

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4591749号
(P4591749)

(45) 発行日 平成22年12月1日(2010.12.1)

(24) 登録日 平成22年9月24日(2010.9.24)

(51) Int.Cl.

C23C 14/34 (2006.01)

F1

C23C 14/34

A

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2004-121954 (P2004-121954)	(73) 特許権者	000005083
(22) 出願日	平成16年4月16日(2004.4.16)		日立金属株式会社
(65) 公開番号	特開2005-307225 (P2005-307225A)		東京都港区芝浦一丁目2番1号
(43) 公開日	平成17年11月4日(2005.11.4)	(72) 発明者	岩崎 克典
審査請求日	平成19年3月13日(2007.3.13)		島根県安来市安来町2107番地2 日立金属株式会社 安来工場内
		(72) 発明者	井上 恵介
			島根県安来市安来町2107番地2 日立金属株式会社 安来工場内
		(72) 発明者	斉藤 和也
			島根県安来市安来町2107番地2 日立金属株式会社 安来工場内
		(72) 発明者	植村 典夫
			島根県安来市安来町2107番地2 日立金属株式会社 安来工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Moターゲット材の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

純度99.9%以上のMoからなる全長が1m以上の焼結ターゲット材の製造方法であって、Mo原料粉末を混合後、圧縮成形処理して圧密体を作製し、次いで該圧密体を再度粉碎した造粒粉末とし、該造粒粉末を最大粒径5mm以下に分級し加圧容器に充填して加圧焼結法により焼結し、スパッタ面に引くことができる最長の直線を全長として、該全長を50mm間隔で、アルキメデス法によって測定した相対密度が全域で98%以上となるターゲット材を得ることを特徴とするMoターゲット材の製造方法。

【請求項2】

スパッタ面の面積が1m²以上であるターゲット材を得ることを特徴とする請求項1に記載のMoターゲット材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、平面表示装置等の電気配線、電極等に用いられるMo薄膜の形成に使用されるMoターゲット材の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

現在、平面表示装置の一種である液晶ディスプレイ(Liquid Crystal

Display、以下LCDという)の薄膜電極および薄膜配線等には、電気抵抗の小さいMo等の高融点金属膜が用いられており、その金属薄膜を形成する材料としスパッタリング用ターゲット材が広く利用されている。そして、近年のLCDサイズの大形化に伴い、金属薄膜を形成するためのスパッタリング用ターゲット材に対しても大形化が要求されており、特に現在は、全長が1m以上の大形品の要求がある。

【0003】

従来、スパッタ面積の大形化への対応として、多数のターゲット素材をバックングプレート上に貼り合わせる等の方法がとられてきた。しかしながら、多数のターゲット素材を貼り合わせてスパッタ面積を大形化する方法では、スパッタ時にターゲット素材間に隙間が存在するために発生する異常飛沫を原因とするパーティクルが生じるために一体物のターゲット素材による対応が要求されている。

10

【0004】

また、融点の高いMoは、溶解鑄造法による製造が困難であるため、一般に粉末焼結法が利用されている。例えば、水素雰囲気中で焼結したMoインゴットを圧延加工および熱処理を施してMoターゲット材を製造する方法が開示されているものがある(例えば、特許文献1参照)。また、Mo原料粉末を熱間静水圧プレス(HIP)によって加圧焼結してMoターゲット材を製造する方法を開示するものもある(例えば、特許文献2、3、4参照)。

【特許文献1】特開2000-234167号公報

【特許文献2】特開平10-183341号公報

20

【特許文献3】特開2000-045066号公報

【特許文献4】特開2003-082453号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記の特許文献1乃至4には、Moターゲット材に関して種々の製造方法が開示されているが、均質な大形の焼結ターゲット材を製造する方法に関しては何ら検討されていない。特に、全長が1m以上の長尺品の焼結ターゲット材においては、それまでの小型のターゲット材に比べてスパッタした際に異常放電を原因とするスプラッシュが発生しやすいという問題があった。

30

本発明の目的は、上記課題に鑑み、異常放電の発生を抑制できる大型焼結品のMoターゲット材の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者等は、上記課題の原因を種々検討した結果、スパッタ時の異常放電が発生しやすいのは、純Moでは長尺焼結ターゲット材中の相対密度のバラツキに起因することを見出し、この相対密度のバラツキを抑制した新しいターゲット材の製造に成功した。

【0007】

すなわち、本発明は、純度99.9%以上のMoからなる全長が1m以上の焼結ターゲット材であって、Mo原料粉末を混合後、圧縮成形処理して圧密体を作製し、次いで該圧密体を再度粉砕した造粒粉末とし、該造粒粉末を最大粒径5mm以下に分級し加圧容器に充填して加圧焼結法により焼結し、スパッタ面に引くことができる最長の直線を全長として、該全長を50mm間隔で、アルキメデス法によって測定した相対密度が全域で98%以上となるターゲット材を得るMoターゲット材の製造方法である。

40

また、好ましくは、スパッタ面の面積が1m²以上であるターゲット材を得るMoターゲット材の製造方法である。

【発明の効果】

【0008】

本発明のMoターゲット材は、焼結ターゲット材の全長に亘って相対密度が98%以上と高い密度を実現できるため、スパッタ時の異常放電を抑制することが可能となる。

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の重要な特徴は、全長が1 m以上の長尺の焼結ターゲット材において、ターゲット材の全域に亘って相対密度を98%以上に制御することに成功した点にある。

以下に、本発明を詳細に説明する。

【0010】

本発明のM oターゲット材は、全長が1 m以上の焼結ターゲット材であって、スパッタ面に引くことができる最長の直線を全長として、該全長を50 mm間隔で、アルキメデス法によって測定した相対密度が全域で98%以上となるように制御することが重要となる。スパッタ面に引くことができる最長の直線を全長として、該全長を50 mm間隔ごとで相対密度を確認することで、ターゲット材の全域おける相対密度をほぼ同定できるため、均一な相対密度の分布を有するM oターゲット材が得られたことになる。なお、相対密度を98%以上とするのは、98%を部分的にでも下回るとスパッタ時に異常放電が発生する可能性が高まるためである。

10

【0011】

本発明において、スパッタ面に引くことができる最長の直線とは、図1に示すスパッタ面1が長方形形状のターゲット材であれば対角線2であり、図2に示すスパッタ面1が円形形状のターゲット材であれば直径相当の線3である。また、図3に示すスパッタ面1が楕円形形状のターゲット材であれば長径線4である。なお、図4に示す円筒形形状のターゲット材であれば、スパッタ面1に引くことができる最長の直線は線分Lある。

20

【0012】

また、本発明におけるM oターゲット材の組成は、純度99.9%以上のM oからなり、その他の元素は不可避免的に含まれる不純物、例えば、Fe、Ni、Cr等が合計で0.1%未満であればよい。

【0013】

次に、本発明のM oターゲット材を作製するための好ましい方法を以下に説明する。

本発明のM oターゲット材の特徴は、焼結ターゲット材全域に亘って相対密度を98%以上として相対密度のパラツキを低減した点にある。本発明者等は、検討の結果、焼結ターゲット材にあっては、相対密度のパラツキはM o原料粉末の粒度分布に起因することを確認した。

30

【0014】

すなわち、純度99.9%以上のM o原料粉末は、一般的に化学的な合成法により作製されるため粉末の粒度が細かく一定体積あたりの粉末比表面積が大きいため流動性に乏しいという特徴を有している。そのため、M oにおいては、焼結時の原料粉末の粒度に対する依存性が極めて高く、その粒度により特徴が異なる。微細なM o原料粉末では加圧容器に充填した場合の一定体積あたりの粉末比表面積が大きくなるため、焼結性に優れ相対密度は高めることができるものの、加圧容器への相対的な充填密度が低下するという欠点がある。一方、粗大なM o原料粉末を作製した場合では、加圧容器への相対的な充填密度は高くなるものの焼結性が劣り、最終的な焼結体の相対密度は低下する。

40

【0015】

そこで、微細なM o原料粉末の焼結性を維持した上で、M o原料粉末の加圧容器への充填密度を向上させる方法を検討したところ、M o原料粉末を混合後に圧縮成形処理を行い、一度圧密体を作製した後に再度粉砕を行って造粒粉末を作製することで、微細な原料粉末の元の粒径を残したある程度大きい粒径の粉末を実現できるため、焼結性を維持した上で、加圧容器へのM o原料粉末の充填率を向上させることが可能となることを確認した。なお、極端に大きな造粒粉末が存在すると、焼結性が劣ることになるため、造粒粉末の最大粒径は、好ましくは5mm以下、さらに好ましくは1mm以下である。

【0016】

M o原料粉末は、V型混合機、クロスロータリーミキサー等の一般的な混合機による混合をした後に、一度、冷間静水圧プレス(CIP)等で圧縮成形処理して圧密体を作製し

50

、次いでその圧密体を再度粉砕して造粒粉末とする。その後、極端に大きな造粒粉末を除去するために分級を行い、その造粒粉末を加圧容器に充填して真空脱気後に封止し、次いで加圧焼結法により焼結した焼結体を作製する。そして、この焼結体を機械加工して所望の寸法のターゲット材を得る。なお、焼結体に熱間圧延等の塑性加工を施した後に所望の寸法のターゲット材を得ることも可能である。造粒粉末を加圧容器に充填することで、焼結性を維持した上で加圧容器への充填率が向上するため、相対密度のバラツキを極めて小さくすることが可能となる。すなわち、全長が1 m以上の焼結ターゲットで、スパッタ面に引くことができる最長の直線を全長として、該全長を50 mm間隔で、アルキメデス法によって測定した相対密度が全域で98%以上となるMoターゲット材を得ることができる。

10

【0017】

また、造粒粉末を加圧容器に充填する際に、プレスによる加圧を実施しながら充填する方法、加圧容器に振動付与ながら充填する方法あるいは前記の両者を併用した充填方法を採用すると、さらに高い充填密度を達成できるため、焼結ターゲット材の相対密度バラツキをより低減するには併用することが好ましい。

【0018】

また、現在、LCDのパネルサイズの大型化に伴い、LCDの薄膜配線、薄膜電極に使用されるターゲット材も、スパッタ面の長さのみならず面積が 1 m^2 以上となる大型品のターゲット材が必要とされてきているため、ターゲット材の全体に亘って相対密度98%以上に制御されたターゲット材は、スパッタ面の面積が 1 m^2 以上の大型品のターゲット材であることがさらに好ましい。

20

【実施例1】

【0019】

本発明の実施例について以下に説明する。

平均粒径 $d_{50} = 8\text{ }\mu\text{m}$ なる純度99.9%以上のMo原料粉末を準備した。Mo原料粉末の粒度分布の測定はシスメックス製Mastersizer2000を用い乾式測定法にて行った。測定の結果、粒度 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下のサイズのMo原料粉末が全体の12%、粒度 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上のサイズのMo原料粉末が全体の13%であった。このMo原料粉末をV型混合機で10分間混合した。次いで、得られたMo原料粉末を冷間静水圧プレス(CIP)で圧縮成形した圧密体を作製した。この圧密体をジョークラッシャーおよびディスクミルを使用して粉砕し造粒粉末を作製した。造粒粉末の粒径はディスクミルの歯間隔および分級機で制御して1 mm以下とした。その造粒粉末を再度V型混合機で10分間混合した後、内径寸法で厚さ $100\text{ mm} \times$ 幅 $1250\text{ mm} \times$ 高さ 1450 mm なる軟鋼製加圧容器に充填した。充填方法はこの加圧容器を厚さ $100\text{ mm} \times$ 幅 1250 mm が供給口になるよう振動装置上に設置し造粒粉末を直接充填した。充填密度はMo比重10.22に対する相対密度で58%であった。

30

【0020】

造粒粉末を充填した加圧容器を450 の温度下で真空脱気した後封止して、熱間静水圧プレス(HIP)で加圧焼結した。HIPは1250 、120 MPaの条件下で5時間保持した。得られた焼結体を切断および機械加工して厚さ $16\text{ mm} \times$ 幅 $980\text{ mm} \times$ 長さ 1150 mm のターゲット材を得た。その後、図5に示す通りターゲット材から50 mm間隔で15 mm角の密度測定用テストピースを30個切り出し、それぞれについて、水中置換法(アルキメデス法)により密度を測定し相対密度を評価した。全30個のテストピースの相対密度は、98.2~99.2%であり、全て98%以上であった。

40

【0021】

また、比較例として、平均粒径 $d_{50} = 8\text{ }\mu\text{m}$ なる上記で用いたものと同様のMo原料粉末を準備し、このMo原料粉末をV型混合機で10分間混合した後、内径寸法で厚さ $100\text{ mm} \times$ 幅 $1250\text{ mm} \times$ 高さ 1450 mm なる軟鋼製加圧容器にそのまま充填した。充填方法はこの加圧容器を厚さ $100\text{ mm} \times$ 幅 1250 mm が供給口になるよう振動装置上に設置しMo原料粉末を直接充填した。充填密度はMo比重10.22に対する相対密

50

度で44%であった。Mo原料粉末を充填した加圧容器を450 の温度下で真空脱気して、熱間静水圧プレス(HIP)で加圧焼結した。HIPは1250 、120MPaの条件下で5時間保持した。得られた焼結体から厚さ16mm×幅890mm×長さ980mmのターゲット材を得た。さらに上記と同様にターゲット材から50mm間隔で15mm角密度測定用テストピースを26個切り出し、それぞれについて、水中置換法(アルキメデス法)により密度を測定し相対密度を評価した。全26個のテストピースの相対密度は97.3~99.5%であり、局所的に相対密度が98%を下回る箇所が発生した。

【0022】

以上により、製造方法を制御することにより、全長が1m以上の焼結ターゲットで、スパッタ面に引くことができる最長の直線を全長として、該全長を50mm間隔で、アルキメデス法によって測定した相対密度が全域で98%以上となるMoターゲット材を実現できることが分かる。

【実施例2】

【0023】

平均粒径 $d_{50} = 6 \mu\text{m}$ なる純度99.9%以上のMo原料粉末を準備した。このMo原料粉末をV型混合機で10分間混合した後、得られたMo原料粉末を冷間静水圧プレス(CIP)で圧縮成形した圧粉体を作製した。この圧粉体をジョークラッシャーおよびディスクミルを使用して粉碎し造粒粉末を作製した。造粒粉末の粒径はディスクミルの歯間隔および分級機で制御して1mm以下とした。その造粒粉末を再度V型混合機で10分間混合した後、内径寸法で厚さ120mm×幅1080mm×高さ1380mmなる軟鋼製加圧容器に充填した。充填方法はこの加圧容器を厚さ120mm×幅1080mmが供給口になるよう振動装置上に設置し造粒粉末を直接充填した。充填密度はMo比重10.22に対する相対密度で57%であった。造粒粉末を充填した加圧容器を450 の温度下で真空脱気して熱間静水圧プレス(HIP)で加圧焼結した。HIPは1250 、120MPaの条件下で5時間保持した。得られた焼結体は厚さ100mm×幅900mm×長さ1140mmであった。

【0024】

得られた焼結体をステンレス製容器に装入し、450 の温度下で真空脱気して圧延に供した。圧延は1150 の温度下で厚さ35mm×幅1600mm×長さ1850mm、圧下率65%を目標に実施した。得られた圧延材から機械加工により厚さ10mm×幅1431mm×長さ1650mmのターゲット材を作製した。また、実施例1で行ったのと同様にターゲット材から50mm間隔で10mm角の密度測定用テストピースを43個切り出し、水中置換法(アルキメデス法)により密度を測定し相対密度を評価した。全43個のテストピースの相対密度は、99.3~99.6%であり、全て99%以上であった。

【0025】

また、比較例として、平均粒径 $d_{50} = 6 \mu\text{m}$ なる上記で用いたものと同様のMo原料粉末を準備し、このMo原料粉末をV型混合機で10分間混合した後、内径寸法で厚さ120mm×幅1080mm×高さ1380mmなる軟鋼製加圧容器にそのまま充填した。充填方法はこの加圧容器を厚さ120mm×幅1080mmが供給口になるよう振動装置上に設置しMo原料粉末を直接充填した。充填密度はMo比重10.22に対する相対密度で39%であった。Mo現用粉末を充填した加圧容器を450 の温度下で真空脱気して、熱間静水圧プレス(HIP)で加圧焼結した。HIPは1250 、120MPaの条件下で5時間保持した。

【0026】

得られた焼結体をステンレス製容器に装入し、450 の温度下で真空脱気して圧延に供した。圧延は1150 の温度下で厚さ24mm×幅1600mm×長さ1850mm、圧下率73%を目標に実施した。得られた圧延材から機械加工により厚さ10mm×幅1431mm×長さ1650mmのターゲット材を作製した。さらに上記と同様にターゲット材から50mm間隔で15mm角密度測定用テストピースを43個切り出し、それぞ

れについて、水中置換法（アルキメデス法）により密度を測定し相対密度を評価した。全 43 個のテストピースの相対密度は 97.5 ~ 99.8 % であり、局所的に相対密度が 98 % を下回る箇所が発生した。

【0027】

以上により、粉末焼結法の製法を制御することにより、Mo 焼結体を熱間圧延して製造したターゲット材においても、全域で相対密度 98 % 以上となる Mo ターゲット材を実現できることが分かる。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図 1】本発明の Mo ターゲット材の一例を示す模式図である。

10

【図 2】本発明の Mo ターゲット材の一例を示す模式図である。

【図 3】本発明の Mo ターゲット材の一例を示す模式図である。

【図 4】本発明の Mo ターゲット材の一例を示す模式図である。

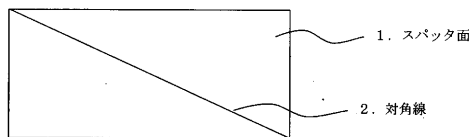
【図 5】実施例 1 において Mo ターゲット材から密度測定用テストピースを採取した位置を示す模式図である。

【符号の説明】

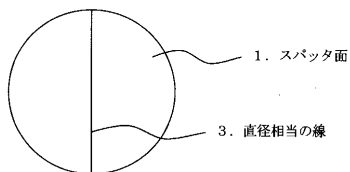
【0029】

1. スパッタ面、2. 対角線、3. 直径相当の線、4. 長径線、5. 線分 L、6. 密度測定用テストピース採取位置

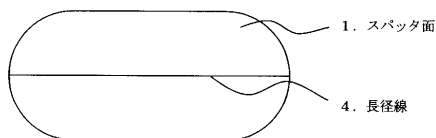
【図 1】



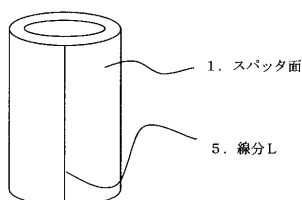
【図 2】



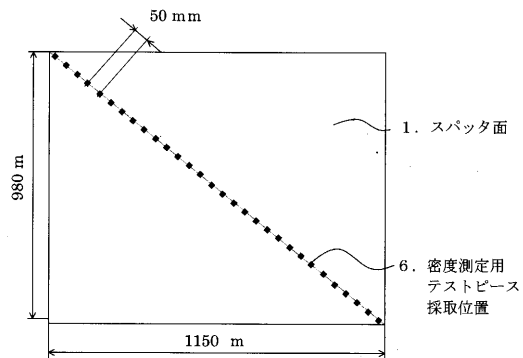
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

審査官 田中 則充

(56)参考文献 特開2003-129232(JP,A)

特開平10-183341(JP,A)

特開昭61-141674(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 14/00 - 14/58

C22C 1/04