



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104812920 B

(45)授权公告日 2016.11.02

(21)申请号 201380061284.9

(22)申请日 2013.12.03

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104812920 A

(43)申请公布日 2015.07.29

(30)优先权数据

2012-288705 2012.12.28 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.05.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/082439 2013.12.03

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/103626 JA 2014.07.03

(73)专利权人 三菱综合材料株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 大久保清之 小出正登

(74)专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司

公司 11018

代理人 康泉 王珍仙

(51)Int.Cl.

G22C 9/00(2006.01)

B21B 3/00(2006.01)

B22D 11/00(2006.01)

G22C 9/01(2006.01)

G22C 9/05(2006.01)

G23C 14/34(2006.01)

G22F 1/00(2006.01)

G22F 1/08(2006.01)

(56)对比文件

CN 102203916 A, 2011.09.28, 说明书第0016, 0043段, 表1.

CN 102652182 A, 2012.08.29, 权利要求1, 说明书第0015段.

JP 特开平5-311424 A, 1993.11.22, 全文.

JP 特开2009-215613 A, 2009.09.24, 全文.

审查员 艾芬

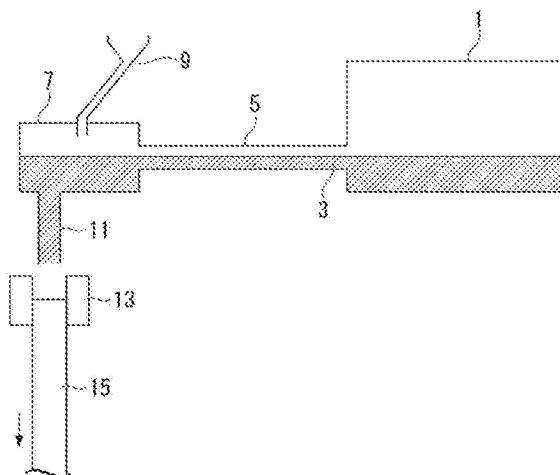
权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54)发明名称

溅射靶用铜合金制热轧板及溅射靶

(57)摘要

一种对通过连续铸造法所铸造的铸块进行热轧而成的热轧板,本发明的热轧板由含有0.5~10.0原子%的Ca且剩余部分由Cu及不可避免的杂质所成的铜合金所构成,并且Cu基体中的Cu- α 相结晶粒的平均粒径在5~60 μ m的范围内。



1. 一种溅射靶用铜合金制热轧板, 其为对通过连续铸造法所铸造的铸块进行热轧而成的热轧板, 其特征在于,

所述热轧板由铜合金所构成, 该铜合金含有0.5~10.0原子%的Ca且剩余部分由Cu及不可避免的杂质构成, 并且Cu基体中的Cu- α 相结晶粒的平均粒径在5~60 μm 的范围内, 还分散有Cu-Ca系晶析物。

2. 根据权利要求1所述的溅射靶用铜合金制热轧板, 其特征在于,
所述铜合金中的Ca含量在0.5~6.0原子%的范围内。

3. 根据权利要求1或2中任一项所述的溅射靶用铜合金制热轧板, 其特征在于,
所述铜合金进一步含有合计为10.0原子%以下的选自Mg:0.1~5.0原子%、Mn:0.1~5.0原子%、Al:0.1~5.0原子%及P:0.001~0.1原子%中的一种以上。

4. 一种溅射靶, 其特征在于,
所述溅射靶由权利要求1至3中任一项所述的溅射靶用铜合金制热轧板所构成。

溅射靶用铜合金制热轧板及溅射靶

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在通过溅射将例如作为薄膜电晶体的栅极电极、源极电极、漏极电极等的线路膜的铜合金膜形成于由玻璃、非晶质Si或二氧化硅等所构成的基板上时,被用作该溅射时的溅射靶的铜合金制溅射靶,以及该溅射靶中所使用的热轧板,尤其涉及一种由Cu-Ca系合金(含有Ca的铜合金)所构成的溅射靶及热轧板。

[0002] 本申请基于2012年12月28日在日本申请的专利申请2012-288705号主张优先权,将其内容援用于此。

背景技术

[0003] 众所周知,液晶显示器或有机EL显示器等的平面显示器被设为在玻璃等基板上形成薄膜电晶体(以下记载为“TFT”)的结构。另一方面,近年来由于对薄型电视的大型化、精细化的要求,对于采用这种TFT的显示器面板(TFT面板),也要求可达到大型、高精细。

[0004] 以往,作为大型、高精细的TFT面板的栅极电极、源极电极、漏极电极等的线路膜,较多使用由铝(Al)系材料所构成的线路膜,但近年来为了实现线路膜的低电阻化,正在推行使用导电率比Al更高的铜(Cu)系材料。

[0005] 然而,作为用于TFT面板的线路膜的铜系材料,提出了各种铜合金,近年来例如专利文献1、专利文献2所示,Cu-Ca合金受到瞩目。由Cu-Ca合金所构成的线路膜,不仅比电阻低于Al系材料,且与作为基板的玻璃等的紧密性优异。当通过这种Cu-Ca合金来形成TFT面板的线路膜时,通常适用溅射,此时使用由Cu-Ca合金所构成的溅射靶。

[0006] 专利文献1:日本专利公开2009-215613号公报

[0007] 专利文献2:日本专利公开2010-103331号公报

[0008] 当使用如专利文献1或专利文献2所示的由Cu-Ca合金所构成的靶材来进行溅射时,有时会产生异常放电(电弧),因此有时无法得到均匀的线路膜。在此,所谓异常放电是指与正常的溅射时相比,突然急剧流通极高的电流而急剧产生异常大的放电的现象,若产生这种异常放电,则有可能成为粒子的产生原因或是使沉积膜的膜厚不均匀。因此期望溅射时尽可能地避免异常放电。然而,专利文献1、2中,关于防止上述异常放电的产生的内容,并未具体地公开。

[0009] 专利文献1、2中记载有在制造由添加Ca的Cu-Ca系合金所构成的溅射靶时,将合金熔融金属铸造于碳铸模,进行热轧后,最终进行消除应力退火并对所得的轧制件的表面进行车床加工的内容,但如此得到的溅射靶,在溅射时必须可靠并稳定地防止异常放电的产生。

[0010] 即,根据本发明人们的实验,得知当构成溅射靶的Cu-Ca系合金中的Cu基体中的Cu- α 相的结晶粒径较大时,容易产生异常放电,但在专利文献1、2中,并未考虑到Cu基体中的Cu- α 相的结晶粒径,且在专利文献1、2中的溅射靶中,由于作为铸造方法而适用铸造于碳铸模的方法,因此Cu- α 相的结晶粒径容易增大,认为这种情况是溅射时产生异常放电的原因之一。

发明内容

[0011] 本发明是根据以上所述情况为背景而完成的,其课题在于提供一种在将Cu-Ca合金等的主要添加Ca作为相对于Cu的合金元素的Cu-Ca系合金用作溅射靶时,可抑制在溅射时的异常放电的频繁产生的溅射靶用的热轧板,以及由该热轧板所构成的溅射靶。

[0012] 当使用由Cu-Ca系合金所构成的靶材来进行溅射时,关于可能产生异常放电的原因,在经过本发明人们的调查、研究后,得知作为靶材的Cu-Ca系合金中的Cu基体中的Cu- α 相的结晶粒径,对于异常放电的产生会造成极大影响。即,若Cu基体中的Cu- α 相的结晶粒径粗大,则容易产生异常放电。因此,为了防止异常放电的产生,优选使溅射靶的Cu基体中的Cu- α 相的结晶粒微细化。

[0013] 另外,为了使Cu- α 相的结晶粒径微细化,也可考虑在热轧后,进行冷加工或消除应力退火等的适当的加工热处理。然而,Cu-Ca系合金,由于Cu-Ca系晶析物比较脆,因此冷加工性差,以目前的状况难以适用于实际大量生产规模中的溅射靶的制造。

[0014] 然而,本发明人们发现,溅射靶的Cu基体中的Cu- α 相的结晶粒尺寸,与Cu-Ca系合金的铸造时的凝固速度、以及晶析于铸块的晶析物有关。

[0015] 即,若Cu-Ca系合金的铸造时的凝固速度小,则铸块的巨型组织增大,即使是对该铸块进行热轧使其再结晶的组织,结晶组织也呈现粗大化的倾向,所得到的热轧板的Cu基体中的Cu- α 相的结晶粒径增大。

[0016] 另外,Cu-Ca系合金的铸造时的凝固速度,也对铸造时所晶析的晶析物的尺寸造成影响,凝固速度越小,晶析物呈现出越大的倾向,此时如下所述,在热轧时通过再结晶动作,使热轧板的Cu基体中的Cu- α 相的结晶粒径增大。

[0017] 在此,Cu-Ca系合金中,Ca在Cu基体中几乎无法固溶,因此在熔解铸造时,Ca的绝大部分作为以Cu₅Ca为代表的Cu-Ca系晶析物的方式晶析于铸块中。该晶析物的尺寸受到铸造时的凝固速度的影响,通常是凝固速度越慢,晶析物越大。因此,若不适当地控制铸造时的凝固速度,则会成为晶析出大量的粗大晶析物的铸块组织。如此,当晶析于铸块中的晶析物粗大时,晶析物的分散密度变小。另一方面,晶析物在铸造后的热轧工序中的再结晶时,相对于再结晶粒的成长会成为阻碍,但当晶析物的分散密度较小时,晶析物无法充分地发挥所述效果,使再结晶粒容易变得粗大化。

[0018] 另一方面,溅射是通过Ar等的溅射气体的离子从靶材表面撞击出原子,并使该原子沉积于对象基材而进行,在该过程中,靶材表面逐渐后退。在此,当使用由Cu-Ca系合金所构成的靶材来进行溅射时,暴露于靶材表面的Cu基体的Cu- α 相结晶粒,由于每个不同的相邻的结晶粒,其结晶方位不同,因此原子被撞击的速度会因不同的相邻的结晶粒而不同,因此靶材表面的溅射速度也通常因不同的相邻的结晶粒而不同。因此,若Cu基体的Cu- α 相结晶粒粗大,则由于上述溅射速度的差,而在相邻的结晶粒间产生阶差。并且,如此若在溅射的进行中靶材表面产生较大阶差,则在该阶差的突出侧产生电流集中,而容易导致异常放电。

[0019] 然而,本发明人们发现,若适用连续铸造法,则能够增大铸造时的凝固速度而使Cu-Ca系合金的铸造组织微细化,同时使铸块中的Cu-Ca系晶析物的粒径微细化,结果可缩小热轧板的Cu基体中的Cu- α 相的结晶粒径。另外,在该情况下,当使用由Cu-Ca系合金所构

成的靶材来进行溅射时,针对靶材的Cu-Ca系合金中的Cu基体中的Cu- α 相结晶粒对于异常放电的产生频率所造成的影响详细地调查并探讨,结果发现通过将Cu- α 相结晶粒的平均粒径限制在5~60 μm 的范围内,能够可靠并稳定地抑制异常放电的产生,因而完成本发明。

[0020] 因此,本发明的基本形态(第1形态)的溅射靶用铜合金制热轧板为对通过连续铸造法所铸造的铸块进行热轧而成的热轧板,其中,所述热轧板由铜合金所构成,该铜合金含有0.5~10.0原子%的Ca且剩余部分由Cu及不可避免的杂质构成,并且Cu基体中的Cu- α 相结晶粒的平均粒径在5~60 μm 的范围内。另外,在本说明书中,记载有连续铸造法包含半连续铸造法及完全连续铸造法。

[0021] 根据这种本发明的基本形态,通过将溅射靶用铜合金制热轧板的Cu基体中的Cu- α 相结晶粒的平均粒径限制在5~60 μm 的范围内,当使用由该热轧板所制作的溅射靶来进行溅射时,可抑制异常放电的频繁产生。并且,由于该靶材适用连续铸造法所铸造出,因此可提高铸造时的凝固速度,其结果能够使铸块组织微细化,并且使铸块中的Cu-Ca系晶析物微细化,这些作用相互结合,能够使热轧工序中的再结晶粒微细化,且能够如上所述将热轧板的Cu基体中的Cu- α 相结晶粒形成为平均粒径在5~60 μm 的微细结晶粒。另外,由于适用连续铸造法所铸造出,因此能够以高生产率制造。

[0022] 另外,本发明的第2形态的溅射靶用铜合金制热轧板,其中在所述第1形态的溅射靶用铜合金制热轧板中,所述铜合金中的Ca含量在0.5~6.0原子%的范围内。

[0023] 如此,Ca含量在0.5~6.0原子%的范围内的溅射靶用铜合金制热轧板,适用连续铸造法作为其制造的铸造方法,能够以更高的生产率制造。

[0024] 并且,本发明的第3形态的溅射靶用铜合金制热轧板,其中在所述第1、第2形态中任一形态的溅射靶用铜合金制热轧板中,所述铜合金进一步含有合计为10.0原子%以下的选自Mg:0.1~5.0原子%、Mn:0.1~5.0原子%、Al:0.1~5.0原子%及P:0.001~0.1原子%中的一种以上。

[0025] 在这种第3形态的溅射靶用铜合金制热轧板中,能够进一步提高使用该靶材并通过溅射而形成于基板上的线路膜的紧密性等性能。

[0026] 另外,本发明的溅射靶由第1至第3形态中任一形态的溅射靶用铜合金制热轧板所构成。

[0027] 根据本发明的溅射靶用铜合金制热轧板或使用该热轧板的溅射靶,在使用该靶材并在基板上进行溅射以形成由Cu-Ca系合金所构成的线路膜时,能够抑制在溅射时的异常放电的产生,其结果可预先防止因异常放电所引起的粒子的产生或线路膜的膜厚不均匀,而能够形成比电阻较低且相对于基板的紧密性也稳定的优异的线路膜。

附图说明

[0028] 图1是表示在本发明的溅射靶用铜合金制热轧板的制造过程中,将连续铸造法适用于Cu-Ca系合金原材料的铸造时的连续铸造的概要的概略图。

[0029] 图2是在本发明的溅射靶用铜合金制热轧板的制造过程中,在该垂直剖面位置表示用于将连续铸造法适用在Cu-Ca系合金原材料的铸造的优选铸模的示意图。

[0030] 图3是表示在本发明的实施例中,用于Cu基体中的Cu- α 相结晶粒的粒径测定的样本选取位置的Cu-Ca系合金热轧板的概略图。

具体实施方式

[0031] 以下,更详细地说明本发明的溅射靶用铜合金制热轧板、以及使用该热轧板的溅射靶。

[0032] 本发明的溅射靶用铜合金制热轧板,该成分组成基本上由含有0.5~10.0原子%的Ca且剩余部分由Cu及不可避免的杂质所成的铜合金所构成,并且可根据需要,由含有合计为10.0原子%以下的选自Mg:0.1~5.0原子%、Mn:0.1~5.0原子%、Al:0.1~5.0原子%、及P:0.001~0.1原子%中的一种以上的铜合金所构成。

[0033] 在此,首先对这种铜合金的成分组成的限定理由进行说明。

[0034] Ca 0.5~10.0原子%:

[0035] Ca在本发明中成为对象的Cu-Ca系铜合金中为基本的合金元素,用于TFT线路使用Cu-Ca系铜合金作为溅射靶而所得的Cu-Ca系铜合金膜,不仅显示出作为线路层的比电阻较低的特性,且相对于由玻璃或Si、二氧化硅等构成的基板的紧密性优异,并且根据溅射条件等无需形成由昂贵的Mo或Ti等所构成的基底层,从而能够实现低成本化,并且,在TFT制作过程中,能够防止由于一般所适用的各种热处理而导致线路膜的紧密性降低的情况。因此,本发明中,作为通过溅射将这种Cu-Ca系铜合金膜形成于基板上时的溅射靶的原材料,使用由含有Ca的Cu-Ca系合金所构成的热轧板。

[0036] 在此,当Cu-Ca系合金中Ca小于0.5原子%时,通过溅射形成于基板上的Cu-Ca系合金膜的Ca含量过少,无法得到上述效果。另一方面,当Cu-Ca系合金中Ca超过10.0原子%时,连续铸造(包括后述的完全连续铸造及半连续铸造)时的铸造性恶化。具体而言,凝固不久后的初期凝固壳的强度降低,使初期凝固壳产生破裂,而有可能难以铸造。并且,当Ca超过10.0原子%时,热轧性也降低,而且铸块组织也有可能变得不均匀。因此,本发明的溅射靶用铜合金制热轧板的Cu-Ca系合金的Ca含量设为0.5~10.0原子%的范围内。

[0037] 然而,一般而言作为铜合金的连续铸造法,有在分批式的熔解炉中进行熔解原料的熔解,并以连续性的某长度仅进行铸造的半连续铸造法;以及也连续地进行熔解原料的熔解,且原理上以无限制的 length 进行铸造的完全连续铸造法,前者的半连续铸造法的情况下,只要是Ca含量为10.0原子%左右的铜合金,则可无阻碍地进行铸造,但后者的完全连续铸造法的情况下,若Ca超过6.0原子%,则在熔解铸造时由于Ca添加用材料的大量连续添加,使铸造时的熔融金属温度降低,而有可能难以铸造,因此,当适用完全连续铸造法时,Ca优选为6.0原子%以下,更优选为4.0原子%以下。另外,一般而言,若Ca含量较多,则显示在铸造时所晶析的Cu-Ca系晶析物的粒径有增大的倾向,但当适用大量生产规模的完全连续铸造或半连续铸造时,若Ca为10.0原子%以下,则如后述说明的那样可通过适当地控制铸造时的凝固速度,降低铸造时所晶析的Cu-Ca系晶析物的粒径,由此能够将热轧板的Cu基体中的Cu- α 相结晶粒的平均粒径调整为本发明所规定的既定尺寸以下。

[0038] 本发明的溅射靶用铜合金制热轧板,只要基本上可由上述的含有0.5~10.0原子%的Ca的Cu-Ca系合金所构成即可,对于可使用在溅射靶的Cu-Ca系合金制热轧板,均可适用。即,可根据需要添加能够与Ca一同添加的作为溅射靶材的合金元素。其代表性元素有Mg、Mn、Al、P,关于这些元素,可容许含有合计为10.0原子%以下的选自Mg:0.1~5.0原子%、Mn:0.1~5.0原子%、Al:0.1~5.0原子%、及P:0.001~0.1原子%中的一种以上。以

下对这些根据需要所添加的选择性添加元素进行说明。

[0039] Mg:

[0040] 当利用使用由Cu-Ca合金中添加有Mg的合金所构成的热轧板的靶材进行溅射以形成TFT线路膜时,Mg有助于提升线路膜相对于基板的阻障性,并提升相对于基板的紧密性。当Mg添加量小于0.1原子%时,无法充分得到该效果,超过5.0原子%时,线路膜的比电阻增大而不适合作TFT线路膜。因此,在添加Mg时的Mg添加量设为0.1~5.0原子%的范围内。

[0041] Mn:

[0042] 当利用使用由Cu-Ca合金中添加有Mn的合金所构成的热轧板的靶材进行溅射以形成TFT线路膜时,Mn通过与Ca共存,而提升线路膜相对于基板的紧密性及化学稳定性。当Mn添加量小于0.1原子%时,无法充分得到这些效果,超过5.0原子%时,线路膜的比电阻增大而不适合作TFT线路膜。因此,在添加Mn时的Mn添加量设为0.1~5.0原子%的范围内。

[0043] Al:

[0044] 当利用使用由Cu-Ca合金中添加有Al的合金所构成的热轧板的靶材进行溅射以形成TFT线路膜时,Al通过与Ca共存,而提升线路膜相对于基板的紧密性及化学稳定性。当Al添加量小于0.1原子%时,无法充分得到这些效果,超过5.0原子%时,线路膜的比电阻增大而不适合作TFT线路膜。因此,在添加Al时的Al添加量设为0.1~5.0原子%的范围内。

[0045] P:

[0046] P为不损害TFT线路膜的比电阻或紧密性等而能够提升铸造性的添加元素。当P添加量小于0.001原子%时,无法充分得到该效果,另一方面,即使添加P超过0.1原子%时,也无法得到更好的铸造性提升效果,而使比电阻值上升。因此,在添加P时的P添加量设为0.001~0.1原子%的范围内。

[0047] 另外,这些Mg、Mn、Al、P的添加量的下限值,仅意味着在主动添加这些元素时的下限值,当然可容许作为杂质而分别含有小于下限值的微量。

[0048] 另外,上述Mg、Mn、Al、P的一种以上的合计含量设为10.0原子%以下的范围内。当这些合计含量超过10.0原子%时,线路膜的比电阻过大,而不适合作TFT线路膜。

[0049] 以上各元素的剩余部分只要基本上为Cu及不可避免的杂质即可。在此,所谓不可避免的杂质,例如有Fe、Si、Ag、S、O、C、H等,这些不可避免的杂质以总量计优选为0.3原子%以下。并且,Co、Cr、Be、Hg、B、Zr等,即使含有以总量计为0.3原子%以下,也不会对本发明的特性造成影响,因此,这些也可容许含有以总量计为0.3原子%以下。

[0050] 本发明中,作为由上述成分组成的合金所构成的溅射靶用铜合金制热轧板,重要的是Cu基体中的Cu- α 相结晶粒的粒径条件。

[0051] 即,如上所述,通过适当地限制Cu基体中的Cu- α 相结晶粒的平均粒径,能够可靠并稳定地抑制利用使用该热轧板的靶材进行溅射时的异常放电的产生。

[0052] 在此,若Cu基体中的Cu- α 相结晶粒的平均粒径超过60 μm ,则整体上粗大结晶粒的比率增加,溅射时容易产生异常放电。

[0053] 另一方面,若Cu- α 相结晶粒的平均粒径为60 μm 以下,则可得到抑制溅射时的异常放电的效果。另外,若将平均粒径限制在40 μm 以下,则可进一步可靠地抑制异常放电的产生。另一方面,若将Cu- α 相结晶粒的平均粒径调整为小于5 μm ,则由于与铸造时的冷却速度的关系,在大量生产规模的通常的完全连续铸造或半连续铸造中较困难,因此,若将平均粒

径限制在小于 $5\mu\text{m}$,则需进行特殊的铸造方案、冷却方案,导致成本的显著上升。

[0054] 因此,本发明中,将Cu基体中的Cu- α 相结晶粒的平均粒径限制在 $5\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ 的范围内。

[0055] 在此,Cu基体中的Cu- α 相结晶粒的粒径依据JIS H0501:1986(伸铜品结晶粒度试验方法,对应于ISO 2624-1973)并通过切割法来测定。并且,所谓平均粒径在 $5\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ 的范围内是指对于热轧板的与轧制面平行的剖面、与轧制面正交且与轧制方向平行的剖面、及与轧制面正交且与轧制方向正交的剖面的以上三个剖面的任意位置,例如以 $500\mu\text{m}\times 700\mu\text{m}$ 的视场测定时的视场内的平均粒径,并且利用所述三个剖面进行平均时的粒径在所述范围内。

[0056] 另外,对于溅射靶用热轧板,在测定Cu基体中的Cu- α 相结晶粒的粒径时,如后述实施例所示,从相当于轧制宽度方向的中央且板厚方向的中央的部位选取测定用样本,并从对应于所述三个剖面的三个方向测定粒径,若在这些三个方向的所述视场中平均粒径在本发明所规定的范围内,则可视为热轧板全体满足本发明所规定的平均粒径。

[0057] 接着对制造本发明的溅射靶用铜合金制热轧板的方法进行说明。

[0058] 在制造本发明的溅射靶用铜合金制热轧板时,基本上熔炼既定成分组成的Cu-Ca系合金,通过连续铸造法进行铸造而形成铸块,并根据需要进行均质化处理后,实施热轧而形成既定板厚的溅射靶用铜合金制热轧板。对所得的热轧板实施适当的机械加工等而加工成既定形状、既定尺寸,由此最终能够得到溅射靶。

[0059] 铸造时,凝固速度越大,铸块组织越微细化。铸块组织对于后续热轧工序中的再结晶动作也会造成影响,一般而言,铸块组织越微细,越容易使再结晶组织微细化。

[0060] 并且,提高铸造时的凝固速度,这有利于通过铸块中的晶析物的微细化来实现热轧时的再结晶粒的微细化。即,铸造时所晶析的Cu-Ca系晶析物,在铸造后的热轧工序中的再结晶时成为再结晶核生成的起点,并且相对于再结晶粒的成长而言成为阻力,因此晶析物越微细,再结晶组织越微细化。另外,当热轧时的温度过高时,再结晶会粗大化,因此热轧时的温度也很重要。

[0061] 从这些观点来看,即使在制造本发明的溅射靶用铜合金制热轧板时,优选尽可能提高凝固速度(制造时的冷却速度)。在以大量生产规模来制造溅射靶用铜合金制热轧板时,作为可得到较大凝固速度的铸造方法,有连续铸造法。因此,本发明中适用连续铸造法。另外,连续铸造法中,从生产率的方面来看,优选适用完全连续铸造法。

[0062] 接着参考图1来说明适用连续铸造法来得到铸块的具体方法的一例,并且对此时用于稳定地提高凝固速度的对策进行说明。

[0063] 图1中,在熔解炉1中熔解电解铜等的高纯度的铜原料。熔解炉1中的熔融金属(熔融铜)表面以碳所密封,并将熔解炉1内的气氛设为惰性气体或还原性气体。在熔解炉1中所熔解的熔融铜3经由以惰性气体或还原性气体所密封的导管5连续地被导入至中间罐7。在中间罐7中附设有用于添加Ca等的合金元素的添加机构9,并以成为目标的成分组成的方式连续地添加Ca等的合金元素。在中间罐7内经成分调整后的铜合金(Cu-Ca系合金)的熔融金属从浇注喷嘴11连续地浇注至连续铸造用铸模13内。在连续铸造用铸模13中凝固的铸块15通过图中未图示的夹送辊等的拉出机构来连续地拉出。

[0064] 在这种连续铸造中,为了提高铸块的凝固速度,而提高铸模的冷却能力,例如增大

铸模的冷却水量固然重要,但根据本发明人们的实验,得知仅单纯地提高铸模全体的冷却能力,实际上会有难以均匀地提高所铸造的铸块中的凝固速度,且难以可靠地实现铸块组织的均匀微细化、晶析物的微细化的可能性。即,在铸模内的凝固开始不久后,有时因凝固收缩而产生铸块表面(凝固壳表面)从铸模内面脱离的现象(所谓模脱离),若这种模脱离的尺寸(铸模内面与铸块表面之间的间隙的尺寸)较大,则在该部分中从铸块表面的散热不充分,有时会使凝固速度降低。并且,根据铸模的形状(应铸造的铸块的剖面形状)或冷却方案,这种模脱离有时会显著的增大。

[0065] 并且,在连续铸造中,铸模的锥面(铸模内面相对于垂直面的倾斜角度)对于模脱离也会造成影响。即,随着在铸模内凝固的进行并被拉往下方,不论是短边侧或长边侧,由于铸块的凝固收缩,越往铸模内的下方,铸模的外尺寸越小,因此,若铸模不具有锥面,则在铸模内的下部会产生较大的模脱离,这也成为凝固速度降低的原因。因此,如图2所示,通过以既定角度 θ 预先将锥面赋予至铸模13的内面13A,能够避免这种问题。但是,若过度增大锥角 θ ,则使铸块表面与铸模内面之间的摩擦增大,而有可能难以拉出铸块,因此优选适当地设定锥角。

[0066] 在以上所述的铸造阶段中,含有0.5~10.0原子%的Ca的Cu-Ca系合金中,由于Ca几乎不会固溶于Cu基质中,因此Ca的绝大部分是作为以Cu₅Ca为代表的Cu-Ca系晶析物的方式晶析出。在此,如上所述,通过适用铸模的适当冷却方案、适当的铸模形状,可均匀地增大凝固速度,由此能够实现铸块组织的微细化,并且防止粗大晶析物的产生。

[0067] 对于如此得到的铸块,可根据需要进行均质化处理,实施热轧而形成既定板厚的溅射靶用铜合金制热轧板。均质化处理及热轧的条件并无特别限定,只要与以往的溅射靶用铜合金制热轧板相同即可,均质化处理例如只要在650~900℃中加热1~4小时即可。并且,热轧只要按照常规方法在再结晶温度以上实施为宜,具体而言,例如只要轧制起始温度设为650~900℃,轧制结束温度设为500~600℃,轧制率设为70~95%即可。

[0068] 在热轧工序中会产生再结晶,但再结晶前的铸块组织越微细,能够越容易使再结晶组织微细化。

[0069] 并且,铸块中的Cu-Ca系晶析物不会固溶于Cu基质中,几乎全量残留于热轧板中,但该晶析物在热轧工序中的再结晶时,作为再结晶核发挥作用,并且相对于再结晶粒的成长而言成为阻力,由此防止再结晶粒的粗大化。因此,铸块中的晶析物越微细,再结晶组织越微细化。

[0070] 如此,通过适用连续铸造法作为铸造方法,并增大铸造时的凝固速度以实现铸块组织的微细化与晶析物的微细化,可容易地实现热轧工序中的再结晶粒的微细化,并防止再结晶粒的粗大化,使热轧板的Cu基体中的Cu- α 相结晶粒微细化,并将该Cu- α 相结晶粒的平均粒径控制在所述范围内。

[0071] 若通过适当的机械加工等,将由以上所得到的Cu-Ca系合金所构成的热轧板加工成既定形状、既定尺寸,则最终能够得到溅射靶。

[0072] 以下,示出本发明的实施例以及比较例。另外,以下的实施例仅用于说明本发明的效果,本发明的技术范围当然并不受限于实施例所记载的构成、工艺、条件。

[0073] 实施例

[0074] 使用图1所示的连续铸造装置,溶解纯度:99.99质量%的电解铜,并通过添加机构

9将Ca添加于熔融铜中,由此铸造出由表1的本发明例的No.1~No.9及比较例的No.10所示的成分组成的Cu-Ca系合金。铸块构成为具有长方形剖面的糕状铸块,该剖面尺寸为260mm×640mm。并且,在铸造时使用碳制模具作为铸模,冷却水量设为2,500升/分钟。并且,铸模的锥面设为长边侧0.4°,短边侧0.4°。拉出速度设为约9cm/min。

[0075] 被铸造出的连续铸造铸块,分割为长度950mm,并通过分批式加热炉以表1所记载的热轧起始温度加热2小时后开始热轧,轧制至板厚成为22mm为止并进行水冷,而形成溅射靶用铜合金制热轧板。热轧结束温度设为550℃。

[0076] 对从所得到的各热轧板切割出的板材的表面进行车床加工,而制作出具有外径200mm×厚度10mm的尺寸的溅射靶。

[0077] 并且,作为适用分批式的铸造法的现有例,首先准备纯度:99.99质量%的无氧铜,在Ar气体气氛中,在高纯度石墨模具内使该无氧铜高频熔解,将Ca添加至所得的熔融金属中,并以成为具有表1的No.11所示的成分组成的熔融金属的方式进行成分调整,将所得的熔融金属铸造于经冷却后的碳铸模,并且实施热轧而形成热轧板,然后进行消除应力退火后,对表面进行车床加工,而制作出具有外径:200mm、厚度:10mm的尺寸的溅射靶。

[0078] 在上述过程中,从各热轧板选取结晶粒径观察用的样本。如图3所示,在热轧板20的前端、中间、后端的三处,从相当于轧制宽度方向的中央且板厚方向的中央的部位选取样本,并从对应于热轧板的与轧制面平行的剖面、与轧制面正交且与轧制方向平行的剖面、及与轧制面正交且与轧制方向正交的剖面的三个剖面的三个方向19A、19B、19C,观察Cu基体中的Cu- α 相结晶粒,依据JIS H0501:1986(伸铜品结晶粒度试验方法,对应于ISO 2624-1973)并通过切割法来测定Cu- α 相结晶粒的平均粒径。

[0079] 将关于No.1~No.11的各热轧板的样本的Cu基体中的Cu- α 相结晶粒的平均粒径示于表1。

[0080] 另一方面,将由如上述所得的No.1~No.11的各合金的热轧板所构成的溅射靶重叠于无氧铜制的背板并予以焊接,由此形成附有背板的靶材。

[0081] 将各靶材安装于溅射装置,并以如下条件进行连续溅射。另外,假设在不同气氛中的溅射而在两种种气氛(Ar气体气氛和Ar-O₂混合气体气氛)中实施溅射。

[0082] 电流:直流方式

[0083] 溅射输出功率:600W

[0084] 到达的真空度: 4×10^{-5} Pa

[0085] 气氛气体组成:Ar气体;90容量%Ar与10容量%的氧气的混合气体两种

[0086] (Ar气体:作为线路膜的溅射。混合气体:作为含氧膜的溅射)

[0087] 溅射压力:0.2Pa

[0088] 溅射时间:8小时

[0089] 在该连续溅射之间,使用附属于电源的电弧计数器,测量总异常放电次数。将该结果示于表1。

[0090] [表1]

[0091]

	No.	组成(原子%)						热轧开始温度 (℃)	Cu-α 相的 结晶粒径 (μm) 平均	异常放电次数 (次)	
		Ca	Mg	Mn	Al	P	Cu			Ar 气体	混合气体
本发明例	1	0.6	—	—	—	—	剩余	778	22	0	1
	2	1.0	—	—	—	—	剩余	769	20	0	1
	3	3.2	—	—	—	—	剩余	767	18	2	2
	4	1.3	—	—	—	—	剩余	665	7	0	1
	5	1.5	1.1	—	—	—	剩余	782	18	3	4
	6	1.6	—	1.0	—	—	剩余	771	18	2	3
	7	1.5	—	—	0.9	—	剩余	760	19	2	3
	8	1.5	0.8	0.6	0.6	0.05	剩余	775	17	3	2
	9	5.8	—	—	—	—	剩余	892	58	5	6
比较例	10	1.7	—	—	—	—	剩余	945	80	15	13
现有例	11	2.1	—	—	—	—	剩余	785	115	23	28

[0092] 表1中, No.1~No.9为Cu-α相结晶粒的平均粒径在5~60μm的范围内的本发明例。

[0093] 另一方面, No.10为Cu-α相结晶粒的平均粒径超过60μm的比较例。

[0094] 另外, No.11为适用分批式的铸造方法所制造的现有例, 此时, Cu-α相结晶粒的平均粒径大幅超过60μm。

[0095] 从表1中可确认到Cu-α相结晶粒的平均粒径在5~60μm的范围内的No.1~No.9的本发明例, 异常放电次数均为较少的6次以下。

[0096] 另一方面, Cu-α相结晶粒的平均粒径超过60μm的No.10的比较例、以及No.11的现有例中, 异常放电次数均为13次以上, 异常放电频繁产生。

[0097] 产业上的可利用性

[0098] 根据本发明, 由于可形成比电阻较低且相对于基板的紧密性也稳定的优异的线路膜, 因此可制造大型、高精细的TFT面板。

[0099] 符号说明

[0100] 1-熔解炉, 3-熔融铜, 7-中间罐, 13-铸模, 15-铸块。

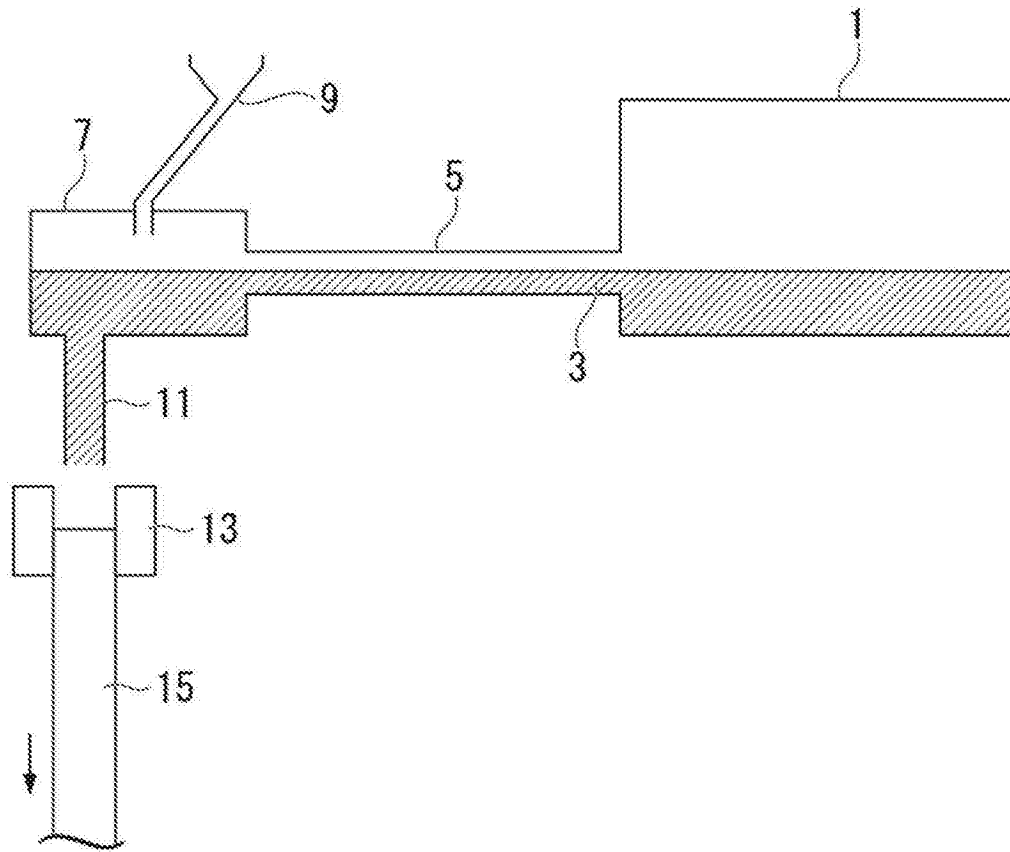


图1

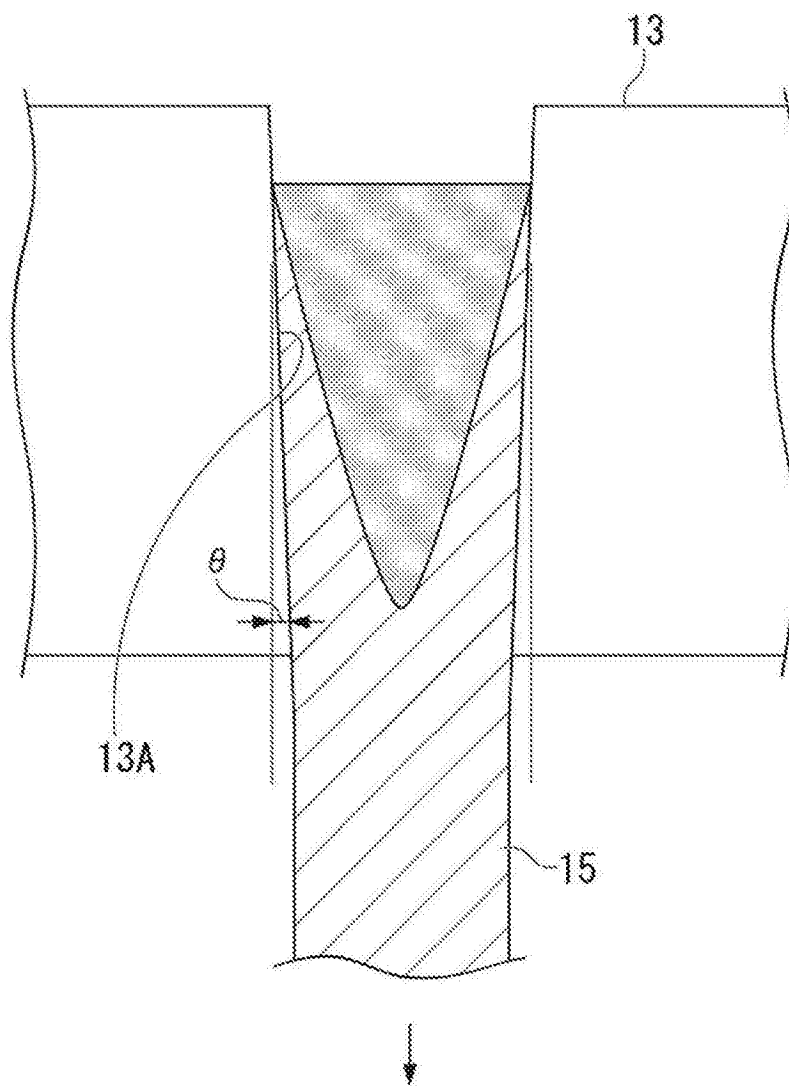


图2

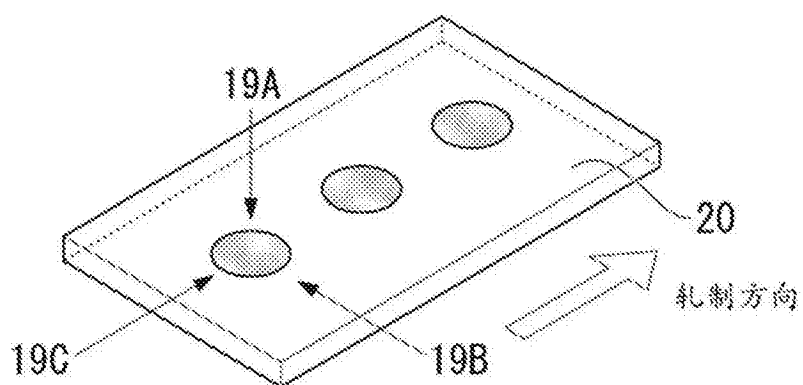


图3