

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2004-527650  
(P2004-527650A)

(43) 公表日 平成16年9月9日(2004.9.9)

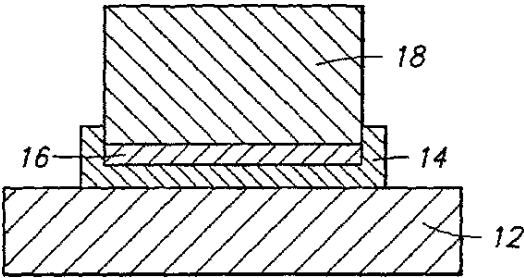
(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 14/34	C 2 3 C 14/34	B 4 E 0 8 7
B 2 1 J 1/02	C 2 3 C 14/34	A 4 K 0 2 9
B 2 1 J 5/00	B 2 1 J 1/02	Z
B 2 1 K 23/00	B 2 1 J 5/00	B
	B 2 1 J 5/00	D
審査請求 有 予備審査請求 有 (全 46 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2001-532258 (P2001-532258)	(71) 出願人 500575824
(86) (22) 出願日 平成12年10月12日 (2000.10.12)	ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド
(85) 翻訳文提出日 平成14年4月4日 (2002.4.4)	アメリカ合衆国ニュージャージー州07962, モーリスタウン, コロンビア・ロード 101
(86) 国際出願番号 PCT/US2000/028454	
(87) 国際公開番号 W02001/029279	(74) 代理人 100085785
(87) 国際公開日 平成13年4月26日 (2001.4.26)	弁理士 石原 昌典
(81) 指定国 AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), O A (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, C U, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, S I, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW	(74) 代理人 100063369
	弁理士 石原 孝志
	(72) 発明者 ヤオ, リジュン
	新潟県上越市福田1番地
	(72) 発明者 上田 忠雄
	新潟県上越市福田1番地
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スパッタリングターゲット材の製造方法

(57) 【要約】

本発明は材料の粒径を小さくする方法、及びスパッタリングターゲットを形成するための方法に関する。本発明は、金属材料が、少なくとも5%の加工率と少なくとも100%/秒の加工速度の塑性加工に付されるスパッタリングターゲット材を製造するための方法を含む。具体的には、金属材料は、アルミニウム、銅、チタンのうちの1種又はそれ以上を含むものである。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

材料の粒径を小さくするための方法であって、該方法は、  
少なくとも 100 % / 秒の加工速度で材料を塑性加工に付すること、  
を含むことを特徴とする方法。

## 【請求項 2】

材料をスパッタリングターゲットに形状化することを更に含むことを特徴とする請求項 1  
記載の方法。

## 【請求項 3】

形状化が塑性加工の間に起こることを特徴とする請求項 2 記載の方法。

10

## 【請求項 4】

塑性加工は更に、加工速度を少なくとも 100 % / 秒に維持したままで、少なくとも 5 %  
の加工率であることを含むことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 5】

材料はアルミニウム、銅、チタンのうちの 1 種又はそれ以上からなることを特徴とする請  
求項 1 記載の方法。

## 【請求項 6】

材料はアルミニウムからなり、そして更に Si, Cu, Ti, Cr, Mn, Zr, Hf 及  
び希土類元素からなる群の中から選択された少なくとも一つの元素からなることを特徴と  
する請求項 1 記載の方法。

20

## 【請求項 7】

材料を塑性加工した後の平均粒径が 4  $\mu$ m より小さいことを特徴とする請求項 1 記載の方  
法。

## 【請求項 8】

加工速度が少なくとも 500 % / 秒であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 9】

加工速度が少なくとも 1,000 % / 秒であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 10】

加工速度が少なくとも 1,000 % / 秒であり、更に加工速度を少なくとも 100 % / 秒  
に維持したままで、加工率が少なくとも 5 % であることを特徴とする請求項 1 記載の方法 30  
。

## 【請求項 11】

加工速度が少なくとも 2,000 % / 秒であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 12】

加工速度が少なくとも 4,000 % / 秒であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 13】

加工速度が少なくとも 2,000 % / 秒であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 14】

スパッタリングターゲット材を製造する方法であって、該方法は、  
チタン含有材料を、少なくとも 100 % / 秒の加工速度を用いて、少なくとも 5 % の加工 40  
率の下で塑性加工に付することを、  
を含むことを特徴とする方法。

## 【請求項 15】

チタン含有材料は、塑性加工の間に、スパッタリングターゲット形状に形状化されること  
を特徴とする請求項 14 記載の方法。

## 【請求項 16】

塑性加工が複数回繰り返されることを特徴とする請求項 14 記載の方法。

## 【請求項 17】

チタン含有材料は、塑性加工の間、400 と同等又はそれ以下の温度に維持されること  
を特徴とする請求項 16 記載の方法。

50

## 【請求項 18】

スパッタリングターゲット材はチタン粒子を有し、該チタン粒子の平均結晶粒径は  $4\ \mu\text{m}$  より大きくないことを特徴とする請求項 17 記載の方法。

## 【請求項 19】

チタン含有材料は、塑性加工の間、 $400$  よりも高くない温度に維持されることを特徴とする請求項 14 記載の方法。

## 【請求項 20】

スパッタリングターゲット材はチタン粒子を有し、該チタン粒子の平均結晶粒径は  $4\ \mu\text{m}$  より大きくないことを特徴とする請求項 19 記載の方法。

## 【請求項 21】

チタン含有材料は、チタンの純度が少なくとも  $99.99\%$  であることを特徴とする請求項 14 記載の方法。

## 【請求項 22】

チタン含有材料は、チタンの純度が少なくとも  $99.9999\%$  であることを特徴とする請求項 14 記載の方法。

## 【請求項 23】

スパッタリングターゲット材はチタン粒子を有し、該チタン粒子の平均結晶粒径は  $4\ \mu\text{m}$  より大きくないことを特徴とする請求項 14 記載の方法。

## 【請求項 24】

加工速度が少なくとも  $1,000\%$  / 秒であることを特徴とする請求項 14 記載の方法。 20

## 【請求項 25】

加工速度が少なくとも  $2,000\%$  / 秒であることを特徴とする請求項 14 記載の方法。

## 【請求項 26】

加工速度が少なくとも  $4,000\%$  / 秒であることを特徴とする請求項 14 記載の方法。

## 【請求項 27】

加工速度が少なくとも  $5,000\%$  / 秒であることを特徴とする請求項 14 記載の方法。

## 【請求項 28】

加工速度が少なくとも  $6,000\%$  / 秒であることを特徴とする請求項 14 記載の方法。

## 【請求項 29】

スパッタリングターゲット材を製造するための方法であって、該方法は、  
アルミニウム含有材料を、少なくとも  $100\%$  / 秒の加工速度を用いて、少なくとも  $5\%$  の加工率の下で塑性加工に付することを、  
を含むことを特徴とする方法。 30

## 【請求項 30】

アルミニウム含有材料は、塑性加工の間に、スパッタリングターゲット形状に形状化されることを特徴とする請求項 29 記載の方法。

## 【請求項 31】

塑性加工が複数回繰り返されることを特徴とする請求項 29 記載の方法。

## 【請求項 32】

アルミニウム含有材料は、塑性加工の間、 $450$  より高くない温度に維持されることを特徴とする請求項 31 記載の方法。 40

## 【請求項 33】

スパッタリングターゲット材はアルミニウム粒子を有し、該アルミニウム粒子の平均結晶粒径は  $20\ \mu\text{m}$  より大きくないことを特徴とする請求項 32 記載の方法。

## 【請求項 34】

アルミニウム含有材料は、塑性加工の間、 $450$  より高くない温度に維持されることを特徴とする請求項 29 記載の方法。

## 【請求項 35】

スパッタリングターゲット材はアルミニウム粒子を有し、該アルミニウム粒子の平均結晶粒径は  $20\ \mu\text{m}$  より大きくないことを特徴とする請求項 34 記載の方法。 50

## 【請求項 36】

スパッタリングターゲット材はアルミニウム粒子を有し、該アルミニウム粒子の平均結晶粒径は  $10\text{ }\mu\text{m}$  より大きくないことを特徴とする請求項 34 記載の方法。

## 【請求項 37】

スパッタリングターゲット材はアルミニウム粒子を有し、該アルミニウム粒子の平均結晶粒径は  $4\text{ }\mu\text{m}$  より大きくないことを特徴とする請求項 34 記載の方法。

## 【請求項 38】

スパッタリングターゲット材はアルミニウム粒子を有し、該アルミニウム粒子の平均結晶粒径は  $2\text{ }\mu\text{m}$  より大きくないことを特徴とする請求項 34 記載の方法。

## 【請求項 39】

アルミニウム含有材料は、アルミニウムの純度が少なくとも  $99.99\%$  であることを特徴とする請求項 29 記載の方法。

## 【請求項 40】

アルミニウム含有材料は、アルミニウムの純度が少なくとも  $99.9999\%$  であることを特徴とする請求項 29 記載の方法。

## 【請求項 41】

アルミニウム含有材料は、 $\text{Si}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Hf}$  及び希土類元素からなる群の中から選択された少なくとも一つの元素からなることを特徴とする請求項 29 記載の方法。

## 【請求項 42】

スパッタリングターゲット材はアルミニウム粒子を有し、該アルミニウム粒子の平均結晶粒径は  $20\text{ }\mu\text{m}$  より大きくないことを特徴とする請求項 29 記載の方法。

## 【請求項 43】

スパッタリングターゲット材はアルミニウム粒子を有し、該アルミニウム粒子の平均結晶粒径は  $10\text{ }\mu\text{m}$  より大きくないことを特徴とする請求項 29 記載の方法。

## 【請求項 44】

スパッタリングターゲット材はアルミニウム粒子を有し、該アルミニウム粒子の平均結晶粒径は  $4\text{ }\mu\text{m}$  より大きくないことを特徴とする請求項 29 記載の方法。

## 【請求項 45】

スパッタリングターゲット材はアルミニウム粒子を有し、該アルミニウム粒子の平均結晶粒径は  $2\text{ }\mu\text{m}$  より大きくないことを特徴とする請求項 29 記載の方法。

## 【請求項 46】

加工速度が少なくとも  $1,000\%$  / 秒であることを特徴とする請求項 29 記載の方法。

## 【請求項 47】

加工速度が少なくとも  $2,000\%$  / 秒であることを特徴とする請求項 29 記載の方法。

## 【請求項 48】

加工速度が少なくとも  $4,000\%$  / 秒であることを特徴とする請求項 29 記載の方法。

## 【請求項 49】

加工速度が少なくとも  $5,000\%$  / 秒であることを特徴とする請求項 29 記載の方法。

## 【請求項 50】

加工速度が少なくとも  $6,000\%$  / 秒であることを特徴とする請求項 29 記載の方法。

## 【請求項 51】

スパッタリングターゲット材を製造するための方法であって、該方法は、銅含有材料を、少なくとも  $100\%$  / 秒の加工速度を用いて、少なくとも  $5\%$  の加工率の下で塑性加工に付することを、含むことを特徴とする方法。

## 【請求項 52】

銅含有材料は、塑性加工の間に、スパッタリングターゲット形状に形状化されることを特徴とする請求項 50 記載の方法。

## 【請求項 53】

10

20

30

40

50

塑性加工が複数回繰り返されることを特徴とする請求項 5 1 記載の方法。

【請求項 5 4】

銅含有材料は、銅の純度が少なくとも 99.99%であることを特徴とする請求項 5 1 記載の方法。

【請求項 5 5】

銅含有材料は、銅の純度が少なくとも 99.9999%であることを特徴とする請求項 5 1 記載の方法。

【請求項 5 6】

加工速度が少なくとも 1,000%/秒であることを特徴とする請求項 5 1 記載の方法。

【請求項 5 7】

加工速度が少なくとも 2,000%/秒であることを特徴とする請求項 5 1 記載の方法。

【請求項 5 8】

加工速度が少なくとも 4,000%/秒であることを特徴とする請求項 5 1 記載の方法。

【請求項 5 9】

加工速度が少なくとも 5,000%/秒であることを特徴とする請求項 5 1 記載の方法。

【請求項 6 0】

加工速度が少なくとも 6,000%/秒であることを特徴とする請求項 5 1 記載の方法。

【請求項 6 1】

その平均結晶粒径が 20  $\mu\text{m}$  より大きくないアルミニウム粒子を有してなる材料。

【請求項 6 2】

スパッタリングターゲットの形状である請求項 6 1 記載の材料。

【請求項 6 3】

アルミニウムが少なくとも純度 99.9999%である請求項 6 1 記載の材料。

【請求項 6 4】

Si, Cu, Ti, Cr, Mn, Zr, Hf 及び希土類元素からなる群から選択された少なくとも一つの元素からなる請求項 6 1 記載の材料。

【請求項 6 5】

アルミニウム粒子の平均結晶粒径が 10  $\mu\text{m}$  より大きくないことを特徴とする請求項 6 1 記載の材料。

【請求項 6 6】

アルミニウム粒子の平均結晶粒径が 4  $\mu\text{m}$  より大きくないことを特徴とする請求項 6 1 記載の材料。

【請求項 6 7】

アルミニウム粒子の平均結晶粒径が 2  $\mu\text{m}$  より大きくないことを特徴とする請求項 6 1 記載の材料。

【請求項 6 8】

その平均結晶粒径が 4  $\mu\text{m}$  より大きくないチタン粒子からなることを特徴とする材料。

【請求項 6 9】

チタン粒子の平均結晶粒径が 2  $\mu\text{m}$  より大きくないことを特徴とする請求項 6 8 記載の材料。

【請求項 7 0】

スパッタリングターゲットの形状である請求項 6 8 記載の材料。

【請求項 7 1】

チタンの純度が少なくとも 99.99%であることを特徴とする請求項 6 8 記載の材料。

【請求項 7 2】

チタンの純度が少なくとも 99.9999%であることを特徴とする請求項 6 8 記載の材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

10

20

30

40

50

本発明は、粒径が小さく且つスパッタリングターゲット材（即ち、気相堆積ターゲット材、また本明細書中では用語“物理的气相堆積”と“スパッタリング”は相互に言い換え可能なものとして用いられている）を製造するのに用いることができる材料の製造方法に関するものである。具体的には、スパッタリングターゲット材は、チタン、アルミニウム又は銅からなる。以下、スパッタリングターゲット材は、単に“ターゲット材”と略記する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

スパッタリング法により基板上に形成される薄膜の品質は、スパッタリングに使用されるターゲット材の表面の粗さに影響される。あるレベルより大きい大きさの突起物がターゲット材の表面に存在している場合、その突起物のところで、異常放電（所謂、マイクロアーキング）が起こり易くなる。この異常放電が起こると、ターゲット材の表面から巨大粒子が飛散し、そしてこれが基板上に堆積する。堆積した巨大粒子は、薄膜の上に塊を作る原因となり、そして半導体薄膜回路の短絡の原因となる。堆積された巨大粒子は、通常、“パーティクル”又は“スプラッツ”と呼ばれている。

#### 【0003】

ターゲット材の表面の粗さは、ターゲット材の結晶粒径と相関がある。結晶粒径が細かい程、ターゲット材の表面の粗さが少ない。したがって、ターゲット材内に存在する結晶粒径を小さくすることにより、“パーティクル”の生成を防ぐことができ、それにより、より大きい粒径を有するターゲット材から形成されるよりもより優れた品質の薄膜を基板上に形成することができる。

#### 【0004】

ターゲット材として多数の材料物質を利用することができ、それらの中には、例えば、銅、アルミニウム、チタンが含まれる。ある適用例では、ターゲット材は合金、又は他の金属混合物であってもよく、例示的な混合物には銅、アルミニウム、チタンのうちの1種又はそれ以上からなるものが含まれる。ターゲット材はまた、ある特定金属物質の所謂“高純度”体からなり、例示的なターゲット材は、チタン、アルミニウム、銅のうちの1種又はそれ以上で、純度が99.99%から99.9999%以上である。

#### 【0005】

改善されたターゲット構造体を形成するための幾つかの手段・方法がこれまでに提案されている。日本国特許公開公報平成11年（1999年）第54244号には、チタンで構成され、平均結晶粒径が0.1から5 $\mu$ mであるターゲット材が開示されている。このターゲット材は、チタンを水素化処理し、そのチタンをそれが相又は（-）相結晶構造を維持したままで塑性加工し、その後、そのチタン脱水素化及び加熱処理することにより製造される。しかしながら、水素化及び脱水素化処理を伴うこの製造方法は、工業上の観点からは問題があるものと言える。したがって、チタンターゲット材を製造するための、この方法に代わる代替的な処理方法の開発が望ましい。

#### 【0006】

改善されたターゲット構造体を形成するためのもう一つの方法は、日本国特許公開公報平成10年（1998年）第330928号に開示されている。それには、アルミニウム合金からなり、平均粒径が30 $\mu$ mよりも大きくない結晶粒子を含むスパッタリングターゲット材が提案されている。このターゲット材は、原料金属材料を塑性加工に付し、その後、その金属材料を再結晶可能温度まで急速に加熱することによって製造される。急速加熱には、100 / 分の平均温度上昇率が用いられる。この公開公報に開示の製造方法での問題点は、急速加熱を達成するために、特別な加熱方法・手段を必要とすることである。例示的な加熱方法には、赤外線照射加熱法、電磁誘導加熱法、または、塩浴若しくはハンダ等の低融点合金浴の何れかをを用いた浸漬加熱法が含まれる。したがって、この製造方法は、コスト上有効的に工業処理に取り入れることは困難である。したがって、アルミニウムターゲット材を製造するための、この方法に代わる代替的な処理方法の開発が望ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 7 】

## 【 発明の概要 】

本発明は物質材料の粒径を小さくする方法に関し、より具体的には、チタン含有素材、アルミニウム含有素材及び / 又は銅含有素材の粒径を小さくする方法に関する。本発明は更に、スパッタリングターゲットを形成する方法に関する。具体的な実施例において、本発明は、少なくとも毎秒 1 0 0 % ( 即ち、1 0 0 % / 秒 ) の加工速度を利用して、少なくとも 5 % の加工率の下で、金属材料を塑性加工に付するようになったスパッタリングターゲット材の製造方法に関する。具体的実施例において、金属材料は、アルミニウム、銅又はチタンのうちの 1 種又はそれ以上を含むものである。

## 【 0 0 0 8 】

10

## 【 発明の実施の形態 】

以下、本発明の実施例を添付図面を参照しながら説明する。本発明により、本明細書の“従来の技術”の項で説明した問題点の少なくとも幾つかは克服される。具体的には、本発明は、粒径が小さくなった素材を製造するための工業的に利用度の高い方法を提供することができ、また、例えば、成膜時における“パーティクル”の発生が少ないスパッタリングターゲット材を製造するのに利用することができる。具体的な態様において、本発明は、アルミニウム、銅又はチタンのうちの 1 種又はそれ以上からなるターゲットを製造する方法を含む。

## 【 0 0 0 9 】

本発明の一態様において、素材の製造のために用いられる塑性加工条件、具体的には加工速度を適当に制御することにより、材料の結晶粒径を小さくできることが判明した。結晶粒径が小さくなったことにより、より大きい粒径を有する材料から形成されたターゲットに比して、この材料から形成されたスパッタリングターゲットのスパッタリング特性を改善することができる。

20

## 【 0 0 1 0 】

本発明の各態様を、以下詳細に説明する。具体的に説明する態様として、素材内の粒径を減少するために適当な処理に付される原料材料としては、チタンが用いられる。チタン材料は、スポンジ状チタンを真空冶金などの方法によって熔融し、その後、その熔融物をチタンインゴットになるように鑄造して形成された材料を含むものである。本発明の例示的実施例では、純度 9 9 . 9 9 から 9 9 . 9 9 9 9 重量 % ( 4 N ~ 6 N ) 又はそれより高い純度の高純度チタンからなるチタン含有材料が用いられる。本発明はまた、原料材料として銅の利用も含むものであり、この場合の例示的実施例では、純度 9 9 . 9 9 から 9 9 . 9 9 9 9 重量 % 又はそれより高い純度の高純度銅からなる銅含有材料が用いられる。本発明の更に他の態様では、原料材料としてアルミニウム又はその合金が用いられ、そのときの例示的実施例では、純度 9 9 . 9 9 から 9 9 . 9 9 9 9 重量 % 又はそれより高い純度の高純度アルミニウムからなるアルミニウム含有材料が用いられる。アルミニウム含有材料は、アルミニウムに加えて更に 1 種又はそれ以上の成分元素を有していてもよい。その 1 種又はそれ以上の成分には、S i , C u , T i , C r , M n , Z r , H f 及び希土類元素 ( S c , Y , N d 等 ) の群から選択される少なくとも 1 種の元素を含むものである。ターゲット材のアルミニウムに添加される添加元素の総量は、通常、約 0 . 0 1 % ~ 1 0 % ( 重量 % ) であり、好ましくは 0 . 0 3 % ~ 3 % ( 重量 % ) とすることができる。

30

40

## 【 0 0 1 1 】

本発明の処理は、少なくとも約 5 % の加工率に達するまで材料を塑性加工することを含む。素材はチタン、アルミニウム、銅のうちの 1 種又はそれ以上からなる。塑性加工は、加工素材の結晶方位の内容を制御するために利用することができる。本明細書における用語“塑性加工”は、原料材料を変形する加工処理のことを意味する。例示的な塑性加工処理は圧延である。そのような処理が行われた原料材料の変形率 ( 厚さの低下百分率 ) は、“加工率”と称される。本発明における加工率の上限は、典型的には約 9 0 % である。他方、“加工速度”は材料が変形される速度であり、単位時間当たりの圧縮量として表される。例えば、1 0 0 % / 秒の加工速度とは、圧縮ダイが 1 秒間で材料の元の厚さの全長分を

50

運動するような速度で材料が圧縮されることを意味し、また、500%/秒の加工速度とは、圧縮ダイが1秒間で材料の元の厚さの全長分を5回運動するような速度で材料が圧縮されることを意味し、以下同様である。本発明の一態様において、金属含有原料材料の粒径を小さくする処理は、材料を、加工速度を少なくとも約100%に維持したままで加工率が少なくとも5%の下で塑性加工することを含む。換言すれば、少なくとも5%の加工率を得るために利用される加工速度は、少なくとも約100%/秒である。塑性加工処理の間、圧縮ダイが材料を圧縮し、その後圧縮された材料の上に止まるのに従い、加工速度は典型的には、最初の速い速度から速度0まで遅くなるものである。好適実施例では、加工速度は、被加工材料を少なくとも5%圧縮する間、100%/秒と同等又はそれ以上の速度に維持される。

10

#### 【0012】

本発明の重要な特長は、材料を高い加工速度（即ち、少なくとも100%/秒の加工速度）の塑性加工に付することと言える。本発明での加工速度は少なくとも500%/秒とすることができ、また、本発明の特定の実施例では、少なくとも1,000%/秒である。加工速度の上限は、通常約10,000%/秒である。本発明の加工速度とは対照的に、塑性加工に従来用いられていた加工速度は、例えば20%/秒という100%/秒より低い遅い加工速度である。したがって、本発明は、従来の方法よりもより高い加工速度を利用したものである。

#### 【0013】

以下、本発明の方法に用いることができる装置10を図1～図3を参照しながら説明する。図1を参照すると、装置10は、その上に第1ダイ14を有する支持台12を有する。材料16は加工のために第1ダイ14の上に提供される。材料16は、例えば、高純度チタン、銅又はアルミニウムインゴットからなる。第2ダイ18は材料16の上方に設けられ、第1ダイ14の中に嵌合するように構成されている。第1ダイ14は、例えば円形スパッタリングターゲット形状のように、材料16が押圧される形状を画定する。動力源（図示せず）を第2ダイ18に接続し、該第2ダイ18を所望の加工速度で第1ダイ16内に押圧するのに利用することができる。なお、動力源は、第1ダイ及び支持台12の何れか一方又はその両方に結合されればよく、また、これに代えて、更には追加的に第1ダイ18に結合されてもよい。第2ダイ18は例えば鉄製の重い“ハンマー”であり、これは第1ダイ14の上方に持ち上げられ、そして次に該第1ダイの上に落下される。例示的ハンマーの重量は、約4トンである。そのようなハンマーにより与えられる加工速度は、ハンマーがそこから振り下ろされる高さを調節することにより調整することができる。

20

30

#### 【0014】

図2を参照すると、ここには、第2ダイ18が材料16を第1ダイ14の中に圧縮し終えた状態の装置10が示されている。

#### 【0015】

図3を参照すると、ここには、材料16が装置10から分離した状態で、しかも材料16が第1ダイ14によって画定される形状に圧縮された状態を示すために、装置10と材料16が分解された状態で示されている。

#### 【0016】

本発明による高い加工速度を利用すると、いろいろ有利な点があり、その一つは、塑性加工に引き続き従来は必要であった加熱処理を省略することができることである。それどころか、本発明の高い加工速度の方法では、塑性加工そのものが、最終的に得られるターゲット材の結晶粒子の大きさを十分に制御し得る（即ち、細くなる）ものである。

40

#### 【0017】

本発明は、チタンを加工するのに特に有用である。本発明による加工処理によって製造されるチタンターゲット材は、その平均チタン結晶粒径が4 $\mu$ mより大きくないものである。そのようなターゲットからスパッタリング堆積により得られたチタン含有薄膜は、従来の方法で製造されたターゲットからスパッタリングにより形成された薄膜と比較して、その上に発生する“パーティクル”の量を減少させることができる。本発明の方法によって

50



製造された例示的なターゲット、及びそのようなターゲットからスパッタリングにより形成された例示的薄膜は、以下の実施例によって説明される。

【0018】

本発明はまた、アルミニウム又はその合金を加工するのにも特に有用である。本発明による加工処理によって製造されるアルミニウム含有ターゲット材は、その平均結晶粒径が $20\mu\text{m}$ より大きくないものである。そのようなターゲットからスパッタリング堆積により得られたアルミニウム含有薄膜は、従来の方法で製造されたターゲットからスパッタリングにより形成された薄膜と比較して、その上に発生する“パーティクル”の量を減少させることができる。本発明の方法によって製造された例示的なターゲット、及びそのようなターゲットからスパッタリングにより形成された例示的薄膜は、以下の実施例によって説明される。 10

【0019】

上で説明した本発明の高速塑性加工は、任意被加工材料に対して複数回繰り返されることが好ましい。より具体的には、高速塑性加工が2回又はそれ以上の回数反復されることが好ましい。異なる塑性加工ステップが、材料の同一軸方向に、又は異なる軸方向に沿って順次起こってもよい。異なる塑性加工ステップは少なくとも三つの分離したステップを有することが好ましい。第1ステップは材料の第1軸方向（例えば、X軸またはY軸方向）に圧力を加えることであり、第2ステップは材料の第2軸方向（第2軸方向は第1軸方向に対して直角な方向）に圧力を加えることであり、そして第3ステップは前記の第1軸方向に圧力を加えることである。 20

【0020】

ある特定の実施例では、円形ロッド状原料材料が用いられ、該円形棒状の原料材料を広げるために、2回又はそれ以上の回数の高速塑性加工処理（例えば、鋳造）が実施される。また、円形棒状原料材料の周囲方向に圧力を加えることによって棒状原料材料を延ばすための低速塑性加工処理（スエージに類似した塑性加工）も用いられる。この低速塑性加工処理は、二つの高速塑性加工処理の間に挿入される。スエージ加工的な塑性加工は、高速処理で行うことが困難であるため、典型的には低い処理速度で実施される。

【0021】

通常、低速塑性加工は油圧プレス法により、また高速塑性加工はハンマープレス法によって行われる。ハンマープレス法では、その加工速度を、鉄製ハンマーの落下高さを変更することにより容易に制御することができる。反復して行われる高速塑性加工処理の最大回数は特に制限されるものではないが、通常は3回から5回繰り返して実施される。 30

【0022】

原料材料を上で説明した本発明の高速塑性加工に付することにより、材料に対してスパッタリングターゲット材に要求される特性を与えることができる。材料への高速塑性加工は、加工率が少なくとも5%に達するまで行われることが好ましく、他方、低速塑性加工は任意の加工率で行うことができる。

【0023】

原料材料は、本発明の高速処理での塑性加工により発生する自発熱によって加熱される。チタンを含有する原料材料は、その塑性加工処理の間は、 $400$ より高くない温度に維持されることが好ましい。もし原料材料の温度が $400$ より高いと、原料材料は急速な結晶成長による問題から、微細結晶粒を得ることが困難となる。また、アルミニウムを含有する原料材料（例えば、純粋なアルミニウム又はアルミニウム合金の何れかからなる材料）は、その塑性加工処理の間は、約 $50$ から約 $450$ までの温度に維持されることが好ましい。もし原料材料の温度が $450$ より高いと、原料材料は急速な結晶成長による問題から、微細結晶粒を得ることが困難となる。 40

【0024】

本発明の処理方法によって製造されるチタン含有ターゲット材は、その平均結晶粒径が $4\mu\text{m}$ より大きくないものであり、好ましくは、 $2\mu\text{m}$ より大きくない。チタン含有ターゲット材の平均結晶粒径の最小限度は、通常、 $0.1\mu\text{m}$ である。本明細書及び請求項の理 50

解を助ける意味では、用語“平均粒径”は中間粒径を意味するものである。本発明の方法によって製造されるターゲットは、その粒径の分布が相対的に密であることが好ましい。特定の実施例では、ターゲットの少なくとも99%の粒が平均粒径の10の要素内に入るように分布する。

#### 【0025】

本発明の処理方法によって製造されたアルミニウム含有ターゲット材は、その平均結晶粒径が20 $\mu$ mより大きくないものであり、好ましくは、10 $\mu$ mより大きくない。アルミニウム含有ターゲット材の平均結晶粒径の最小限度は、通常、0.1 $\mu$ mである。

#### 【0026】

#### 【実施例】

本発明は、限定的なものではないが、以下の実施例によって表される。

#### 【0027】

チタン加工の実施例

実施例1-6及び比較例1-5(表2に記載)

直径150mm、長さ150mm、純度99.995%(重量%)の円形棒状チタンインゴットは、下の表1に示される塑性加工処理(a)~(d)に付される。塑性加工処理は連続して3回実施された。塑性加工に続き、原料材料を広げるための更なる塑性加工(鍛造)が、加工速度20%/秒で実行され、これにより、原料材料は適当な形状となり、大きさが直径410mm、長さ20mmのターゲット材が得られた。

#### 【0028】

#### 【表1】

	加圧方向 (現象)	加工率 (%)	加工速度 (%/秒)	最終寸法 (直径×長さ) mm
(a)	円周方向 (伸ばす)	8.7	20	137×180
(b)	軸方向 (広げる)	44.4	表2に記載の 速度	184×100
(c)	円周方向 (伸ばす)	25.5	20	137×180
(d)	軸方向 (広げる)	44.4	表2に記載の 速度	184×100

#### 【0029】

伸長のための低速塑性加工は油圧プレスによって、また広げるための高速塑性加工はハンマープレスによって行われた。上の塑性加工が行われている間、材料の温度は、自発熱によって約300に維持された。

#### 【0030】

平均結晶粒径の測定

得られたターゲット材の表面をサンドペーパーによって研磨した後、ターゲット材は沸騰硝酸でエッチングし、そしてターゲット材の表面を鏡面仕上げとするために電解研磨に付された。その後、ターゲット材の表面は、その粒子の境界を露出するために沸騰硝酸でエッチングされた。露出した粒子の境界は光学顕微鏡によって800倍に拡大され、写真が撮られた。得られた写真から、求積法によって平均結晶粒径が測定された。

#### 【0031】

#### 【表2】

10

20

30

40

実施例及び比較例	加工速度 (%/秒)	平均結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )	パーティクルの数 (個)
比較例 1	10	70.0	72
比較例 2	20	39.4	60
比較例 3	45	18.0	47
比較例 4	66	9.7	36
比較例 5	88	5.2	8
実施例 1	100	3.4	2
実施例 2	500	2.5	2
実施例 3	1,000	2.0	1
実施例 4	2,000	1.8	1
実施例 5	4,000	1.6	1
実施例 6	6,000	1.4	1

10

20

30

40

50

## 【0032】

パーティクルの決定

ターゲット材は、直径250mm、厚さ12mmの円盤に切り出された。該円盤はスパッタリング装置に載置され、電力：3kW、ガス圧：10mTorr、ガス比率(Ar/N<sub>2</sub>):1/1、膜厚：50nmの条件の下、スパッタリングが実施された。その結果、6インチのシリコンウェーハ上にTiN膜が形成された。スパッタリング終了後、シリコンウェーハ上に形成された薄膜の中の“パーティクル”の数が、レーザ式パーティクルカウンタ(テンコーインストルメント社(TENCOR Instrument Corp.)製造の商品記号“SF-6420”)によって測定された。少なくとも3 $\mu\text{m}$ の直径を有する“パーティクル”の数が12枚のシリコンウェーハについて測定され、測定値の平均が、一枚当たりのシリコンウェーハの“パーティクル”数とされた。

## 【0033】

アルミニウム加工の実施例

実施例7-12及び比較例6-10(表4に記載)

0.5重量%の銅を具えたアルミニウム(純度99.999重量%)からなる円形棒状アルミニウム合金インゴットが開始材料として用いられる。該インゴットの寸法は、直径150mm、長さ150mmである。該インゴットは、下の表3に示される塑性加工処理(a)~(f)に付された。塑性加工処理は連続して3回実施された。処理(a)~(f)の塑性加工に続き、原料材料を広げるための更なる塑性加工(鍛造)が、加工速度20%/秒で実施され、これにより、原料材料は適当な形状となり、大きさが直径410mm、長さ20mmのターゲット材が得られた。

## 【0034】

【表 3】

	加圧方向 (現象)	加工率 (%)	加工速度 (%/秒)	最終寸法 (直径×長さ) mm
a)	円周方向 (伸ばす)	8.7	20	137×180
b)	軸方向 (広げる)	44.4	表2に記載の 速度	184×100
c)	円周方向 (伸ばす)	25.5	20	137×180
d)	軸方向 (広げる)	44.4	表2に記載の 速度	184×100
e)	円周方向 (伸ばす)	25.5	20	137×180
f)	軸方向 (広げる)	44.4	表2に記載の 速度	184×100

10

## 【0035】

伸長のための低速塑性加工は油圧プレスを用いて、また広げるための高速塑性加工はハンマープレスを用いて行われた。塑性加工が行われている間、原料材料の温度は、50 から 450 の範囲に維持された。例えば、表4の実施例9の加工(1,000%/秒の加工速度)は、以下の条件の下で行われた。加工処理(b)の直前及び直後の温度はそれぞれ、30 及び100 に維持された。加工処理(d)の直前の温度(冷却によって制御される)及び加工処理(d)の直後の温度はそれぞれ、80 及び150 に維持された。そして、加工処理(f)の直前の温度(冷却によって制御される)及び加工処理(d)の直後の温度はそれぞれ、80 及び150 に維持された。

20

## 【0036】

平均結晶粒径の測定

得られたターゲット材の表面がサンドペーパーによって研磨された後、ターゲット材は、その粒子の境界を露出するために、 $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=3:1:1:20$  (重量比) からなるエッチング液を用いてエッチングされた。露出した粒子の境界は光学顕微鏡によって800倍に拡大され、写真が撮られた。得られた写真から、求積法によって平均結晶粒径が測定された。その結果は、表4に示されている。

30

## 【0037】

パーティクルの決定

ターゲット材は、直径250mm、厚さ12mmの円盤に切り出された。該円盤はスパッタリング装置に載置され、電力:5kW、ガス圧:3mTorr、スパッタリングガス:Ar(100%)、膜厚:50nmの条件の下、スパッタリングが実施された。その結果、6インチのシリコンウェーハ上に、Al-Cu合金膜(0.5重量%Cu)が形成された。スパッタリング終了後、シリコンウェーハ上に形成された薄膜中の“パーティクル”の数が、レーザ式パーティクルカウンタ(テンコーインストルメント社(TENCOR Instrument Corp.))製造の商品記号“SF-6420”によって測定された。少なくとも0.2μmの直径を有する“パーティクル”の数が12枚のシリコンウェーハについて測定され、そしてその測定値の平均が、一枚当たりのシリコンウェーハの“パーティクル”数とされた。

40

## 【0038】

## 【表 4】

実施例及び比較例	加工速度 (%/秒)	平均結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )	パーティクルの数 (個)
比較例 6	10	200	82.3
比較例 7	13	150	65.5
比較例 8	20	100	47.5
比較例 9	27	57	33.4
比較例 10	52	30	20.9
実施例 7	100	20	5.6
実施例 8	500	10	3.9
実施例 9	1,000	8	3.2
実施例 10	2,000	6	2.7
実施例 11	4,000	4	1.5
実施例 12	6,000	2	1.3

10

20

## 【0039】

以上説明した通り、本発明は、膜形成処理の間に発生する“パーティクル”の数が従来の処理方法によって製造されたターゲット材のものよりもその数が減少したターゲット材を製造するための工業的に有用な加工方法を提供するものである。本発明の具体的実施例では、ターゲット材は、アルミニウム、チタン、銅のうちの1種又はそれ以上の種類からなる。本発明は、加工処理過程を減らすことにより、材料の生産効率を高めることができる。特に、ターゲット材の粒径を、高速塑性加工の間に、ターゲット形状を形成するために適当に構成されたダイを利用することによって材料をターゲット形状に形状加工すると同時に、減少させることができる。本発明はまた、加工される材料がターゲットの形状に形成されるため、材料の無駄を無くすことができ、したがって、ターゲットの形成において、カッティング工程及び他の材料の除去工程を回避することができる。

30

## 【0040】

規則に則り、本発明の構造上の特徴及び方法上の特徴を十分に説明した。しかし、上で説明し且つ図示した特徴は本発明を実施する上で好適なものを意味するものではないが、本発明はこれらに限定されるものではない。したがって、本発明は、均等の原則の適用のもと、特許請求の範囲の記載の中で変更、改変し得るものである。

40

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

図1は、本発明による加工処理に利用することができる装置の概略断面図であり、また装置内の原料材料が予備加工段階にあることを示す図である。

## 【図2】

図2は、図1の装置を示すと共に、図1の加工処理過程に続くある加工処理過程における

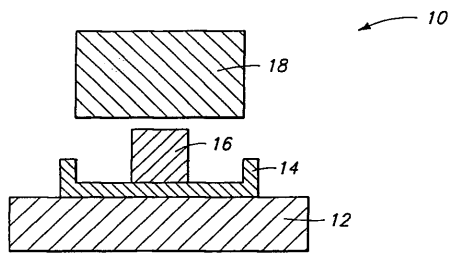
50

図 1 の材料を示す図である。

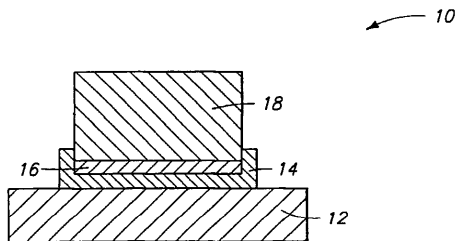
【 図 3 】

図 3 は、図 1 の装置と図 2 の加工処理過程後の材料の分解図である。

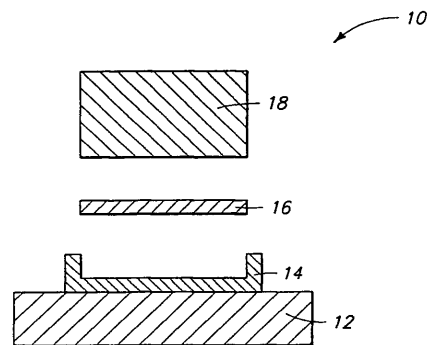
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
26 April 2001 (26.04.2001)

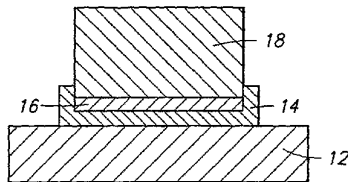
PCT

(10) International Publication Number  
**WO 01/29279 A1**

- (51) International Patent Classification: C23C 14/58 (74) Agents: LATWESEN, David, G.; 601 West First Avenue, Suite 1300, Spokane, Washington, DC 99208 et al. (US).
- (21) International Application Number: PCT/US00/28454
- (22) International Filing Date: 12 October 2000 (12.10.2000)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:  
11-293573 15 October 1999 (15.10.1999) JP  
2000-129739 28 April 2000 (28.04.2000) JP
- (71) Applicant (for all designated States except US): HONEYWELL INTERNATIONAL INC. [US/US]; Box 2245, 101 Columbia Road, Morristown, NJ 07962 (US).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:  
— With international search report.
- (72) Inventors; and  
(75) Inventors/Applicants (for US only): YAO, Lijun [CN/JP]; 1 Fukuda, Joetsu, Niigata 942-8611 (JP), UEDA, Tadao [JP/JP]; 1 Fukuda, Joetsu, Niigata 942-8611 (JP).
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING SPUTTERING TARGET MATERIALS

WO 01/29279 A1



(57) Abstract: The invention includes methods of reducing grain sizes of materials, and methods of forming sputtering targets. The invention includes a method for producing a sputtering target material in which a metallic material is subjected to plastic working at a processing percentage of at least 5 % and a processing rate of at least 100 %/second. In particular applications the metallic material comprises one or more of aluminum, copper and titanium.

WO 01/29279

PCT/US00/28454

**Process for Producing Sputtering Target Materials****TECHNICAL FIELD**

The present invention relates to a process for producing a materials with reduced grain sizes, and can be used, for example, to produce sputtering target materials (i.e., physical vapor deposition target materials, and it is to be understood that in the context of this document the terms "physical vapor deposition" and "sputtering" can be used interchangeably). In particular applications, the sputtering target materials can comprise titanium, aluminum or copper. The sputtering target materials can hereinafter be referred to as a "target materials".

**BACKGROUND OF THE INVENTION**

The quality of a thin film formed on a substrate by a sputtering method can be influenced by the surface roughness of a target material used for the sputtering. When protrusions having a larger size than a certain level are present on the surface of the target material, an abnormal discharge (so-called micro-arcing) can be caused at the protrusions. The abnormal discharge can result in macroparticles being scattered out from the surface of the target material, and deposited onto the substrate. The deposited macroparticles can cause blobs on the thin film and result in short circuiting of semiconductor thin film circuits. The deposited macroparticles are usually called "particles" or "splats".

The surface roughness of a target material can have a correlation to a crystal grain size of the target material. The finer the crystal grain size, the smaller the surface roughness of the target material. Accordingly, by reducing the size of crystal grains existing within the target material, it is possible to prevent the generation of the "particles", thereby allowing better quality thin films to be formed than can be formed from targets having larger grain sizes.

Numerous materials can be utilized as target materials, including, for example, copper, aluminum and titanium. In particular applications, target materials can comprise alloys or other metallic mixtures, with exemplary mixtures comprising one or more of copper, aluminum or titanium. Target materials can also comprise so-called "high purity" forms of particular metallic materials, with exemplary targets being from 99.99% pure to greater than 99.9999% pure in one or more of titanium, aluminum and copper.

Several methods have been proposed for forming improved target constructions. In Japanese Patent Application Laid-Open (KOKAI) No. 11-54244 (1999), there has been proposed a target material composed of titanium and having an average crystal grain size of 0.1 to 5  $\mu\text{m}$ . The target material is produced by hydrogenating titanium, subjecting the



WO 01/29279

PCT/US00/28454

titanium to plastic working while maintaining an  $\alpha$ -phase or ( $\alpha$ - $\beta$ )-phase crystal structure thereof, and then dehydrogenating and heat-treating the titanium. However, a production method which includes hydrogenation and dehydrogenation treatments can be problematic from the industrial viewpoint. Consequently, it would be desirable to develop an alternative process for producing a titanium target material.

Another method proposed for forming an improved target construction is set forth in Japanese Patent Application Laid-Open (KOKAI) No. 10-330928 (1998). Such proposes a sputtering target material made of an aluminum alloy and containing crystal grains having an average diameter of not more than 30 $\mu$ m. The target material is produced by subjecting a raw metal material to plastic working, and then rapidly heating the metal material to a re-crystallizable temperature. The rapid heating utilizes an average temperature increase ramp rate of 100°C/minute. A difficulty with the production method of KOKAI No. 10-330928 is that it can require a special heating method to accomplish the rapid heating, with exemplary special heating methods including an infrared irradiation method, an electromagnetic induction heating method or an immersion method using either a salt bath or a bath of low-melting alloy such as solder. Thus, the production method can be difficult to incorporate cost-effectively into industrial processes. Accordingly, it would be desirable to develop alternative processes for producing aluminum target materials.

#### 20 SUMMARY OF THE INVENTION

The invention encompasses methods of reducing grain sizes of materials, and in particular applications encompasses methods of reducing grain sizes of titanium-comprising materials, aluminum-comprising materials, and/or copper-comprising materials. The invention further encompasses methods of forming sputtering targets. In a particular embodiment, the invention encompasses a method for producing a sputtering target material in which a metallic material is subjected to plastic working at a processing percentage of at least 5% utilizing a processing rate of at least 100% per second (i.e., 100%/second). In particular applications the metallic material comprises one or more of aluminum, copper and titanium.

30

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Preferred embodiments of the invention are described below with reference to the following accompanying drawings.

WO 01/29279

PCT/US00/28454

Fig. 1 is a diagrammatic, cross-sectional view of an apparatus which can be utilized in a process encompassed by the present invention, and illustrates a raw material in the apparatus at a preliminary processing step.

Fig. 2 is a view of the Fig. 1 apparatus and shows the material of Fig. 1 at a  
5 processing step subsequent to that of Fig. 1.

Fig. 3 is an exploded view of the Fig. 1 apparatus and material after the processing step of Fig. 2.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

10 The present invention can overcome at least some of the problems described above in the "BACKGROUND" section of this disclosure. Specifically, the present invention can provide an industrially useful process for producing materials with reduced grain sizes, and can be utilized, for example, to form a sputtering target material that generates few "particles" during film formation. In particular aspects, the invention comprises methods of  
15 forming targets which comprise one or more of aluminum, copper and titanium.

In one aspect of the invention, it has been found that by appropriately controlling plastic working conditions used for the production of a material, specifically a processing rate thereof, it is possible to reduce the size of crystal grains of the material. The reduction of crystal grain size can improve sputtering properties of a sputtering target formed from the material relative to targets formed from materials having larger grain sizes.  
20

Aspects of the present invention are described in detail below. In particular described aspects, titanium is used as a raw material which is subjected to appropriate processing to reduce a grain size within the material. The titanium materials can include materials formed by melting sponge-like titanium with a vacuum metallurgy method or the like, and then casting the melt into titanium ingots. In exemplary embodiments of the present invention, titanium-comprising materials are utilized which comprise high-purity titanium having a purity of 99.99 to 99.9999% by weight (4N to 6N), or greater. The invention also comprises utilization of copper as a raw material, and in exemplary embodiments copper-comprising materials are utilized which comprise high-purity copper having a purity of 99.99  
25 to 99.9999% by weight, or greater. Another aspect of the invention utilizes aluminum, or an alloy thereof, as a raw material, and in exemplary embodiments aluminum-comprising materials are utilized which comprise high-purity aluminum having a purity of 99.99 to 99.9999% by weight, or greater. The aluminum-comprising materials can further comprise one more elements in addition to the aluminum, with said one or more elements including at  
30

WO 01/29279

PCT/US00/28454

least one element selected from the group consisting of Si, Cu, Ti, Cr, Mn, Zr, Hf and rare earth elements (such as Sc, Y or Nd). The total amount of additional elements added to the aluminum of a target material is usually from 0.01% to 10% (by weight), and can be from 0.03% to 3% (by weight).

5 A process of the present invention can include plastic working of a material until a processing percentage of at least 5% is reached. The material can comprise one or more of titanium, aluminum and copper. The plastic working can be utilized to control the crystal orientation content of the processed material. As utilized herein, "plastic working" refers to processing which deforms a raw material. An exemplary plastic working process is rolling.

10 A deformation percentage (percentage of reduction in thickness) of the raw material upon such a processing is called "processing percentage". In the present invention, the upper limit of the processing percentage is typically about 90%. A "processing rate" is a rate at which a material is deformed, and is expressed in terms of an amount of compression per unit time. For instance, a processing rate of 100%/second means that a material is compressed at a rate

15 such that a compressing die would travel an entirety of the material's original thickness in one second; a rate of 500%/second means that a material is compressed at a rate such that a compressing die would travel five-times the material's original thickness in one second; etc. In one aspect of the invention, a process for reducing a grain size of a metal-comprising raw material comprises subjecting the material to plastic working at a processing percentage of at

20 least 5% while maintaining a processing rate of at least 100%/second. In other words, the processing rate utilized to obtain the processing percentage of at least 5% is at least 100%/second. It is noted that a processing rate will typically slow during a plastic working process from an initial rapid rate to a rate of zero as the compressing die compresses a material and subsequently comes to a rest on the compressed material. In preferred

25 embodiments, the processing rate will remain equal to or greater than 100%/second during at least a 5% compression of a worked material.

An important feature of the present invention can be that it includes subjecting a material to plastic working at high processing rates (i.e., at processing rates of at least 100%/second). Processing rates of the present invention can be at least 500%/second, and in

30 particular embodiments of the invention are at least 1,000%/second. The upper limit of the processing rate is usually about 10,000%/second. In contrast to the processing rates of the present invention, the processing rates conventionally used for the plastic working are low processing rates of less than 100%/second, such as, for example, about 20%/second. Thus, the present invention utilizes a higher processing rate than conventional methods.

35 An apparatus 10 which can be utilized in methodology of the present invention is described with reference to Figs. 1-3. Referring to Fig. 1, apparatus 10 comprises a support

WO 01/29279

PCT/US00/28454

12 having a first die 14 thereon. A material 16 is provided on first die 14 for processing. Material 16 can comprise, for example, a high purity titanium, copper or aluminum ingot. A second die 18 is provided above material 16, and configured to mate within first die 14. First die 14 can define a shape that material 16 is to be pressed into, such as, for example, a round sputtering target shape. A power source (not shown) can be connected to second die 18 and utilized to press second die 18 into first die 16 at a desired processing rate. It is noted that the power source can be coupled to one or both of first die 14 and support 12, alternatively to, or in addition to, being coupled with first die 18. It is also noted that first die 18 can be a heavy "hammer", formed of, for example, iron, which is elevated above first die 14 and then subsequently dropped onto the first die. An exemplary hammer has a weight of about 4 tons. The rate of processing applied by such hammer can be controlled by controlling the height from which the hammer is dropped.

Referring to Fig. 2, apparatus 10 is shown after second die 18 has compressed material 16 into first die 14.

Referring to Fig. 3, apparatus 10 and material 16 are shown in an exploded view after the processing of Fig. 2 to illustrate material 16 separate from apparatus 10, and to show that material 16 has been compressed into a shape defined by first die 14.

The use of the high processing rates of the present invention can provide several advantages, including that the high processing rates can enable the heat-treatment ordinarily required subsequent to the plastic working to be omitted. Instead, high processing rates of methods of the present invention can allow the plastic working itself to enable crystal grains of the obtained target material to be well-controlled in size (i.e., become finer).

The present invention can be particularly useful for processing titanium. Titanium target materials produced by processes according to the present invention can have an average titanium crystal grain size of not more than 4  $\mu\text{m}$ . Titanium-comprising thin films obtained by sputter deposition from such targets can have reduced amounts of "particles" generated thereon relative to films formed by sputtering from conventionally produced targets. Exemplary targets produced by methods of the present invention, and exemplary films sputtered from such targets, are described in Examples below.

The present invention can be also be particularly useful for processing aluminum and alloys of aluminum. Aluminum-comprising target materials produced by processes according to the present invention can have an average crystal grain size of not more than 20  $\mu\text{m}$ . Aluminum-comprising thin films obtained by sputter deposition from such targets can have reduced amounts of "particles" generated thereon relative to films formed by sputtering from conventionally produced targets. Exemplary targets produced by methods of the

WO 01/29279

PCT/US00/28454

present invention, and exemplary films sputtered from such targets, are described in Examples below.

The above-described high-rate plastic working of the present invention is preferably repeated a plurality of times on a given processed material. More specifically, it can be preferred that the high-rate plastic working be repeated two or more times. The different plastic working steps can occur along the same axis dimensions of material as one another, or along different axis dimensions. It can be preferred that the different plastic working steps involve at least three separate steps, with a first step having pressure applied in a first axis direction of a material (e.g., an X-axis or Y-axis direction); a second step having pressure applied in a second axis direction of the material (the second axis direction can be perpendicular to the first axis direction); and a third step having pressure applied again along the first axis direction.

In a particular example, a round rod-shaped raw material is used, and two or more high-rate plastic working processes are conducted to spread the round bar-shaped raw material (e.g., forging). Also, a low-rate plastic working is utilized to elongate the round rod-shaped raw material by applying a pressure thereto in the circumferential direction (plastic working similar to swaging). The low-rate plastic working step is interposed between two of the high-rate plastic working steps. The swaging-like plastic working is typically conducted at low processing rates because it can be difficult to conduct such swaging-like plastic working at high-rate processing.

The low-rate plastic working and the high-rate plastic working are usually performed by a hydraulic press method and a hammer press method, respectively. The hammer press method enables the processing rate to be readily controlled by changing a drop height of an iron hammer. The maximum number of repeated high-rate plastic working processes is not particularly restricted, and the high-rate plastic working is usually repeated three to five times.

Subjecting a raw material to the above-described high-rate plastic working of the present invention can impart desired properties of a sputtering target to the material. The high-rate plastic working of a material is preferably conducted until a processing percentage of at least 5% is reached, while the low-rate plastic working can be conducted at an optional processing percentage.

A raw material can be heated by a spontaneous heat produced upon the plastic working during high-rate processing of the present invention. It can be preferred that a raw material comprising titanium be maintained at a temperature of not more than 400°C during the plastic working. When the temperature of the raw material is more than 400°C, the raw material can suffer from abrupt crystal growth, which can render it difficult to obtain fine

WO 01/29279

PCT/US00/28454

crystal grains. It can also be preferred that a raw material comprising aluminum (such as, for example, a material comprising either pure aluminum, or an aluminum alloy) be maintained at a temperature of from about 50°C to about 450°C during the plastic working. When the temperature of an aluminum-comprising raw material is more than 450°C, the raw material can suffer from abrupt crystal growth, which can render it difficult to obtain fine crystal grains.

10 A titanium-comprising target material produced by a process of the present invention can have an average crystal grain size of not more than 4μm, and preferably not more than 2 μm. A lower limit of the average crystal grain size of a titanium-comprising target material is usually 0.1 μm. In interpreting this disclosure and the claims that follow, the term "average grain size" refers to a mean grain size. Targets produced by methodology of the present invention will preferably have relatively tight distributions of grains sizes. In particular examples, the distribution will be such that at least 99% of the grains of a target will be within a factor of 10 of the mean grain size.

15 An aluminum-comprising target material produced by a process of the present invention can have an average crystal grain size of not more than 20μm, and preferably not more than 10μm. A lower limit of the average crystal grain size of an aluminum-comprising target material is usually 0.1μm.

WO 01/29279

PCT/US00/28454

**EXAMPLES**

The invention is illustrated by, but not limited to, the following examples.

5

**Titanium Processing Examples****Examples 1-6 and comparative examples 1-5 (shown in Table 2)**

A round, rod-shaped titanium ingot having a diameter of 150 mm, a length of 150 mm and a purity of 99.995% (by weight) is subjected to the plastic working steps (a) through (d) that are described below in Table 1. The plastic working steps were continuously conducted three times. Subsequent to the plastic working, a further plastic working for spreading the raw material (forging) was conducted at a processing rate of 20%/second, thereby forming the raw material into an appropriate shape and obtaining a target material having a size of 410 mm in diameter x 20 mm in length.

15

**TABLE 1**

	Pressure-applying direction (phenomenon)	Processing Percentage (%)	Processing Rate (%/sec.)	Final Dimension (diameter mm x length)
(a)	Circumferential direction (elongation)	8.7	20	137 x 180
(b)	Axial direction (spread)	44.4	Speed described in Table 2	184 x 100
(c)	Circumferential direction (elongation)	25.5	20	137 x 180
(d)	Axial direction (spread)	44.4	Speed described in Table 2	184 x 100

The low-rate plastic working for elongation was conducted by a hydraulic press method, and the high-rate plastic working for spreading was conducted by a hammer press method. During the above plastic working steps, the temperature of the raw material was maintained at about 300°C by the spontaneous heat.

25

**Measurement of Average Crystal Grain Size**

After polishing the surface of the obtained target material by sandpaper, the target material was etched with boiling nitric acid and then subjected to electrolytic polishing to finish the surface of the target material into a mirror surface. Thereafter, the surface of the target material was etched with boiling nitric acid to expose a grain boundary thereof. The exposed grain boundary was magnified 800 times by an optical microscope and

WO 01/29279

PCT/US00/28454

photographed. From the obtained photograph, the average crystal grain size was measured by a quadrature method. The results are shown in Table 2.

Table 2

5

Examples and Comparative Examples	Processing Rate (%/second)	Average Crystal Grain Size ( $\mu\text{m}$ )	Number of "Particles"
Comparative Example 1	10	70.0	72
Comparative Example 2	20	39.4	60
Comparative Example 3	45	18.0	47
Comparative Example 4	66	9.7	36
Comparative Example 5	88	5.2	8
Example 1	100	3.4	2
Example 2	500	2.5	2
Example 3	1,000	2.0	1
Example 4	2,000	1.8	1
Example 5	4,000	1.6	1
Example 6	6,000	1.4	1

#### Determination of the Particles

10 The target material was cut into a disc having a diameter of 250 mm and a thickness of 12 mm. The disc was placed in a sputtering device and sputtered under the following conditions: Power = 3 kW; Gas pressure = 10 mTorr; Gas ratio (Ar/N<sub>2</sub>) = 1/1; and Film thickness = 50nm. The sputtering formed a TiN film on a 6-inch silicon wafer. After completion of the sputtering, the number of "particles" in the thin film formed on the silicon wafer was measured using a laser-type particle counter (trade name: "SF-6420" manufactured by TENCOR Instruments Corp.).

15 The number of "particles" having a diameter of at least 3  $\mu\text{m}$  was measured with respect to 12 silicon wafers, and the average of the measured values was determined to be the number of "particles" per one silicon wafer.



WO 01/29279

PCT/US00/28454

Aluminum Processing ExamplesExamples 7-12 and comparative examples 6-10 (shown in Table 4)

A round rod-shaped aluminum-alloy ingot composed of aluminum (a purity of 99.999% by weight) with 0.5% by weight copper is used as a starting material. The ingot  
5 had a diameter of 150 mm and a length of 150 mm. The ingot was subjected to the plastic working steps (a) to (f) that are described below in Table 3. The plastic working steps were continuously conducted three times. Subsequent to the plastic working of steps (a) to (f), a further plastic working for spreading the raw material (forging) was conducted at a processing rate of 20%/second, thereby forming the raw material into an appropriate shape  
10 and obtaining a target material having a size of 410 mm in diameter x 20 mm in length.

WO 01/29279

PCT/US00/28454

**TABLE 3**

	Pressure-applying direction (phenomenon)	Processing Percentage (%)	Processing Rate (%/sec.)	Final Dimension (diameter mm x length)
a)	Circumferential direction (elongation)	8.7	20	137 x 180
b)	Axial direction (spread)	44.4	Speed described in Table 2	184 x 100
c)	Circumferential direction (elongation)	25.5	20	137 x 180
d)	Axial direction (spread)	44.4	Speed described in Table 2	184 x 100
e)	Circumferential direction (elongation)	25.5	20	137 x 180
f)	Axial direction (spread)	44.4	Speed described in Table 2	184 x 100

5

The low-rate plastic working for elongation was conducted using a hydraulic press, and the high-rate plastic working for spreading was conducted using a hammer press. During the plastic working steps, the temperature of the raw material was maintained in the range of from 50°C to 450°C. For instance, the processing of Example 9 of Table 4 (processing speed of 1,000%/second), was conducted as follows: The temperatures immediately before and immediately after the working step (b) were maintained at 30°C and 100°C, respectively; the temperatures immediately before the working step (d) (controlled by cooling) and that immediately after the working step (d) were maintained at 80°C and 150°C, respectively; and the temperatures immediately before the working step (f) (controlled by cooling) and that immediately after the working step (f) were maintained at 80°C and 150°C, respectively.

10

15

#### **Measurement of Average Crvstal Grain Size**

After polishing the surface of the obtained target material by a sandpaper, the target material was etched with an etching solution composed of HCl:HNO<sub>3</sub>:HF:H<sub>2</sub>O = 3:1:1:20 (weight ratio) to expose a grain boundary thereof. The exposed grain boundary was magnified 800 times by an optical microscope and photographed. From the obtained photograph, the average crystal grain size was measured by a quadrature method. The results are shown in Table 4.

20

WO 01/29279

PCT/US80/28454

**Determination of the Particles**

The target material was cut into a disc having a diameter of 250 mm and a thickness of 12 mm. The disc was placed in a sputtering device and sputtered under the following conditions: Power = 5 kW; Gas pressure = 3 mTorr; Sputtering gas = Ar (100%); and Film thickness = 50nm. The sputtering formed an Al-Cu alloy film (0.5%, by weight, Cu) on a 6-inch silicon wafer. After completion of the sputtering, the number of "particles" in the thin film formed on the silicon wafer was measured using a laser-type particle counter (SF-6420™ manufactured by TENCOR Instruments Corp.). The number of "particles" having a diameter of at least 0.2μm was measured with respect to 12 silicon wafers, and the average of the measured values was determined to be the number of "particles" per one silicon wafer.

WO 01/29279

PCT/US00/28454

**TABLE 4**

Examples and Comparative Examples	Processing Rate (%/sec.)	Average Crystal Grain Size (μm)	Number of "Particles"
Comparative Example 6	10	200	82.3
Comparative Example 7	13	150	65.5
Comparative Example 8	20	100	47.5
Comparative Example 9	27	57	33.4
Comparative Example 10	52	30	20.9
Example 7	100	20	5.6
Example 8	500	10	3.9
Example 9	1,000	8	3.2
Example 10	2,000	6	2.7
Example 11	4,000	4	1.5
Example 12	6,000	2	1.3

WO 01/29279

PCT/US00/28454

The invention described herein can provide an industrially useful process for producing target materials which are reduced in the number of "particles" generated during a film-forming process relative to conventionally-produced target materials. In particular embodiments of the invention, the target materials can comprise one or more of aluminum, titanium and copper. The invention can enable high throughput of materials by reducing processing steps. Specifically, a grain size of a target material can be reduced simultaneously with the shaping of the material into a target shape by utilizing a die that is appropriately configured to form a target shape during high-rate plastic working. The invention can also reduce material waste since a processed material can be formed into the shape of a target, and accordingly cutting and other material removing steps can be avoided in forming targets.

In compliance with the statute, the invention has been described in language more or less specific as to structural and methodical features. It is to be understood, however, that the invention is not limited to the specific features shown and described, since the means herein disclosed comprise preferred forms of putting the invention into effect. The invention is, therefore, claimed in any of its forms or modifications within the proper scope of the appended claims appropriately interpreted in accordance with the doctrine of equivalents.

WO 01/29279

PCT/US00/28454

**CLAIMS**

1. A method for reducing the grain size of a material, comprising:  
subjecting the material to plastic working at a processing rate of at least  
100%/second.  
5
2. The method of claim 1 further comprising shaping the material into a sputtering  
target.
3. The method of claim 2 wherein the shaping occurs during the plastic working.  
10
4. The method of claim 1 wherein the plastic working further comprises a processing  
percentage of at least 5% while maintaining the processing rate of at least 100%/second.
5. The method of claim 1 wherein the material comprises one or more of aluminum,  
15 copper and titanium.
6. The method of claim 1 wherein the material comprises aluminum, and further  
comprises at least one element selected from the group consisting of Si, Cu, Ti, Cr, Mn,  
Zr, Hf and rare earth elements.  
20
7. The method of claim 1 wherein the material has an average grain size after the  
plastic working of less than 4 $\mu$ m.
8. The method of claim 1 wherein the processing rate is at least 500%/second.  
25
9. The method of claim 1 wherein the processing rate is at least 1,000%/second.

WO 01/29279

PCT/US00/28454

10. The method of claim 1 wherein the processing rate is at least 1,000%/second, and further comprising a processing percentage of at least 5% while maintaining the processing rate of at least 100%/second.
- 5 11. The method of claim 1 wherein the processing rate is at least 2,000%/second.
12. The method of claim 1 wherein the processing rate is at least 4,000%/second.
13. The method of claim 1 wherein the processing rate is at least 5,000%/second.
- 10 14. A method for producing a sputtering target material, comprising:  
subjecting a titanium-comprising material to plastic working at a processing percentage of at least 5% utilizing a processing rate of at least 100%/second.
- 15 15. The method of claim 14 wherein the titanium-comprising material is shaped into a sputtering target shape during the plastic working.
16. The method of claim 14 wherein the plastic working is repeated a plurality of times.
- 20 17. The method of claim 16 wherein said titanium-comprising material is maintained at a temperature of less than or equal to 400°C during the plastic working.
18. The method of claim 17 wherein the sputtering target material has titanium grains; an average crystal grain size of the titanium grains being not more than 4 $\mu$ m.
- 25 19. The method of claim 14 wherein said titanium-comprising material is maintained at a temperature of not more than 400°C during the plastic working.

WO 01/29279

PCT/US00/28454

20. The method of claim 19 wherein the sputtering target material has titanium grains;  
an average crystal grain size of the titanium grains being not more than  $4\mu\text{m}$ .
21. The method of claim 14 wherein the titanium-comprising material is at least 99.99%  
5 pure in titanium.
22. The method of claim 14 wherein the titanium-comprising material is at least  
99.9999% pure in titanium.
- 10 23. The method of claim 14 wherein the sputtering target material has titanium grains;  
an average crystal grain size of the titanium grains being not more than  $4\mu\text{m}$ .
24. The method of claim 14 wherein the processing rate is at least 1,000%/second.
- 15 25. The method of claim 14 wherein the processing rate is at least 2,000%/second.
26. The method of claim 14 wherein the processing rate is at least 4,000%/second.
27. The method of claim 14 wherein the processing rate is at least 5,000%/second.
- 20 28. The method of claim 14 wherein the processing rate is at least 6,000%/second.
29. A method for producing a sputtering target material, comprising:  
subjecting an aluminum-comprising material to plastic working at a processing  
25 percentage of at least 5% utilizing a processing rate of at least 100%/second.
30. The method of claim 29 wherein the aluminum-comprising material is shaped into a  
sputtering target shape during the plastic working.



WO 01/29279

PCT/US00/28454

31. The method of claim 29 wherein the plastic working is repeated a plurality of times.
32. The method of claim 31 wherein said aluminum-comprising material is maintained  
5 at a temperature of not more than 450°C during the plastic working.
33. The method of claim 32 wherein the sputtering target material has aluminum grains;  
an average crystal grain size of the aluminum grains being not more than 20 $\mu$ m.
- 10 34. The method of claim 29 wherein said aluminum-comprising material is maintained  
at a temperature of not more than 450°C during the plastic working.
35. The method of claim 34 wherein the sputtering target material has aluminum grains;  
an average crystal grain size of the aluminum grains being not more than 20 $\mu$ m.
- 15 36. The method of claim 34 wherein the sputtering target material has aluminum grains;  
an average crystal grain size of the aluminum grains being not more than 10 $\mu$ m.
37. The method of claim 34 wherein the sputtering target material has aluminum grains;  
20 an average crystal grain size of the aluminum grains being not more than 4 $\mu$ m.
38. The method of claim 34 wherein the sputtering target material has aluminum grains;  
an average crystal grain size of the aluminum grains being not more than 2 $\mu$ m.
- 25 39. The method of claim 29 wherein the aluminum-comprising material is at least  
99.99% pure in aluminum.

WO 01/29279

PCT/US00/28454

40. The method of claim 29 wherein the aluminum-comprising material is at least 99.9999% pure in aluminum.
41. The method of claim 29 wherein the aluminum-comprising material comprises at least one element selected from the group consisting of Si, Cu, Ti, Cr, Mn, Zr, Hf and rare earth elements.
42. The method of claim 29 wherein the sputtering target material has aluminum grains; an average crystal grain size of the aluminum grains being not more than 20 $\mu$ m.
43. The method of claim 29 wherein the sputtering target material has aluminum grains; an average crystal grain size of the aluminum grains being not more than 10 $\mu$ m.
44. The method of claim 29 wherein the sputtering target material has aluminum grains; an average crystal grain size of the aluminum grains being not more than 4 $\mu$ m.
45. The method of claim 29 wherein the sputtering target material has aluminum grains; an average crystal grain size of the aluminum grains being not more than 2 $\mu$ m.
46. The method of claim 29 wherein the processing rate is at least 1,000%/second.
47. The method of claim 29 wherein the processing rate is at least 2,000%/second.
48. The method of claim 29 wherein the processing rate is at least 4,000%/second.
49. The method of claim 29 wherein the processing rate is at least 5,000%/second.
50. The method of claim 29 wherein the processing rate is at least 6,000%/second.

WO 01/29279

PCT/US00/28454

51. A method for producing a sputtering target material, comprising:  
subjecting a copper-comprising material to plastic working at a processing  
percentage of at least 5% utilizing a processing rate of at least 100%/second.
52. The method of claim 51 wherein the copper-comprising material is shaped into a  
sputtering target shape during the plastic working.
53. The method of claim 51 wherein the plastic working is repeated a plurality of times.
54. The method of claim 51 wherein the copper-comprising material is at least 99.99%  
pure in copper.
55. The method of claim 51 wherein the copper-comprising material is at least  
99.9999% pure in copper.
56. The method of claim 51 wherein the processing rate is at least 1,000%/second.
57. The method of claim 51 wherein the processing rate is at least 2,000%/second.
58. The method of claim 51 wherein the processing rate is at least 4,000%/second.
59. The method of claim 51 wherein the processing rate is at least 5,000%/second.
60. The method of claim 51 wherein the processing rate is at least 6,000%/second.
61. A material comprising aluminum grains, with an average crystal grain size of the  
aluminum grains being not more than 20 $\mu$ m.

WO 01/29279

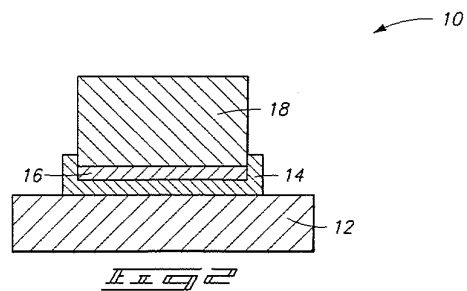
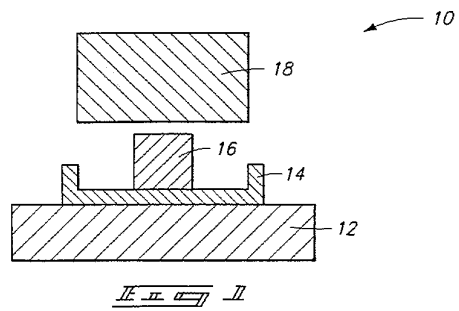
PCT/US00/28454

62. The material of claim 61 being in the shape of a sputtering target.
63. The material of claim 61 being at least 99.9999% pure in aluminum.
- 5 64. The material of claim 61 comprising at least one element selected from the group consisting of Si, Cu, Ti, Cr, Mn, Zr, Hf and rare earth elements.
- 10 65. The material of claim 61 wherein the average crystal grain size of the aluminum grains is not more than 10 $\mu$ m.
66. The material of claim 61 wherein the average crystal grain size of the aluminum grains is not more than 4 $\mu$ m.
- 15 67. The material of claim 61 wherein the average crystal grain size of the aluminum grains is not more than 2 $\mu$ m.
68. A material comprising titanium grains, with an average crystal grain size of the titanium grains being not more than 4 $\mu$ m.
- 20 69. The material of claim 68 wherein the average crystal grain size of the titanium grains is not more than 2 $\mu$ m.
70. The material of claim 68 being in the shape of a sputtering target.
- 25 71. The material of claim 68 being at least 99.99% pure in titanium.
72. The material of claim 68 being at least 99.9999% pure in titanium.

WO 01/29279

PCT/US00/28454

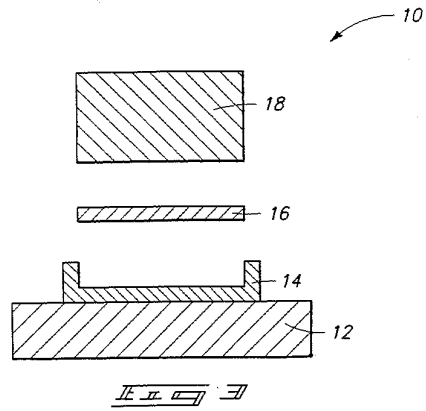
1/2



WO 01/29279

PCT/US00/28454

2/2



## 【手続補正書】

【提出日】平成13年8月28日(2001.8.28)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

材料の粒径を小さくするための方法であって、該方法は、  
少なくとも100%/秒の加工速度で材料を塑性加工に付すること、  
を含むことを特徴とする方法。

【請求項2】

材料をスパッタリングターゲットに形状化することを更に含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】

形状化が塑性加工の間に起こることを特徴とする請求項2記載の方法。

【請求項4】

塑性加工は更に、加工速度を少なくとも100%/秒に維持したままで、少なくとも5%の加工率であることを含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項5】

材料はアルミニウム、銅、チタンのうちの1種又はそれ以上からなることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項6】

材料はアルミニウムからなり、そして更にSi, Cu, Ti, Cr, Mn, Zr, Hf及び希土類元素からなる群の中から選択された少なくとも一つの元素からなることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項7】

材料を塑性加工した後の平均粒径が4  $\mu$ mより小さいことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項8】

加工速度が少なくとも500%/秒であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項9】

加工速度が少なくとも1,000%/秒であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項10】

加工速度が少なくとも1,000%/秒であり、更に加工速度を少なくとも100%/秒に維持したままで、加工率が少なくとも5%であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項11】

加工速度が少なくとも2,000%/秒であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項12】

加工速度が少なくとも4,000%/秒であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項13】

加工速度が少なくとも5,000%/秒であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項14】

スパッタリングターゲット材を製造する方法であって、該方法は、  
チタン含有材料を、少なくとも100%/秒の加工速度を用いて、少なくとも5%の加工率の下で塑性加工に付することを、  
を含むことを特徴とする方法。

【請求項15】

チタン含有材料は、塑性加工の間に、スパッタリングターゲット形状に形状化されることを特徴とする請求項 1 4 記載の方法。

【請求項 1 6】

塑性加工が複数回繰り返されることを特徴とする請求項 1 4 記載の方法。

【請求項 1 7】

チタン含有材料は、塑性加工の間、400 と同等又はそれ以下の温度に維持されることを特徴とする請求項 1 6 記載の方法。

【請求項 1 8】

スパッタリングターゲット材はチタン粒子を有し、該チタン粒子の平均結晶粒径は 4  $\mu$ m より大きくないことを特徴とする請求項 1 7 記載の方法。

【請求項 1 9】

チタン含有材料は、塑性加工の間、400 よりも高くない温度に維持されることを特徴とする請求項 1 4 記載の方法。

【請求項 2 0】

スパッタリングターゲット材はチタン粒子を有し、該チタン粒子の平均結晶粒径は 4  $\mu$ m より大きくないことを特徴とする請求項 1 9 記載の方法。

【請求項 2 1】

チタン含有材料は、チタンの純度が少なくとも 99.99%であることを特徴とする請求項 1 4 記載の方法。

【請求項 2 2】

チタン含有材料は、チタンの純度が少なくとも 99.9999%であることを特徴とする請求項 1 4 記載の方法。

【請求項 2 3】

スパッタリングターゲット材はチタン粒子を有し、該チタン粒子の平均結晶粒径は 4  $\mu$ m より大きくないことを特徴とする請求項 1 4 記載の方法。

【請求項 2 4】

加工速度が少なくとも 1,000%/秒であることを特徴とする請求項 1 4 記載の方法。

【請求項 2 5】

加工速度が少なくとも 2,000%/秒であることを特徴とする請求項 1 4 記載の方法。

【請求項 2 6】

加工速度が少なくとも 4,000%/秒であることを特徴とする請求項 1 4 記載の方法。

【請求項 2 7】

加工速度が少なくとも 5,000%/秒であることを特徴とする請求項 1 4 記載の方法。

【請求項 2 8】

加工速度が少なくとも 6,000%/秒であることを特徴とする請求項 1 4 記載の方法。

【請求項 2 9】

スパッタリングターゲット材を製造するための方法であって、該方法は、アルミニウム含有材料を、少なくとも 100%/秒の加工速度を用いて、少なくとも 5%の加工率の下で塑性加工に付することを、を含むことを特徴とする方法。

【請求項 3 0】

アルミニウム含有材料は、塑性加工の間に、スパッタリングターゲット形状に形状化されることを特徴とする請求項 2 9 記載の方法。

【請求項 3 1】

塑性加工が複数回繰り返されることを特徴とする請求項 2 9 記載の方法。

【請求項 3 2】

アルミニウム含有材料は、塑性加工の間、450 より高くない温度に維持されることを特徴とする請求項 3 1 記載の方法。

【請求項 3 3】

スパッタリングターゲット材はアルミニウム粒子を有し、該アルミニウム粒子の平均結晶



粒径は $20\text{ }\mu\text{m}$ より大きくないことを特徴とする請求項32記載の方法。

【請求項34】

アルミニウム含有材料は、塑性加工の間、 $450$ より高くない温度に維持されることを特徴とする請求項29記載の方法。

【請求項35】

スパッタリングターゲット材はアルミニウム粒子を有し、該アルミニウム粒子の平均結晶粒径は $20\text{ }\mu\text{m}$ より大きくないことを特徴とする請求項34記載の方法。

【請求項36】

スパッタリングターゲット材はアルミニウム粒子を有し、該アルミニウム粒子の平均結晶粒径は $10\text{ }\mu\text{m}$ より大きくないことを特徴とする請求項34記載の方法。

【請求項37】

スパッタリングターゲット材はアルミニウム粒子を有し、該アルミニウム粒子の平均結晶粒径は $4\text{ }\mu\text{m}$ より大きくないことを特徴とする請求項34記載の方法。

【請求項38】

スパッタリングターゲット材はアルミニウム粒子を有し、該アルミニウム粒子の平均結晶粒径は $2\text{ }\mu\text{m}$ より大きくないことを特徴とする請求項34記載の方法。

【請求項39】

アルミニウム含有材料は、アルミニウムの純度が少なくとも $99.99\%$ であることを特徴とする請求項29記載の方法。

【請求項40】

アルミニウム含有材料は、アルミニウムの純度が少なくとも $99.9999\%$ であることを特徴とする請求項29記載の方法。

【請求項41】

アルミニウム含有材料は、 $\text{Si}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Hf}$ 及び希土類元素からなる群の中から選択された少なくとも一つの元素からなることを特徴とする請求項29記載の方法。

【請求項42】

スパッタリングターゲット材はアルミニウム粒子を有し、該アルミニウム粒子の平均結晶粒径は $20\text{ }\mu\text{m}$ より大きくないことを特徴とする請求項29記載の方法。

【請求項43】

スパッタリングターゲット材はアルミニウム粒子を有し、該アルミニウム粒子の平均結晶粒径は $10\text{ }\mu\text{m}$ より大きくないことを特徴とする請求項29記載の方法。

【請求項44】

スパッタリングターゲット材はアルミニウム粒子を有し、該アルミニウム粒子の平均結晶粒径は $4\text{ }\mu\text{m}$ より大きくないことを特徴とする請求項29記載の方法。

【請求項45】

スパッタリングターゲット材はアルミニウム粒子を有し、該アルミニウム粒子の平均結晶粒径は $2\text{ }\mu\text{m}$ より大きくないことを特徴とする請求項29記載の方法。

【請求項46】

加工速度が少なくとも $1,000\%$ /秒であることを特徴とする請求項29記載の方法。

【請求項47】

加工速度が少なくとも $2,000\%$ /秒であることを特徴とする請求項29記載の方法。

【請求項48】

加工速度が少なくとも $4,000\%$ /秒であることを特徴とする請求項29記載の方法。

【請求項49】

加工速度が少なくとも $5,000\%$ /秒であることを特徴とする請求項29記載の方法。

【請求項50】

加工速度が少なくとも $6,000\%$ /秒であることを特徴とする請求項29記載の方法。

【請求項51】

スパッタリングターゲット材を製造するための方法であって、該方法は、

銅含有材料を、少なくとも100%/秒の加工速度を用いて、少なくとも5%の加工率の下で塑性加工に付することを、  
を含むことを特徴とする方法。

【請求項52】

銅含有材料は、塑性加工の間に、スパッタリングターゲット形状に形状化されることを特徴とする請求項50記載の方法。

【請求項53】

塑性加工が複数回繰り返されることを特徴とする請求項51記載の方法。

【請求項54】

銅含有材料は、銅の純度が少なくとも99.99%であることを特徴とする請求項51記載の方法。

【請求項55】

銅含有材料は、銅の純度が少なくとも99.9999%であることを特徴とする請求項51記載の方法。

【請求項56】

加工速度が少なくとも1,000%/秒であることを特徴とする請求項51記載の方法。

【請求項57】

加工速度が少なくとも2,000%/秒であることを特徴とする請求項51記載の方法。

【請求項58】

加工速度が少なくとも4,000%/秒であることを特徴とする請求項51記載の方法。

【請求項59】

加工速度が少なくとも5,000%/秒であることを特徴とする請求項51記載の方法。

【請求項60】

加工速度が少なくとも6,000%/秒であることを特徴とする請求項51記載の方法。

【請求項61】

その平均結晶粒径が20 $\mu$ mより大きくないアルミニウム粒子を有し、アルミニウムに加えて、材料の非アルミニウム含有分の総量が約0.01%から約10%（重量%）であるMnを有してなることを特徴とする材料。

【請求項62】

スパッタリングターゲットの形状である請求項61記載の材料。

【請求項63】

Si, Cu, Ti, Cr, Mn, Zr, Hf及び希土類元素からなる群から選択された少なくとも一つの元素からなる請求項61記載の材料。

【請求項64】

アルミニウム粒子の平均結晶粒径が10 $\mu$ mより大きくないことを特徴とする請求項61記載の材料。

【請求項65】

アルミニウム粒子の平均結晶粒径が4 $\mu$ mより大きくないことを特徴とする請求項61記載の材料。

【請求項66】

アルミニウム粒子の平均結晶粒径が2 $\mu$ mより大きくないことを特徴とする請求項61記載の材料。

【請求項67】

非アルミニウム含有分の総量が約0.03%から3%（重量%）であることを特徴とする請求項61記載の材料。

【請求項68】

その平均結晶粒径が4 $\mu$ mより大きくないチタン粒子からなることを特徴とする材料。

【請求項69】

チタン粒子の平均結晶粒径が2 $\mu$ mより大きくないことを特徴とする請求項68記載の材料。

## 【請求項 70】

スパッタリングターゲットの形状である請求項 68 記載の材料。

## 【請求項 71】

チタンの純度が少なくとも 99.99%であることを特徴とする請求項 68 記載の材料。

## 【請求項 72】

チタンの純度が少なくとも 99.9999%であることを特徴とする請求項 68 記載の材料。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US00/28454
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C23C14/58		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C23C, C22C, B32F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5282946 A (DUNLOP et al.) 01 February 1994, claims 1, 7, abstract. --	1-3, 5, 15, 16
X	US 5718778 A (MURATA et al.) 17 February 1998, claim 6, abstract. --	1-3
A	US 5809393 A (DUNLOP et al.) 15 September 1998, claim 1, abstract. --	1-3
A	US 5590389 A (DUNLOP et al.) 31 December 1996, claim 1, abstract. --	1-3
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 04 December 2000		Date of mailing of the international search report 08.02.01
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentstr. 2 NI - 22401 W Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 cpo/nl Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer STEPANOVSKY

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

ANHAN

ANNEX

ANNEXE

Zum internationalen Recherchenbericht  
über die internationale Patent-  
anmeldung Nr.

To the International Search  
Report to the International Patent  
Application No.

Au rapport de recherche inter-  
national relatif à la demande de  
brevet international n°

PCT/US 00/28454 SAE 307834

In diesem Anhang sind die Mitglieder der  
Patentfamilien der im obengenannten  
internationalen Recherchenbericht  
angeführten Patendokumente angegeben.  
Diese Angaben dienen nur zur  
Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

This annex lists the patent family members  
relating to the patent documents cited in the  
above-mentioned search report.  
The European Patent Office is in no way  
liable for these particulars which are merely  
given for the purpose of information.

La présente annexe indique les membres de  
la famille de brevets relatifs aux documents  
de brevets cités dans le rapport de  
recherche international visé ci-dessus. Les  
renseignements fournis sont donnés à titre  
indicatif et n'engagent pas la responsabilité  
de l'Office.

Im Recherchenbericht angeführte Patendokumente Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membres(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication
US A 5282946	01-02-1994	EP A1 535314 JP A2 5247638 KR B1 9512810 JP A2 5117849	07-04-1993 24-09-1993 21-10-1995 14-05-1993
US A 5718778	17-02-1998	JP A2 8269700 KR B1 208898	15-10-1996 15-07-1999
US A 5809393	15-09-1998	EP A1 746436 EP A4 746436 EP A2 1053810 EP A3 1053810 JP T2 9509985 KR B1 217484 US A 5590389 WO A1 9620055 US A 5780755	11-12-1996 07-05-1997 22-11-2000 29-11-2000 07-10-1997 01-09-1999 31-12-1996 04-07-1996 14-07-1998
US A 5590389	31-12-1996	EP A1 746436 EP A4 746436 EP A2 1053810 EP A3 1053810 JP T2 9509985 KR B1 217484 WO A1 9620055 US A 5780755 US A 5809393	11-12-1996 07-05-1997 22-11-2000 29-11-2000 07-10-1997 01-09-1999 04-07-1996 14-07-1998 15-09-1998

For more details about this annex see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82.

- 1 -

---

フロントページの続き(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード(参考)

B 2 1 J 5/00

E

B 2 1 K 23/00

F ターム(参考) 4E087 AA01 BA03 BA04 BA05 BA07 CA01 CA46 CB02 CB12 DA02  
EA01 EA11 GA07 HA00  
4K029 DC03 DC04 DC07 DC08 DC12