で溶解した。また、純度5Nの高純度マンガン(Mn)を調整し、銅の溶湯に投入した。Mn量は0.05wt%に、添加元素は合計2.48wtppmに調整した。

[0033] 前記Mnと添加元素Ca、P、S、Siを投入して溶解した後、この銅マンガ合金の溶湯を、高真空雰囲気中で水冷銅鑄型に鑄込んでインゴットを得た。次に、製造したインゴットの表面層を除去して $\phi 180 \times 60$ tとした後、鍛造比4.8で鍛造して $\phi 200$ tとした。その後、圧下率60%で圧延して $\phi 440 \times 10$ tとした。

[0034] 次に、 350°C で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した。これを、機械加工で直径430mm、厚さ7mmのターゲットに加工した。

このターゲットの作製に際しては、切削（研削）及び研磨を、研削用砥粒を備えた回転体を用いて実施した。

このターゲットのMnの含有量、添加元素量（不純物元素量）を測定した結果及び実施例1と同様の切削性の評価を、同様に表1に示す。

[0035] 次に、スパッタリングによって形成した薄膜の膜質評価として、実施例2のターゲットをスパッタして成膜し、パーティクルの評価を、実施例1と同様に行った。

[0036] 表1に示す通り、実施例2のターゲットを製造する場合の切削性は極めて良好であり、また実施例2のターゲットを用いて形成した薄膜は、パーティクルの発生が $0.08\mu\text{m}$ 以上のパーティクル数で12.8個/ウエハー、 $0.2\mu\text{m}$ 以上のパーティクル数で4.2個/ウエハーとなり、パーティクル発生数が少ない結果となった。

[0037] （比較例2）

比較例2では、純度4N5の高純度銅（Cu）を、カーボンルツボ（坩堝）を用いて高真空雰囲気中で溶解した。また、純度5Nの高純度マンガ（Mn）を調整し、銅の溶湯に投入した。Mn量は0.05wt%に、添加元素は合計28.5wtppmに調整した。

前記Mnと添加元素Ca、P、S、Siを投入して溶解した後、この銅マンガ合金の溶湯を、高真空雰囲気中で水冷銅鑄型に鑄込んでインゴットを得た。次に、製造したインゴットの表面層を除去して $\phi 180 \times 60$ tとした

後、鍛造比2.3で鍛造して $\phi 200$ とした。その後、圧下率50%で圧延して $\phi 440 \times 10t$ とした。

[0038] 次に、 300°C で15分間熱処理後、ターゲット全体を急冷してターゲット素材とした。これを機械加工で直径430mm、厚さ7mmのターゲットに加工した。

このターゲットのMnの含有量、添加元素量を測定した結果及び実施例1と同様の切削性の評価を、同様に表1に示す。

[0039] 次に、スパッタリングによって形成した薄膜の膜質評価として、比較例2のターゲットをスパッタして成膜し、パーティクルの評価を、実施例1と同様に行った。

[0040] 表1に示す通り、比較例2のターゲットを製造する場合の切削性は不良であり、また比較例2のターゲットを用いて形成した薄膜は、パーティクルの発生が $0.08\mu\text{m}$ 以上のパーティクル数で89.3個/ウエハー、 $0.2\mu\text{m}$ 以上のパーティクル数で35.3個/ウエハーとなり、パーティクル発生数が多く不良となった。Ca、P、S、Siの合計量が多すぎる場合は、切削不良、パーティクル発生数の増加の原因となることが分かった。

[0041] (実施例3)

実施例3では、純度5N5の高純度銅(Cu)を、カーボンルツボ(坩堝)を用いて高真空雰囲気中で溶解した。また、純度5Nの高純度マンガン(Mn)を調整し、銅の溶湯に投入した。Mn量は0.05wt%に、添加元素は合計15.08wtppmに調整した。

前記Mnと添加元素Ca、P、S、Siを投入して溶解した後、この銅マンガン合金の溶湯を、高真空雰囲気中で水冷銅鑄型に鑄込んでインゴットを得た。次に、製造したインゴットの表面層を除去して $\phi 180 \times 60t$ とした後、鍛造比4.8で鍛造して $\phi 200$ とした。その後、圧下率60%で圧延して $\phi 440 \times 10t$ とした。

[0042] 次に、 350°C で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した。これを、機械加工で直径430mm、厚さ7mmのターゲット

に加工した。

このターゲットの作製に際しては、切削（研削）及び研磨を、研削用砥粒を備えた回転体を用いて実施した。

このターゲットのMnの含有量、添加元素量（不純物元素量）を測定した結果及び実施例1と同様の切削性の評価を、同様に表1に示す。

[0043] 次に、スパッタリングによって形成した薄膜の膜質評価として、実施例3のターゲットをスパッタして成膜し、パーティクルの評価を、実施例1と同様に行った。

[0044] 表1に示す通り、実施例3のターゲットを製造する場合の切削性は極めて良好であり、また実施例3のターゲットを用いて形成した薄膜は、パーティクルの発生が0.08 μ m以上のパーティクル数で23.9個/ウエハー、0.2 μ m以上のパーティクル数で6.2個/ウエハーとなり、パーティクル発生数が少ない結果となった。

[0045] （比較例3）

比較例3では、純度4N5の高純度銅（Cu）を、カーボンルツボ（坩堝）を用いて高真空雰囲気中で溶解した。また、純度5Nの高純度マンガン（Mn）を調整し、銅の溶湯に投入した。Mn量は0.05wt%に、添加元素は合計25.9wtppmに調整した。

前記Mnと添加元素Ca、P、S、Siを投入して溶解した後、この銅マンガン合金の溶湯を、高真空雰囲気中で水冷銅鑄型に鑄込んでインゴットを得た。次に、製造したインゴットの表面層を除去して ϕ 180 \times 60tとした後、鍛造比2.3で鍛造して ϕ 200とした。その後、圧下率50%で圧延して ϕ 440 \times 10tとした。

[0046] 次に、300°Cで15分間熱処理後、ターゲット全体を急冷してターゲット素材とした。これを機械加工で直径430mm、厚さ7mmのターゲットに加工した。

このターゲットのMnの含有量、添加元素量を測定した結果及び実施例1と同様の切削性の評価を、同様に表1に示す。

[0047] 次に、スパッタリングによって形成した薄膜の膜質評価として、比較例3のターゲットをスパッタして成膜し、パーティクルの評価を、実施例1と同様に行った。

[0048] 表1に示す通り、比較例3のターゲットを製造する場合の切削性は不良であり、また比較例3のターゲットを用いて形成した薄膜は、パーティクルの発生が0.08 μ m以上のパーティクル数で98.7個/ウエハー、0.2 μ m以上のパーティクル数で23.2個/ウエハーとなり、パーティクル発生数が多く不良となった。Ca、P、S、Siの合計量が多すぎる場合は、切削不良、パーティクル発生数の増加の原因となることが分かった。

[0049] (実施例4)

実施例4では、純度5N5の高純度銅(Cu)を、カーボンルツボ(坩堝)を用いて高真空雰囲気中で溶解した。また、純度5Nの高純度マンガン(Mn)を調整し、銅の溶湯に投入した。Mn量は5wt%に、添加元素は合計0.04wtppmに調整した。

前記Mnと添加元素Ca、P、S、Siを投入して溶解した後、この銅マンガン合金の溶湯を、高真空雰囲気中で水冷銅鑄型に鑄込んでインゴットを得た。次に、製造したインゴットの表面層を除去して ϕ 180 \times 60tとした後、鍛造比4.8で鍛造して ϕ 200とした。その後、圧下率60%で圧延して ϕ 440 \times 10tとした。

[0050] 次に、350°Cで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した。これを、機械加工で直径430mm、厚さ7mmのターゲットに加工した。

このターゲットの作製に際しては、切削(研削)及び研磨を、研削用砥粒を備えた回転体を用いて実施した。

このターゲットのMnの含有量、添加元素量(不純物元素量)を測定した結果及び実施例1と同様の切削性の評価を、同様に表1に示す。

[0051] 次に、スパッタリングによって形成した薄膜の膜質評価として、実施例4のターゲットをスパッタして成膜し、パーティクルの評価を、実施例1と同様

に行った。

[0052] 表1に示す通り、実施例4のターゲットを製造する場合の切削性は良好であり、また実施例4のターゲットを用いて形成した薄膜は、パーティクルの発生が $0.08\mu\text{m}$ 以上のパーティクル数で10.4個/ウエハー、 $0.2\mu\text{m}$ 以上のパーティクル数で3.3個/ウエハーとなり、パーティクル発生数が少ない結果となった。

[0053] (比較例4)

比較例4では、純度4N5の高純度銅(Cu)を、カーボンルツボ(坩堝)を用いて高真空雰囲気中で溶解した。また、純度5Nの高純度マンガン(Mn)を調整し、銅の溶湯に投入した。Mn量は5wt%に調整した。

添加元素を投入せずに溶解した後、この銅マンガン合金の溶湯を、高真空雰囲気中で水冷銅鑄型に鑄込んでインゴットを得た。次に、製造したインゴットの表面層を除去して $\phi 180\times 60\text{t}$ とした後、鍛造比2.3で鍛造して $\phi 200$ とした。その後、圧下率50%で圧延して $\phi 440\times 10\text{t}$ とした。

[0054] 次に、 300°C で15分間熱処理後、ターゲット全体を急冷してターゲット素材とした。これを機械加工で直径430mm、厚さ7mmのターゲットに加工した。

このターゲットのMnの含有量、不純物元素量を測定した結果及び実施例1と同様の切削性の評価を、同様に表1に示す。Ca、P、S、Siの合計量は 0.007wtppm であった。

[0055] 次に、スパッタリングによって形成した薄膜の膜質評価として、比較例4のターゲットをスパッタして成膜し、パーティクルの評価を、実施例1と同様に行った。

[0056] 表1に示す通り、比較例4のターゲットを製造する場合の切削性は不良であり、また比較例4のターゲットを用いて形成した薄膜は、パーティクルの発生が $0.08\mu\text{m}$ 以上のパーティクル数で9.8個/ウエハー、 $0.2\mu\text{m}$ 以上のパーティクル数で3.4個/ウエハーとなり、パーティクル発生数が

少なかった。切削性不良の原因は、Ca、P、S、Siの合計量が不足したためと考えられた。

[0057] (実施例5)

実施例5では、純度5N5の高純度銅(Cu)を、カーボンルツボ(坩堝)を用いて高真空雰囲気中で溶解した。また、純度5Nの高純度マンガン(Mn)を調整し、銅の溶湯に投入した。Mn量は5wt%に、添加元素は合計2.48wtppmに調整した。

前記Mnと添加元素Ca、P、S、Siを投入して溶解した後、この銅マンガ合金の溶湯を、高真空雰囲気中で水冷銅鑄型に鑄込んでインゴットを得た。次に、製造したインゴットの表面層を除去して $\phi 180 \times 60$ tとした後、鍛造比4.8で鍛造して $\phi 200$ tとした。その後、圧下率60%で圧延して $\phi 440 \times 10$ tとした。

[0058] 次に、350°Cで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した。これを、機械加工で直径430mm、厚さ7mmのターゲットに加工した。

このターゲットの作製に際しては、切削(研削)及び研磨を、研削用砥粒を備えた回転体を用いて実施した。

このターゲットのMnの含有量、添加元素量(不純物元素量)を測定した結果及び実施例1と同様の切削性の評価を、同様に表1に示す。

[0059] 次に、スパッタリングによって形成した薄膜の膜質評価として、実施例5のターゲットをスパッタして成膜し、パーティクルの評価を、実施例1と同様に行った。

[0060] 表1に示す通り、実施例5のターゲットを製造する場合の切削性は極めて良好であり、また実施例5のターゲットを用いて形成した薄膜は、パーティクルの発生が0.08 μ m以上のパーティクル数で13.6個/ウエハー、0.2 μ m以上のパーティクル数で4.6個/ウエハーとなり、パーティクル発生数が少ない結果となった。

[0061] (比較例5)

比較例5では、純度5N5の高純度銅（Cu）を、カーボンルツボ（坩堝）を用いて高真空雰囲気中で溶解した。また、純度5Nの高純度マンガン（Mn）を調整し、銅の溶湯に投入した。Mn量は5wt%に、添加元素は合計27.7wtppmに調整した。

前記Mnと添加元素Ca、P、S、Siを投入して溶解した後、この銅マンガ合金の溶湯を、高真空雰囲気中で水冷銅鑄型に鑄込んでインゴットを得た。次に、製造したインゴットの表面層を除去してφ180×60tとした後、鍛造比2.3で鍛造してφ200とした。その後、圧下率50%で圧延してφ440×10tとした。

[0062] 次に、300°Cで15分間熱処理後、ターゲット全体を急冷してターゲット素材とした。これを機械加工で直径430mm、厚さ7mmのターゲットに加工した。

このターゲットのMnの含有量、添加元素量を測定した結果及び実施例1と同様の切削性の評価を、同様に表1に示す。

[0063] 次に、スパッタリングによって形成した薄膜の膜質評価として、比較例5のターゲットをスパッタして成膜し、パーティクルの評価を、実施例1と同様に行った。

[0064] 表1に示す通り、比較例5のターゲットを製造する場合の切削性は不良であり、また比較例5のターゲットを用いて形成した薄膜は、パーティクルの発生が0.08μm以上のパーティクル数で87.3個/ウエハー、0.2μm以上のパーティクル数で26.9個/ウエハーとなり、パーティクル発生数が少なくなった。Ca、P、S、Siの合計量が多すぎる場合は、切削不良、パーティクル発生数の増加の原因となることが分かった。

[0065] （実施例6）

実施例6では、純度5N5の高純度銅（Cu）を、カーボンルツボ（坩堝）を用いて高真空雰囲気中で溶解した。また、純度5Nの高純度マンガン（Mn）を調整し、銅の溶湯に投入した。Mn量は5wt%に、添加元素は合計15.1wtppmに調整した。

前記Mnと添加元素Ca、P、S、Siを投入して溶解した後、この銅マンガ合金の溶湯を、高真空雰囲気中で水冷銅鑄型に鑄込んでインゴットを得た。次に、製造したインゴットの表面層を除去して $\phi 180 \times 60$ tとした後、鍛造比4.8で鍛造して $\phi 200$ tとした。その後、圧下率60%で圧延して $\phi 440 \times 10$ tとした。

[0066] 次に、 350°C で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した。これを、機械加工で直径430mm、厚さ7mmのターゲットに加工した。

このターゲットの作製に際しては、切削（研削）及び研磨を、研削用砥粒を備えた回転体を用いて実施した。

このターゲットのMnの含有量、添加元素量（不純物元素量）を測定した結果及び実施例1と同様の切削性の評価を、同様に表1に示す。

[0067] 次に、スパッタリングによって形成した薄膜の膜質評価として、実施例6のターゲットをスパッタして成膜し、パーティクルの評価を、実施例1と同様に行った。

[0068] 表1に示す通り、実施例6のターゲットを製造する場合の切削性は極めて良好であり、また実施例6のターゲットを用いて形成した薄膜は、パーティクルの発生が $0.08\mu\text{m}$ 以上のパーティクル数で23.4個/ウエハー、 $0.2\mu\text{m}$ 以上のパーティクル数で5.7個/ウエハーとなり、パーティクル発生数が少ない結果となった。

[0069] （比較例6）

比較例6では、純度4N5の高純度銅（Cu）を、カーボンルツボ（坩堝）を用いて高真空雰囲気中で溶解した。また、純度5Nの高純度マンガ（Mn）を調整し、銅の溶湯に投入した。Mn量は5wt%に、添加元素は合計32.1wtppmに調整した。

前記Mnと添加元素Ca、P、S、Siを投入して溶解した後、この銅マンガ合金の溶湯を、高真空雰囲気中で水冷銅鑄型に鑄込んでインゴットを得た。次に、製造したインゴットの表面層を除去して $\phi 180 \times 60$ tとした

後、鍛造比2.3で鍛造して $\phi 200$ とした。その後、圧下率50%で圧延して $\phi 440 \times 10t$ とした。

[0070] 次に、 300°C で15分間熱処理後、ターゲット全体を急冷してターゲット素材とした。これを機械加工で直径430mm、厚さ7mmのターゲットに加工した。

このターゲットのMnの含有量、添加元素量を測定した結果及び実施例1と同様の切削性の評価を、同様に表1に示す。

[0071] 次に、スパッタリングによって形成した薄膜の膜質評価として、比較例6のターゲットをスパッタして成膜し、パーティクルの評価を、実施例1と同様に行った。

[0072] 表1に示す通り、比較例6のターゲットを製造する場合の切削性は不良であり、また比較例6のターゲットを用いて形成した薄膜は、パーティクルの発生が $0.08\mu\text{m}$ 以上のパーティクル数で88.3個/ウエハー、 $0.2\mu\text{m}$ 以上のパーティクル数で32.1個/ウエハーとなり、パーティクル発生数が多くなった。Ca、P、S、Siの合計量が多すぎる場合は、切削不良、パーティクル発生数の増加の原因となることが分かった。

[0073] (実施例7)

実施例7では、純度5N5の高純度銅(Cu)を、カーボンルツボ(坩堝)を用いて高真空雰囲気中で溶解した。また、純度5Nの高純度マンガン(Mn)を調整し、銅の溶湯に投入した。Mn量は20wt%に、添加元素は合計 0.08wtppm に調整した。

前記Mnと添加元素Ca、P、S、Siを投入して溶解した後、この銅マンガン合金の溶湯を、高真空雰囲気中で水冷銅鑄型に鑄込んでインゴットを得た。次に、製造したインゴットの表面層を除去して $\phi 180 \times 60t$ とした後、鍛造比4.8で鍛造して $\phi 200$ とした。その後、圧下率60%で圧延して $\phi 440 \times 10t$ とした。

[0074] 次に、 350°C で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した。これを、機械加工で直径430mm、厚さ7mmのターゲット

に加工した。

このターゲットの作製に際しては、切削（研削）及び研磨を、研削用砥粒を備えた回転体を用いて実施した。

このターゲットのMnの含有量、添加元素量（不純物元素量）を測定した結果及び実施例1と同様の切削性の評価を、同様に表1に示す。

[0075] 次に、スパッタリングによって形成した薄膜の膜質評価として、実施例7のターゲットをスパッタして成膜し、パーティクルの評価を、実施例1と同様に行った。

[0076] 表1に示す通り、実施例7のターゲットを製造する場合の切削性は良好であり、また実施例7のターゲットを用いて形成した薄膜は、パーティクルの発生が0.08 μ m以上のパーティクル数で11.2個/ウエハー、0.2 μ m以上のパーティクル数で3.5個/ウエハーとなり、パーティクル発生数が少ない結果となった。

[0077] （比較例7）

比較例7では、純度4N5の高純度銅（Cu）を、カーボンルツボ（坩堝）を用いて高真空雰囲気中で溶解した。また、純度5Nの高純度マンガン（Mn）を調整し、銅の溶湯に投入した。Mn量は20wt%に調整した。

添加元素を投入せずに溶解した後、この銅マンガン合金の溶湯を、高真空雰囲気中で水冷銅鑄型に鑄込んでインゴットを得た。次に、製造したインゴットの表面層を除去して ϕ 180 \times 60tとした後、鍛造比2.3で鍛造して ϕ 200とした。その後、圧下率50%で圧延して ϕ 440 \times 10tとした。

[0078] 次に、300 $^{\circ}$ Cで15分間熱処理後、ターゲット全体を急冷してターゲット素材とした。これを機械加工で直径430mm、厚さ7mmのターゲットに加工した。

このターゲットのMnの含有量、不純物元素量を測定した結果及び実施例1と同様の切削性の評価を、同様に表1に示す。Ca、P、S、Siの合計量は0.006wtppmであった。

[0079] 次に、スパッタリングによって形成した薄膜の膜質評価として、比較例7のターゲットをスパッタして成膜し、パーティクルの評価を、実施例1と同様に行った。

[0080] 表1に示す通り、比較例7のターゲットを製造する場合の切削性は不良であり、また比較例7のターゲットを用いて形成した薄膜は、パーティクルの発生が $0.08\mu\text{m}$ 以上のパーティクル数で10.3個/ウエハー、 $0.2\mu\text{m}$ 以上のパーティクル数で3.7個/ウエハーとなり、パーティクル発生数が少なくなった。切削性不良の原因は、Ca、P、S、Siの合計量が不足したためと考えられた。

[0081] (実施例8)

実施例8では、純度5N5の高純度銅(Cu)を、カーボンルツボ(坩堝)を用いて高真空雰囲気中で溶解した。また、純度5Nの高純度マンガン(Mn)を調整し、銅の溶湯に投入した。Mn量は20wt%に、添加元素は合計2.48wtppmに調整した。

前記Mnと添加元素Ca、P、S、Siを投入して溶解した後、この銅マンガン合金の溶湯を、高真空雰囲気中で水冷銅鑄型に鑄込んでインゴットを得た。次に、製造したインゴットの表面層を除去して $\phi 180\times 60\text{t}$ とした後、鍛造比4.8で鍛造して $\phi 200$ とした。その後、圧下率60%で圧延して $\phi 440\times 10\text{t}$ とした。

[0082] 次に、 350°C で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した。これを、機械加工で直径430mm、厚さ7mmのターゲットに加工した。

このターゲットの作製に際しては、切削(研削)及び研磨を、研削用砥粒を備えた回転体を用いて実施した。

このターゲットのMnの含有量、添加元素量(不純物元素量)を測定した結果及び実施例1と同様の切削性の評価を、同様に表1に示す。

[0083] 次に、スパッタリングによって形成した薄膜の膜質評価として、実施例8のターゲットをスパッタして成膜し、パーティクルの評価を、実施例1と同様

に行った。

[0084] 表1に示す通り、実施例7のターゲットを製造する場合の切削性は良好であり、また実施例8のターゲットを用いて形成した薄膜は、パーティクルの発生が $0.08\mu\text{m}$ 以上のパーティクル数で11.9個/ウエハー、 $0.2\mu\text{m}$ 以上のパーティクル数で4.3個/ウエハーとなり、パーティクル発生数が少ない結果となった。

[0085] (比較例8)

比較例8では、純度4N5の高純度銅(Cu)を、カーボンルツボ(坩堝)を用いて高真空雰囲気中で溶解した。また、純度5Nの高純度マンガン(Mn)を調整し、銅の溶湯に投入した。Mn量は20wt%に、添加元素は合計30.6wtppmに調整した。

前記Mnと添加元素Ca、P、S、Siを投入して溶解した後、この銅マンガ合金の溶湯を、高真空雰囲気中で水冷銅鑄型に鑄込んでインゴットを得た。次に、製造したインゴットの表面層を除去して $\phi 180\times 60\text{t}$ とした後、鍛造比2.3で鍛造して $\phi 200$ とした。その後、圧下率50%で圧延して $\phi 440\times 10\text{t}$ とした。

[0086] 次に、 300°C で15分間熱処理後、ターゲット全体を急冷してターゲット素材とした。これを機械加工で直径430mm、厚さ7mmのターゲットに加工した。

このターゲットのMnの含有量、添加元素量を測定した結果及び実施例1と同様の切削性の評価を、同様に表1に示す。

[0087] 次に、スパッタリングによって形成した薄膜の膜質評価として、比較例8のターゲットをスパッタして成膜し、パーティクルの評価を、実施例1と同様に行った。

[0088] 表1に示す通り、比較例8のターゲットを製造する場合の切削性は不良であり、また比較例8のターゲットを用いて形成した薄膜は、パーティクルの発生が $0.08\mu\text{m}$ 以上のパーティクル数で99.1個/ウエハー、 $0.2\mu\text{m}$ 以上のパーティクル数で35.6個/ウエハーとなり、パーティクル発生

数が著しく多くなった。Ca、P、S、Siの合計量が多すぎる場合は、切削不良、パーティクル発生数の増加の、原因となることが分かった。

[0089] (実施例9)

実施例9では、純度5N5の高純度銅(Cu)を、カーボンルツボ(坩堝)を用いて高真空雰囲気中で溶解した。また、純度5Nの高純度マンガン(Mn)を調整し、銅の溶湯に投入した。Mn量は20wt%に、添加元素は合計18.11wtppmに調整した。

前記Mnと添加元素Ca、P、S、Siを投入して溶解した後、この銅マンガン合金の溶湯を、高真空雰囲気中で水冷銅鑄型に鑄込んでインゴットを得た。次に、製造したインゴットの表面層を除去して $\phi 180 \times 60$ tとした後、鍛造比4.8で鍛造して $\phi 200$ tとした。その後、圧下率60%で圧延して $\phi 440 \times 10$ tとした。

[0090] 次に、350°Cで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した。これを、機械加工で直径430mm、厚さ7mmのターゲットに加工した。

このターゲットの作製に際しては、切削(研削)及び研磨を、研削用砥粒を備えた回転体を用いて実施した。

このターゲットのMnの含有量、添加元素量(不純物元素量)を測定した結果及び実施例1と同様の切削性の評価を、同様に表1に示す。

[0091] 次に、スパッタリングによって形成した薄膜の膜質評価として、実施例9のターゲットをスパッタして成膜し、パーティクルの評価を、実施例1と同様に行った。

[0092] 表1に示す通り、実施例7のターゲットを製造する場合の切削性は良好であり、また実施例9のターゲットを用いて形成した薄膜は、パーティクルの発生が0.08 μ m以上のパーティクル数で19.7個/ウエハー、0.2 μ m以上のパーティクル数で6.6個/ウエハーとなり、パーティクル発生数が少ない結果となった。

[0093] (比較例9)

比較例9では、純度4N5の高純度銅（Cu）を、カーボンルツボ（坩堝）を用いて高真空雰囲気中で溶解した。また、純度5Nの高純度マンガン（Mn）を調整し、銅の溶湯に投入した。Mn量は20wt%に、添加元素は合計24.8wtppmに調整した。

前記Mnと添加元素Ca、P、S、Siを投入して溶解した後、この銅マンガン合金の溶湯を、高真空雰囲気中で水冷銅鑄型に鑄込んでインゴットを得た。次に、製造したインゴットの表面層を除去してφ180×60tとした後、鍛造比2.3で鍛造してφ200とした。その後、圧下率50%で圧延してφ440×10tとした。

[0094] 次に、300°Cで15分間熱処理後、ターゲット全体を急冷してターゲット素材とした。これを機械加工で直径430mm、厚さ7mmのターゲットに加工した。

このターゲットのMnの含有量、添加元素量を測定した結果及び実施例1と同様の切削性の評価を、同様に表1に示す。

[0095] 次に、スパッタリングによって形成した薄膜の膜質評価として、比較例9のターゲットをスパッタして成膜し、パーティクルの評価を、実施例1と同様に行った。

[0096] 表1に示す通り、比較例9のターゲットを製造する場合の切削性は不良であり、また比較例9のターゲットを用いて形成した薄膜は、パーティクルの発生が0.08μm以上のパーティクル数で102.3個/ウエハー、0.2μm以上のパーティクル数で43.6個/ウエハーとなり、パーティクル発生数が著しく多くなった。Ca、P、S、Siの合計量が多すぎる場合は、切削不良、パーティクル発生数の増加の原因となることが分かった。

[0097] （実施例10）

実施例10では、純度5N5の高純度銅（Cu）を、カーボンルツボ（坩堝）を用いて高真空雰囲気中で溶解した。また、純度5Nの高純度マンガン（Mn）を調整し、銅の溶湯に投入した。Mn量は0.05wt%に、添加元素は合計0.01wtppmに調整した。

前記Mnと添加元素Ca、P、S、Siを投入して溶解した後、この銅マンガ合金の溶湯を、高真空雰囲気中で水冷銅鑄型に鑄込んでインゴットを得た。次に、製造したインゴットの表面層を除去して $\phi 180 \times 60$ tとした後、鍛造比4.8で鍛造して $\phi 200$ とした。その後、圧下率60%で圧延して $\phi 440 \times 10$ tとした。

[0098] 次に、 350°C で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した。これを、機械加工で直径430mm、厚さ7mmのターゲットに加工した。

このターゲットの作製に際しては、切削（研削）及び研磨を、研削用砥粒を備えた回転体を用いて実施した。

このターゲットのMnの含有量、添加元素量（不純物元素量）を測定した結果及び実施例1と同様の切削性の評価を、同様に表1に示す。

[0099] 次に、スパッタリングによって形成した薄膜の膜質評価として、実施例10のターゲットをスパッタして成膜し、パーティクルの評価を、実施例1と同様に行った。

[0100] 表1に示す通り、実施例10のターゲットを製造する場合の切削性は良好であり、また実施例10のターゲットを用いて形成した薄膜は、パーティクルの発生が $0.08\mu\text{m}$ 以上のパーティクル数で3.2個/ウエハー、 $0.2\mu\text{m}$ 以上のパーティクル数で10.9個/ウエハーとなり、パーティクル発生数が少ない結果となった。

[0101] （実施例11）

実施例11では、純度5N5の高純度銅（Cu）を、カーボンルツボ（坩堝）を用いて高真空雰囲気中で溶解した。また、純度5Nの高純度マンガ（Mn）を調整し、銅の溶湯に投入した。Mn量は0.05wt%に、添加元素は合計19.05wtppmに調整した。

前記Mnと添加元素Ca、P、S、Siを投入して溶解した後、この銅マンガ合金の溶湯を、高真空雰囲気中で水冷銅鑄型に鑄込んでインゴットを得た。次に、製造したインゴットの表面層を除去して $\phi 180 \times 60$ tとした

後、鍛造比4.8で鍛造してφ200とした。その後、圧下率60%で圧延してφ440×10tとした。

[0102] 次に、350°Cで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した。これを、機械加工で直径430mm、厚さ7mmのターゲットに加工した。

このターゲットの作製に際しては、切削（研削）及び研磨を、研削用砥粒を備えた回転体を用いて実施した。

このターゲットのMnの含有量、添加元素量（不純物元素量）を測定した結果及び実施例1と同様の切削性の評価を、同様に表1に示す。

[0103] 次に、スパッタリングによって形成した薄膜の膜質評価として、実施例11のターゲットをスパッタして成膜し、パーティクルの評価を、実施例1と同様に行った。

[0104] 表1に示す通り、実施例11のターゲットを製造する場合の切削性は良好であり、また実施例11のターゲットを用いて形成した薄膜は、パーティクルの発生が0.08μm以上のパーティクル数で5.9個/ウエハー、0.2μm以上のパーティクル数で22.9個/ウエハーとなり、パーティクル発生数が少ない結果となった。

[0105] （実施例12）

実施例12では、純度5N5の高純度銅（Cu）を、カーボンルツボ（坩堝）を用いて高真空雰囲気中で溶解した。また、純度5Nの高純度マンガン（Mn）を調整し、銅の溶湯に投入した。Mn量は5wt%に、添加元素は合計0.01wtppmに調整した。前記Mnと添加元素Ca、P、S、Siを投入して溶解した後、この銅マンガン合金の溶湯を、高真空雰囲気中で水冷銅鑄型に鑄込んでインゴットを得た。次に、製造したインゴットの表面層を除去してφ180×60tとした後、鍛造比4.8で鍛造してφ200とした。その後、圧下率60%で圧延してφ440×10tとした。

[0106] 次に、350°Cで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した。これを、機械加工で直径430mm、厚さ7mmのターゲット

に加工した。

このターゲットの作製に際しては、切削（研削）及び研磨を、研削用砥粒を備えた回転体を用いて実施した。このターゲットのMnの含有量、添加元素量（不純物元素量）を測定した結果及び実施例1と同様の切削性の評価を、同様に表1に示す。

[0107] 次に、スパッタリングによって形成した薄膜の膜質評価として、実施例12のターゲットをスパッタして成膜し、パーティクルの評価を、実施例1と同様に行った。

[0108] 表1に示す通り、実施例7のターゲットを製造する場合の切削性は良好であり、また実施例9のターゲットを用いて形成した薄膜は、パーティクルの発生が0.08 μ m以上のパーティクル数で3.1個/ウエハー、0.2 μ m以上のパーティクル数で11.3個/ウエハーとなり、パーティクル発生数が少ない結果となった。

[0109] （実施例13）

実施例13では、純度5N5の高純度銅（Cu）を、カーボンルツボ（坩堝）を用いて高真空雰囲気中で溶解した。また、純度5Nの高純度マンガン（Mn）を調整し、銅の溶湯に投入した。Mn量は5wt%に、添加元素は合計19.05wtppmに調整した。

前記Mnと添加元素Ca、P、S、Siを投入して溶解した後、この銅マンガン合金の溶湯を、高真空雰囲気中で水冷銅鑄型に鑄込んでインゴットを得た。次に、製造したインゴットの表面層を除去して ϕ 180 \times 60tとした後、鍛造比4.8で鍛造して ϕ 200とした。その後、圧下率60%で圧延して ϕ 440 \times 10tとした。

[0110] 次に、350 $^{\circ}$ Cで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した。これを、機械加工で直径430mm、厚さ7mmのターゲットに加工した。

このターゲットの作製に際しては、切削（研削）及び研磨を、研削用砥粒を備えた回転体を用いて実施した。

このターゲットのMnの含有量、添加元素量（不純物元素量）を測定した結果及び実施例1と同様の切削性の評価を、同様に表1に示す。

[0111] 次に、スパッタリングによって形成した薄膜の膜質評価として、実施例13のターゲットをスパッタして成膜し、パーティクルの評価を、実施例1と同様に行った。

[0112] 表1に示す通り、実施例13のターゲットを製造する場合の切削性は良好であり、また実施例9のターゲットを用いて形成した薄膜は、パーティクルの発生が0.08 μ m以上のパーティクル数で6.2個/ウエハー、0.2 μ m以上のパーティクル数で25.3個/ウエハーとなり、パーティクル発生数が少ない結果となった。

[0113] （実施例14）

実施例14では、純度5N5の高純度銅（Cu）を、カーボンルツボ（坩堝）を用いて高真空雰囲気中で溶解した。また、純度5Nの高純度マンガン（Mn）を調整し、銅の溶湯に投入した。Mn量は20wt%に、添加元素は合計0.01wtppmに調整した。

前記Mnと添加元素Ca、P、S、Siを投入して溶解した後、この銅マンガン合金の溶湯を、高真空雰囲気中で水冷銅鑄型に鑄込んでインゴットを得た。次に、製造したインゴットの表面層を除去して ϕ 180 \times 60tとした後、鍛造比4.8で鍛造して ϕ 200とした。その後、圧下率60%で圧延して ϕ 440 \times 10tとした。

[0114] 次に、350 $^{\circ}$ Cで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した。これを、機械加工で直径430mm、厚さ7mmのターゲットに加工した。

このターゲットの作製に際しては、切削（研削）及び研磨を、研削用砥粒を備えた回転体を用いて実施した。

このターゲットのMnの含有量、添加元素量（不純物元素量）を測定した結果及び実施例1と同様の切削性の評価を、同様に表1に示す。

[0115] 次に、スパッタリングによって形成した薄膜の膜質評価として、実施例14

のターゲットをスパッタして成膜し、パーティクルの評価を、実施例1と同様に行った。

[0116] 表1に示す通り、実施例14のターゲットを製造する場合の切削性は良好であり、また実施例14のターゲットを用いて形成した薄膜は、パーティクルの発生が0.08 μ m以上のパーティクル数で3.5個/ウエハー、0.2 μ m以上のパーティクル数で13.2個/ウエハーとなり、パーティクル発生数が少ない結果となった。

[0117] (実施例15)

実施例15では、純度5N5の高純度銅(Cu)を、カーボンルツボ(坩堝)を用いて高真空雰囲気中で溶解した。また、純度5Nの高純度マンガン(Mn)を調整し、銅の溶湯に投入した。Mn量は20wt%に、添加元素は合計19.05wtppmに調整した。

前記Mnと添加元素Ca、P、S、Siを投入して溶解した後、この銅マンガン合金の溶湯を、高真空雰囲気中で水冷銅鑄型に鑄込んでインゴットを得た。次に、製造したインゴットの表面層を除去して ϕ 180 \times 60tとした後、鍛造比4.8で鍛造して ϕ 200とした。その後、圧下率60%で圧延して ϕ 440 \times 10tとした。

[0118] 次に、350°Cで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した。これを、機械加工で直径430mm、厚さ7mmのターゲットに加工した。

このターゲットの作製に際しては、切削(研削)及び研磨を、研削用砥粒を備えた回転体を用いて実施した。

このターゲットのMnの含有量、添加元素量(不純物元素量)を測定した結果及び実施例1と同様の切削性の評価を、同様に表1に示す。

[0119] 次に、スパッタリングによって形成した薄膜の膜質評価として、実施例15のターゲットをスパッタして成膜し、パーティクルの評価を、実施例1と同様に行った。

[0120] 表1に示す通り、実施例15のターゲットを製造する場合の切削性は良好で

あり、また実施例 15 のターゲットを用いて形成した薄膜は、パーティクルの発生が $0.08 \mu\text{m}$ 以上のパーティクル数で 7.9 個/ウエハー、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上のパーティクル数で 22.1 個/ウエハーとなり、パーティクル発生数が少ない結果となった。

産業上の利用可能性

[0121] 本発明の高純度銅マンガン合金スパッタリングターゲットは、銅に適切な量の Mn 元素と無害な範囲で添加元素を含有させることにより、ターゲット材料の切削性を改善するものである。ターゲットの製作に際しては、溶解鋳造した銅マンガン合金インゴットを加工して、所定の寸法のターゲット形状に加工した後、表面を切削して製作されるが、ターゲット材料の切削性を改善することにより、ターゲットの加工性を良好にすると共に、ターゲットの表面の平滑性を改善し、スパッタリング時のパーティクルの発生を抑制することが可能となる優れた効果を有する。

これによって、微細化・高集積化が進む半導体製品の歩留まりや信頼性を向上させる。高純度銅マンガン合金固有の特性である自己拡散抑制機能を有し、活性な Cu の拡散による配線周囲の汚染を効果的に防止ことができ、エレクトロマイグレーション (EM) 耐性、耐食性等に優れた半導体用銅合金配線の形成に有用である。

請求の範囲

- [請求項1] MnO. 05～20wt%を含有し、添加元素を除き、残部がCu及び不可避免的不純物である高純度銅マンガン合金スパッタリングターゲットであって、該ターゲットはP：0.001～0.06wtppm及びS：0.005～5wtppmを含有すると共に、さらにCaとSiを含有し、P、S、Ca、Siの合計量が0.01～20wtppmであることを特徴とする高純度銅マンガン合金スパッタリングターゲット。
- [請求項2] MnO. 05～20wt%を含有し、添加元素を除き、残部がCu及び不可避免的不純物である高純度銅マンガン合金スパッタリングターゲットであって、該ターゲットはP：0.001～0.06wtppm及びS：0.005～5wtppmを含有すると共に、さらにCaとSiを含有し、P、S、Ca、Siの合計量が0.1～15wtppmであることを特徴とする高純度銅マンガン合金スパッタリングターゲット。
- [請求項3] MnO. 05～20wt%を含有し、添加元素を除き、残部がCu及び不可避免的不純物である高純度銅マンガン合金スパッタリングターゲットであって、該ターゲットはP：0.001～0.06wtppm及びS：0.005～5wtppmを含有すると共に、さらにCaとSiを含有し、P、S、Ca、Siの合計量が1～10wtppmであることを特徴とする高純度銅マンガン合金スパッタリングターゲット。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/050002

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-53445 A (Mitsubishi Materials Corp.), 11 March 2010 (11.03.2010), entire text & US 2011/0281134 A1 & WO 2010/013497 A1 & CN 102177273 A & KR 10-2011-0042199 A & TW 201022459 A	1-3
A	JP 2007-51351 A (Mitsubishi Materials Corp.), 01 March 2007 (01.03.2007), entire text & US 2009/0101495 A1 & WO 2007/020981 A1 & CN 101243201 A	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C23C14/34(2006.01)i, H01L21/285(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C23C14/34, H01L21/285, C22C9/05

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 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2013年
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録実用新案公報 1994-2013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)
 JSTPlus(JDreamII)

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	WO 2008/041535 A1 (日鉱金属株式会社) 2008.04.10, 全文 & JP 4955008 B & JP 2012-149346 A & US 2010/0013096 A1 & EP 2014787 A1 & KR 10-2009-0031508 A & CN 101473059 A & TW 200821401 A	1-3
A	WO 2010/038642 A1 (日鉱金属株式会社) 2010.04.08, 全文 & JP 4680325 B & EP 2330231 A1 & CN 102165093 A & KR 10-2011-0042235 A & TW 201026869 A	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 12.03.2013	国際調査報告の発送日 26.03.2013
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 安齋 美佐子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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	JP 2010-53445 A (三菱マテリアル株式会社) 2010.03.11, 全文 & US 2011/0281134 A1 & WO 2010/013497 A1 & CN 102177273 A & KR 10-2011-0042199 A & TW 201022459 A	1 - 3
A	JP 2007-51351 A (三菱マテリアル株式会社) 2007.03.01, 全文 & US 2009/0101495 A1 & WO 2007/020981 A1 & CN 101243201 A	1 - 3