

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-12895

(P2014-12895A)

(43) 公開日 平成26年1月23日(2014.1.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 C 1/04 (2006.01)	C 2 2 C 1/04	D 4 K O 1 8
C 2 3 C 14/34 (2006.01)	C 2 3 C 14/34	A 4 K O 2 9
B 2 2 F 3/02 (2006.01)	B 2 2 F 3/02	K
B 2 2 F 3/10 (2006.01)	B 2 2 F 3/10	F
	B 2 2 F 3/02	G

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2013-160634 (P2013-160634)
 (22) 出願日 平成25年8月1日 (2013.8.1)
 (62) 分割の表示 特願2009-546479 (P2009-546479)
 の分割
 原出願日 平成20年1月15日 (2008.1.15)
 (31) 優先権主張番号 11/653,816
 (32) 優先日 平成19年1月16日 (2007.1.16)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 503153986
 ハー ツェー シュタルク インコーポレ
 イテッド
 H. C. Starck, Inc.
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ ニュ
 ートン インダストリアル プレイス 4
 5
 45 Industrial Place
 , Newton, MA 02461,
 USA
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ
 ンハルト
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高密度の耐熱金属及び合金のスパッタリングターゲット

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高密度の耐熱金属及び、合金スパッタリングターゲットの製造方法を提供する。
 【解決手段】 a) 1 0 0 0 0 p s i ~ 6 5 0 0 0 p s i の圧力で耐熱金属粉末を冷間静水プレスして、圧縮生成物を形成すること、 b) 前記の圧縮生成物を加熱すること、その際、その温度を、1時間毎に20~120° Fの速度で、300~1000° Fの初期温度まで高め、かつ該初期温度で1~38時間保持し、 c) 前記の初期温度からの前記の圧縮生成物を加熱すること、その際、その温度を、1時間毎に20~120° Fの速度で、1500~2800° Fの二次温度まで高め、かつ該二次温度で1~38時間保持し、 d) 前記の二次温度からの前記の圧縮生成物を加熱すること、その際、その温度を、1時間毎に20~120° Fの速度で、3000~4000° Fの三次温度まで高め、かつ該三次温度で1~38時間保持し、及び e) 前記の圧縮生成物を、室温まで冷却させること。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高密度の耐熱金属生成物の製造方法であって、

- a) 10000 psi ~ 65000 psi の圧力で耐熱金属粉末を冷間静水プレスして、圧縮生成物を形成すること、その際該耐熱金属粉末が、i) モリブデン粉末、ii) タングステン粉末、iii) モリブデン - タングステン合金粉末、iv) タングステン以外の合金金属であるモリブデン合金粉末、及び v) モリブデン以外の合金金属であるタングステン合金粉末、からなる群から選択される粉末であり、
- b) 前記の圧縮生成物を加熱すること、その際、その温度を、1 時間毎に 20 ~ 120 ° F の速度で、300 ~ 1000 ° F の初期温度まで高め、かつ該初期温度で 1 ~ 38 時間保持し、
- c) 前記の初期温度からの前記の圧縮生成物を加熱すること、その際、その温度を、1 時間毎に 20 ~ 120 ° F の速度で、1500 ~ 2800 ° F の二次温度まで高め、かつ該二次温度で 1 ~ 38 時間保持し、
- d) 前記の二次温度からの前記の圧縮生成物を加熱すること、その際、その温度を、1 時間毎に 20 ~ 120 ° F の速度で、3000 ~ 4000 ° F の三次温度まで高め、かつ該三次温度で 1 ~ 38 時間保持し、及び
- e) 前記の圧縮生成物を、室温まで冷却させること
- を含む方法。

10

【請求項 2】

20

前記の粉末が、ASTM B - 30 - 65 によって測定される、2 ~ 5 ミクロンのフィッシャーサブシーブサイズを有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記の工程 a) における圧力が、5 ~ 30 分間、該圧力で保持される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記の工程 a) における圧力が、15000 ~ 36000 psi であり、かつ 7 ~ 20 分間、該圧力で保持される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

前記の工程 b) における加熱速度が、1 時間毎に 70 ~ 100 ° F であり、前記の初期温度が、400 ~ 700 ° F であり、かつ工程 b) の時間が、4 ~ 12 時間である、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 6】

前記の工程 c) における加熱速度が、1 時間毎に 40 ~ 60 ° F であり、前記の二次温度が、1700 ~ 2200 ° F であり、かつ工程 c) の時間が、10 ~ 22 時間である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記の工程 d) における加熱速度が、1 時間毎に 25 ~ 40 ° F であり、前記の三次温度が、3200 ~ 3600 ° F であり、かつ工程 d) の時間が、10 ~ 24 時間である、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 8】

スパッタリングターゲットの製造方法であって、

- a) 10000 psi ~ 65000 psi の圧力で耐熱金属粉末を冷間静水プレスして、圧縮生成物を形成すること、その際該耐熱金属粉末が、i) モリブデン粉末、ii) タングステン粉末、iii) モリブデン - タングステン合金粉末、iv) タングステン以外の合金金属であるモリブデン合金粉末、及び v) モリブデン以外の合金金属であるタングステン合金粉末からなる群から選択される粉末であり、
- b) 前記の圧縮生成物を加熱すること、その際、その温度を、1 時間毎に 20 ~ 120 ° F の速度で、300 ~ 1000 ° F の初期温度まで高め、かつ該初期温度で 1 ~ 38 時間保持し、

50

- c) 前記の初期温度からの前記の圧縮生成物を加熱すること、その際、その温度を、1時間毎に20～120° Fの速度で、1500～2800° Fの二次温度まで高め、かつ該二次温度で1～38時間保持し、
- d) 前記の二次温度からの前記の圧縮生成物を加熱すること、その際、その温度を、1時間毎に20～120° Fの速度で、3000～4000° Fの三次温度まで高め、かつ該三次温度で1～38時間保持し、
- e) 前記の圧縮生成物を、室温まで冷却させること、
- f) 所望されたスパッタリングターゲットの近似サイズまで、得られた板を機械加工すること、
- g) 機械加工された板を洗浄すること、
- h) 洗浄された板をすすいで、工程g)において使用されたあらゆる洗浄剤を除去すること、及び
- i) 前記の板を支持板に接着して、スパッタリングターゲットを形成することを含む方法。

10

【請求項9】

請求項8に記載の方法によって製造されたスパッタリングターゲット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の背景

20

いくつかの処理方法は、高密度の耐熱金属の生成物を製造するために存在する。かかる処理は、圧延、HIP（熱間静水圧プレス）、及び熱圧を含む。典型的な方法は、米国特許3,116,146号、4,612,162号、4,670,216号、4,731,116号、5,470,527号、5,594,186号、5,774,780号、6,165,413号、6,328,927号、及び6,350,407号において記載されている。圧延、熱圧及びHIPは、物理蒸着法（"PVD"）のための（例えばスパッタリングターゲットとして使用するための）高密度板を製造するために広く使用されてきている。焼結技術は、スパッタリングターゲットの製造において使用されていない。それというのも、十分に高い密度を一貫して得ることができないからである。

【0002】

30

本発明は、耐熱金属生成物、及び特にスパッタリングターゲットを、粉末の加圧及び焼結によって製造するための方法に関する。本発明は、かかるスパッタリングターゲットから製造された薄膜にも関する。

【図面の簡単な説明】

【0003】

【図1】図1は、本発明によって製造された板のテクスチャー粒子図を示す。

【図2】図2は、本発明によって製造された板の極点図を示す。

【図3】図3は、先行技術の方法によって製造された板のテクスチャー粒子図を示す。

【図4】図4は、先行技術の方法によって製造された板の極点図を示す。

【図5】図5は、HIP法を使用して製造された板のテクスチャー粒子図を示す。

40

【図6】図6は、HIP法を使用して製造された板の極点図を示す。

【0004】

発明の詳細な説明

現在、理論密度の97%より大きい密度を有する耐熱生成物（例えばピレット及び/又は板）の製造を可能にする方法が、見出されている。97%を超える密度は、密閉気孔は分離気孔を理論的に確実にする。これらの気孔は、スパッタリングの性能に対してあらゆる悪影響を及ぼさない。

【0005】

よりいっそう詳述すれば、本発明は、以下を含む、高密度の耐熱金属生成物（例えばピレット及び/又は板）の製造方法に関する：

50

a) 約10000 psi ~ 約65000 psiの圧力で耐熱金属粉末を冷間静水プレスして、圧縮生成物を形成すること、その際該耐熱金属粉末が、i) モリブデン粉末、ii) タングステン粉末、iii) モリブデン - タングステン合金粉末、iv) タングステン以外の合金金属であるモリブデン合金粉末、及びv) モリブデン以外の合金金属であるタン

グステン合金粉末、からなる群から選択される粉末であり、
b) 前記の圧縮生成物を加熱すること、その際、その温度を、1時間毎に約20 ~ 約120 ° Fの速度で、約300 ~ 約1000 ° Fの初期温度まで高め、かつ該初期温度で約1 ~ 約38時間保持し、

c) 前記の初期温度からの前記の圧縮生成物を加熱すること、その際、その温度を、1時間毎に約20 ~ 約120 ° Fの速度で、約1500 ~ 約2800 ° Fの二次温度まで高め、かつ該二次温度で約1 ~ 約38時間保持し、

d) 前記の二次温度からの前記の圧縮生成物を加熱すること、その際、その温度を、1時間毎に約20 ~ 約120 ° Fの速度で、約3000 ~ 約4000 ° Fの三次温度まで高め、かつ該三次温度で約1 ~ 約38時間保持し、及び

e) 前記の圧縮生成物を、室温まで冷却させること。

【0006】

本発明は、以下を含むスパッタリングターゲットを製造する方法にも関する：

a) 約10000 psi ~ 約65000 psiの圧力で耐熱金属粉末を冷間静水プレスして、圧縮生成物を形成すること、その際該耐熱金属粉末が、i) モリブデン粉末、ii) タングステン粉末、iii) モリブデン - タングステン合金粉末、iv) タングステン以外の合金金属であるモリブデン合金粉末、及びv) モリブデン以外の合金金属であるタン

グステン合金粉末、からなる群から選択される粉末であり、
b) 前記の圧縮生成物を加熱すること、その際、その温度を、1時間毎に約20 ~ 約120 ° Fの速度で、約300 ~ 約1000 ° Fの初期温度まで高め、かつ該初期温度で約1 ~ 約38時間保持し、

c) 前記の初期温度からの前記の圧縮生成物を加熱すること、その際、その温度を、1時間毎に約20 ~ 約120 ° Fの速度で、約1500 ~ 約2800 ° Fの二次温度まで高め、かつ該二次温度で約1 ~ 約38時間保持し、

d) 前記の二次温度からの前記の圧縮生成物を加熱すること、その際、その温度を、1時間毎に約20 ~ 約120 ° Fの速度で、約3000 ~ 約4000 ° Fの三次温度まで高め、かつ該三次温度で約1 ~ 約38時間保持し、

e) 前記の圧縮生成物を、室温まで冷却させること、

f) 所望されたスパッタリングターゲットの近似サイズまで、得られた板を機械加工すること、

g) 機械加工された板を洗浄すること、

h) 洗浄された板をすすいで、工程g)において使用されたあらゆる洗浄剤を除去すること、及び

i) 前記の板を支持板に接着して、スパッタリングターゲットを形成すること。

【0007】

最終的に、本発明は、前記のスパッタリングターゲットから製造された薄膜に関する。

【0008】

製造された生成物は、i) 微粒子サイズ(典型的に50 μmより小さい)を有し、ii) テクスチャー(ランダム配向)を均一にし、かつiii) 実質的にテクスチャーバンディングを有さない。スパッタリングによって薄膜を製造するために使用される場合に、得られた膜は、従来のインゴットを圧延させたターゲットから製造された薄膜と比較した場合に、より高い薄膜の沈着速度、より低い抵抗率、及びより低い不均一性を呈する。さらに、従来のHIPさせたターゲットから製造された薄膜と比較した場合に、本発明の生成物から製造された膜は、より低い抵抗率、及びより低い不均一性を呈する。

【0009】

本発明の圧縮/焼結処理は、1) 熱間静水圧プレス(HIP)、2) 熱圧、及び3) 圧

10

20

30

40

50

延の既存の加工経路と比較した場合に、スパッタリングターゲットの製造において著しくコスト優位を有する。該コスト優位は、より短い加工サイクル時間及びより低い装置操作コストに起因する。HIP及び熱圧の加工経路は、高い加工装置コストを有する。圧延加工経路は、圧延工程に加えて、圧縮及び焼結の第一工程を含む。

【0010】

本発明の最初の決定的な要素は、特定の出発粉末の特性に帰する。本明細書において使用されている粉末は、モリブデン粉末、タングステン粉末、モリブデン-タングステン合金粉末、タングステン以外の合金金属であるモリブデン合金粉末、及びモリブデン以外の合金金属であるタングステン合金粉末である。その粉末サイズは、次の加工及び機能的要求を満たすために賢明に選択される必要がある：a) 圧縮された予備形成物が、その後の運搬処理のために焼結工程において十分な圧潰強度を有する必要がある、b) 圧縮された予備形成物が、適当な時間で要求された高密度化を達成する必要がある、かつc) 圧縮された予備形成物が、焼結中に、酸素還元を達成する必要がある。

10

【0011】

粗粉末は、酸素還元を可能にするが、しかし他の2つの要求を満たすのに苦労する。同様に、微粉末は、破碎強度及び高密度化の要求を満たすが、しかし焼結中に酸素還元を提供しない。ASTM B-30-65によって測定された、約2~約5ミクロンのフィッシャーサブシーブサイズは、一般的に本発明に適している。

【0012】

前記で識別された特徴を有する粉末は、当業者に公知の技術によって製造される。例えば、モリブデン粉末は、二モリブデン酸アンモニウム又は三酸化モリブデンでの2工程の水素還元法で製造されうる。その粒子を、空気分級、ジェットミル、又は他の粉末ミルで精製/解凝集する。そしてその粒子サイズを、ふるい、又は空気浮上技術で分級する。金属粉末を製造するために有用な装置は、公知であり、かつ例えば、米国特許6,626,976号、並びに米国特許出願公開2004/0112176号及び2006/00886205号において見出されうる。

20

【0013】

前記方法の第一工程は、冷間静水圧プレス("CIP")である。その粉末を、ゴム型中へ流し込み、そして衝撃を与える/軽く叩く。それを、操作中にゴム型中への液体滲出を妨げるために、ゴム栓で封をする。そして封をした型を、冷間静水プレス容器中へ閉じこめ、そして閉じる。そしてその圧力を、該容器中への液体のポンピングによって増加する。一度所望の圧力を達成し、約5~約30分(及び有利には約7~約20分、並びに最も有利には約10分)の時間で保持する。所望の圧力は、約10000psi~約65000psi(及び有利には約15000psi~約36000psi)である。そして該圧力を放出し、そしてその容器を、強化された"未処理の予備形成物"でゴム型の除去を可能にするために開く。

30

【0014】

前記方法の第二工程は、圧縮生成物の加熱であり、その際その温度を、1時間毎に約20~約120°F(有利には約70~約100°F)の速度で、約300~約1000°F(有利には約400~約700°F)の最初の温度まで上昇させ、そして約1~約38時間(有利には約4~約12時間)、その温度で保持する。

40

【0015】

前記方法の第三工程は、最初の温度からの圧縮生成物であり、その際その温度を、1時間毎に約20~約120°F(有利には約40~約60°F)の速度で、約1500~約2800°F(有利には約1700~約2200°F)の二次温度まで上昇させ、そして約1~約38時間(有利には約10~約22時間)、該二次温度で保持する。

【0016】

前記方法の第四工程は、二次温度からの圧縮生成物の加熱であり、その際その温度を、1時間毎に約20~約120°F(有利には約25~約40°F)の速度で、約3000~約4000°F(有利には約3200~約3600°F)の三次温度まで上昇させ、そ

50

して約 1 ~ 約 3 8 時間 (有利には約 1 0 ~ 約 2 4 時間) 、該三次温度で保持する。

【 0 0 1 7 】

実質的に、当業者に公知のあらゆるタイプの炉が、工程 2 ~ 4 で使用されうる。それらの工程のための放射炉及び工業加熱炉を使用した。該炉における雰囲気は、焼結中に酸素を除去するために調整される必要がある。水素雰囲気をを使用した。減圧は、焼結のためにも使用されうる。

【 0 0 1 8 】

放射炉において、該炉の発熱体は、電気エネルギーによって加熱される。発熱体は、圧縮の実施によって吸収された放射エネルギーを発する。放射エネルギーの吸収は、予備形成物の温度を上昇し、そしてその焼結をもたらす。

【 0 0 1 9 】

誘導加熱炉は、それらの工程のためにも使用されうる。前記方法は、材料内で誘導された電流に依存して、熱を生成する。誘導加熱は、金属の特性もしくは他の導電性材料を結合又は変化することを含む、製造の適用のための速い、一貫した熱を提供する方法である。

【 0 0 2 0 】

第四工程に続いて、圧縮生成物を、室温まで冷却させる。

【 0 0 2 1 】

スパッタリングターゲットを製造する方法は、次の付加された工程：所望されるターゲットのおおよそのサイズまで板を機械加工する工程、機械加工された板を洗浄する工程、該板をすすいで使用した洗浄剤を除去する工程、及び該板と支持板とを結合する工程を広く含む。それらの付加された工程は、当業者に公知であり、かつ典型的にスパッタリングターゲットを製造することにおいて使用される。例えば、粉碎工程は、あらゆる好適なフライス盤を使用することができる。当業者に公知であるように、洗浄工程において使用される洗浄剤は、硫酸、過酸化水素、又は水でありうる。すすぎ工程は、典型的にアルコールを使用して、ターゲットの表面から洗浄剤を除去する。最終的に、すすがれた板は、当業者に公知のあらゆる技術を使用して裏材料に結合させることができる。それらの最終工程の例は、例えば米国特許 5, 693, 203号、6, 331, 233号、及び6, 921, 470号に見出されうる。

【 0 0 2 2 】

広範囲のスパッタリング適用のために、個々の板を、HIP - 結合又は溶接して、フラットパネルディスプレイのガラス基板上で広範囲のスパッタリングのための板を形成することができる。

【 実施例 】

【 0 0 2 3 】

実施例 1

モリブデン金属粉末 (MMP 粉末) を、二モリブデン酸アンモニウム (" ADM ") から、2工程法によって製造する。該 ADM を、該 ADM を MoO_2 粉末まで水素還元するプッシャーボート (pusher boat) によって通過させる。さらに、第二工程は、 MoO_2 を、プッシャーパン (pusher pan) でモリブデン粉末まで水素還元する。

【 0 0 2 4 】

そしてその粉末を、" 空気分級 " した。" 空気分級機 " は、空気流中で該粉末を浮上させる。該粉末がその空気流中で衝突するために、該粉末は、より小さな粒子へと粉碎する。その空気圧は、より小さい粒子を、より大きいサイズの粒子から離れた場所へ吹き込む。従って、前記空気分級機は、粒子のサイズ及び密度に基づいて粉末を分別する。市販の分級機は、Hosokawa Alpine Division、及びこの例 Alpine 400 MPV 1 の前駆物質の粉末を製造するために使用される空気分級機モデルによって製造される。

【 0 0 2 5 】

そして平均フィッシャーサイズ3.9ミクロンを有するMMP粉末を、長さ3インチ及び直径2.65インチのシリンダー中へ冷間静水プレスした。そして圧縮された試料を、2つの異なる温度で焼結した。

【0026】

3250°Fに達するために、その一部を、最初に1時間毎に100°Fの加熱速度で400°Fまで加熱し、そして4時間その温度で保持した。そしてその一部を、1時間毎に55°Fの加熱速度で2000°Fまで加熱し、そして4時間その温度で保持した。最終的に、その一部を、1時間毎に35°Fの加熱速度で3250°Fまで加熱し、そして16時間その温度で保持した。

【0027】

3800°Fに達するために、その一部を、最初に1時間毎に100°Fの加熱速度で400°Fまで加熱し、そして12時間その温度で保持した。そしてその一部を、1時間毎に55°Fの加熱速度で2000°Fまで加熱し、そして6時間その温度で保持した。最終的に、その一部を、1時間毎に35°Fの加熱速度で3800°Fまで加熱し、そして8時間その温度で保持した。

【0028】

焼結された試料の密度を、ASTM B311に従って測定した。第1表は、2つの異なる焼結温度に関する、理論的密度(10.22 gm/cm³)の割合としての密度を示す。

【0029】

【表1】

第1表

焼結温度	密度(理論の%)
3250°F	97.8%
3800°F	98.7%

【0030】

双方の温度が、97%を超えた理論的密度を示したことが明白である。

【0031】

実施例2

焼成金属粉末(CMP粉末)のために、ADMを、最初にMoO₃に対して回転窯還元に通し、続いてMoO₂まで水素還元する。そして該粉末を、モリブデンまでさらに還元する。そして得られた粉末を、実施例1と同様の方法で空気分級する。

【0032】

そして平均フィッシャーサイズ3.7ミクロンを有するCMP粉末を、長さ3インチ及び直径2.65インチのシリンダー中へ冷間静水プレスした。圧縮されたシリンダーを、2つの異なる温度で、実施例1に記載されているように焼結した。

【0033】

第2表は、2つの異なる焼結温度に関する、理論的密度(10.22 gm/cm³)の割合としての密度を示す。

【0034】

【表2】

第2表

焼結温度	密度(理論の%)
3250°F	97.2%
3800°F	98.2%

【0035】

双方の温度が、97%を超えた理論的密度を示したことが明白である。

【0036】

実施例3

本発明の一実施態様において、その板は、電子ビーム散乱回折 (Electron Beam Scattering Diffraction: EBSD) によって特徴付けられるような、テクスチャーバンディング及びランダム配向を有さないテクスチャーを有する。

【0037】

Materials Science の記載内容における "テクスチャー" は、"結晶学的な優先配向" を意味する。それらの配向が完全にランダムである試料は、テクスチャーを有さないと言われる。結晶学的な配向がランダムではないが、ある優先配向を有する場合に、その時その試料は、弱いテクスチャー、丈夫なテクスチャー、又は適度のテクスチャーを有する。EBSD は、焦点位置による散乱電子量の差を、画像の明るさの差に変換する。該 EBSD は、試験体を約 70° 傾けた場合に形成される Kikuchi 回折パターンを適用することによって試験体の配向情報を得る。

10

【0038】

モリブデン試料を、フィッシャーサイズ 4.38 ミクロンの MMP 粉末で、3250°F のサイクルで圧縮/焼結 (実施例1において記載されている) によって製造し、97% の板の密度をもたらした。そして該試料を、装着し、研磨し、そしてエッチングした後に、高解像度 (増分量 3 μm) で EBSD によって特徴付けた。増分量の選択は、小さな特徴が、適度な時間で EBSD スキャンを完了する間に失われないことを確実にする、試料の粒子サイズに基づく。

20

【0039】

試料表面に対する垂線に関するテクスチャー粒子図を、図1において示す。100の20°以内で配向された粒子を、青として指定し、111の20°以内を黄色として、及び110の20°以内を赤として指定し、その際、その色は、無配向の減少としてより暗くなる。灰色は、3つの配向の間で配向された粒子を示した。

【0040】

極点図は、結晶学及びテクスチャー分析における結晶格子面の配向分布のステレオ投影である。それぞれ個々の粒子の配向は、その垂線によって示されうる。従って、極点図におけるそれぞれの点は、個々の粒子の垂線のステレオ投影を示す。

30

【0041】

圧縮/焼結試料に関する極点図を、図2において示す。図2は、ランダム配向を示し、実際のパターンを示さない。{100}の極点図においては、図1における青い粒子の何らかの不足に対応する、より低い強度の青い領域がある。

【0042】

図1及び図2から生じうる結論は、圧縮/焼結板が、テクスチャーバンディングを有さないテクスチャーを有し、かつランダム配向を有することである。

【0043】

実施例4

比較の目的のために、圧延-再結晶させた板試料を、MMP粉末を、フィッシャーサイズ 4.1 ミクロンで冷間静水プレスすることによって製造し、3250°F で、10時間の保持時間で焼結させた。そして該板を、1832°F (1000) で、一方向圧延、艶消し、及び再結晶して、密度 99.5% をもたらした。

40

【0044】

そしてその試料を、装着し、研磨し、そしてエッチングした後に、EBSDによって特徴付けした。20 μmのステップでスキャンした、該板試料の厚さの半分の図を、上部での表面及び底部での中央の厚さで図3において示す。より大きい増分量 (20 μm) を、圧延-再結晶させた試料のより大きい粒子によって選択し、実施例3の試料のものと比較した。実施例3におけるように、色の指定は、100の粒子配向に関して青、111に関

50

しては黄色、110に関しては赤であり、3つの配向間においては灰色を有する。図2における圧縮/焼結試料と比較して、圧延-再結晶させた試料は、延長させた形状を有する相対的に粗い粒子からなった。

【0045】

前記の極点図を、図4において示す。圧延された試料のテクスチャーは、そのピーク最大値が、無作為に3.1倍である(その際ランダム配向の強度は1である)ように、図2における圧縮/焼結試料よりもより強かった。圧延-再結晶させた試料の主な特徴は、100の粒子の配向である。

【0046】

実施例3における圧延/焼結試料との比較において、圧延-再結晶させた試料は、100の配向において非常に強いテクスチャーを有し、その際バインディングは、明白でもある。

10

【0047】

実施例5

HIPさせた試料を、16kpsiでフィッシャーサイズ4ミクロンを有するMMP粉末の冷間静水プレスによって製造し、3250°Fで、10時間の保持時間で焼結させた。そしてその板を、1240 で、10時間15kpsiで熱間静水プレスし、98.6%の密度をもたらした。そして該試料を、装着し、研磨し、そしてエッチングした後に、5μmのステップでEBSDによって特徴付けた。EBSD図を、100の粒子配向に関しては青、111に関しては黄色、及び110に関しては赤であり、3つの配向間においては灰色である色の指定を有する、図5において示す。そのテクスチャー粒子図は、HIPされた試料が微粒子からなることを示した。それらは、テクスチャー結合の兆候を示さず、又は厚さを介して明らかなテクスチャー勾配もなかった。

20

【0048】

その極点図を図6において示す。それは、実際のパターンを示さず、ランダム配向を示す。

【0049】

実施例6

本発明は、物理蒸着法(PVD)によって製造された薄膜も提供する。該薄膜は、電子部品、例えば半導体素子、薄膜トランジスタ、フラットパネルディスプレイのための TFT-LCD素子、太陽電池において使用されうる。

30

【0050】

比較の目的のために、実施例3、4及び5からの試料の3つの5"サイズを、磁電管スパッタリングによる薄膜沈着のために使用した。そのガラス基板を、そのチャンパー中に置かれる前に、アセトン及びエチルアルコールの超音波浴中で逐次すすぐことによって化学的に清浄にした。

【0051】

そしてその基板表面を、最初にスパッタ洗浄し、続いて500W(DC)で10分間、2ミリトールで、PVDチャンパー中でターゲット洗浄した。この工程の間、シャッターを、ターゲットの前に置いて、該基板上での沈着を防いだ。

40

【0052】

該基板上での薄膜沈着を、ガス圧(1、3及び5ミリトール)及び時間(2分及び30分)の種々の条件下で、出力モードで実施した(ターゲットに適用させた粉末を固定した)。そして、基板の源の空間を5"で維持した。

【0053】

4つの試験を、薄膜の特徴付けのために実施した。室温でのエッチング速度に関して、フェリシアニド溶液を使用した。その抵抗率を、4ポイントプローブで測定した。均一性を、37ポイントのシート抵抗の測定によって決定した。沈着速度を、SEM下で、膜試料の横断面によって測定した。第3表は、得られた結果を示す。

【0054】

50

【表 3】

第3表

ターゲット		薄膜の特徴				
ターゲットID	密度 (%)	沈着速度 (Å/min)	抵抗率 (μΩ.cm)		エッチング速度 (μm/min)	不均一性 (%)
			200nm	>1μm		
圧延及び再結晶化されたMo	99.5	1047	22.4	N.A.	0.83	7.7
HIPされたMo	98.6	1122	15.4	9.40	0.77	6.0
圧縮 / 焼結 Mo	97	1144	14.5	8.41	0.94	4.6

10

【0055】

3種類の種々のターゲットからの薄膜のスパッタリングの結果を以下に要約する：

- a) 圧縮 / 焼結ターゲットに関する沈着速度は、3種類のターゲットの中で最も高く、
- b) 圧縮 / 焼結ターゲットに関する抵抗率は、3種類のターゲットの中で最も低く、
- c) 圧縮 / 焼結ターゲットのためのエッチング速度は、3種類のターゲットの中で最も高く、かつ
- d) 圧縮 / 焼結ターゲットに関する不均一性は、3種類のターゲットの中で最も低い。

【0056】

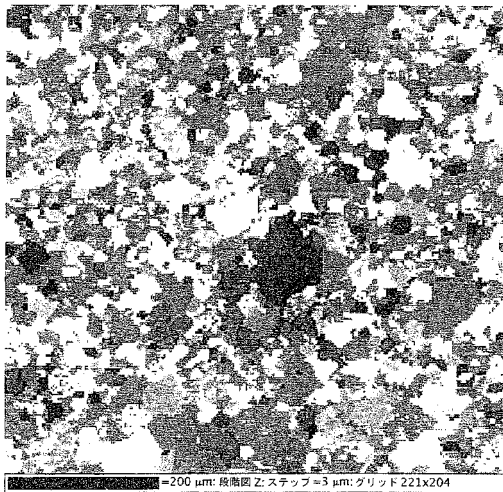
より低い不均一性、より低い抵抗率、及びより高い沈着及び化学エッチング速度は、フラットパネルディスプレイ、半導体素子、及び太陽電池における適用のための薄膜における所望の特性である。

20

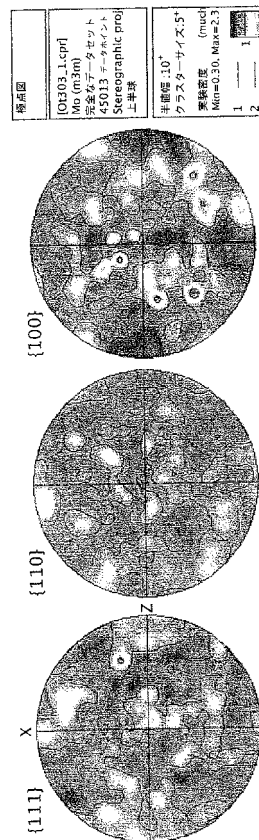
【0057】

前記が好ましい実施態様を示す一方で、種々の変更及び変法を、本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく実施してよい。

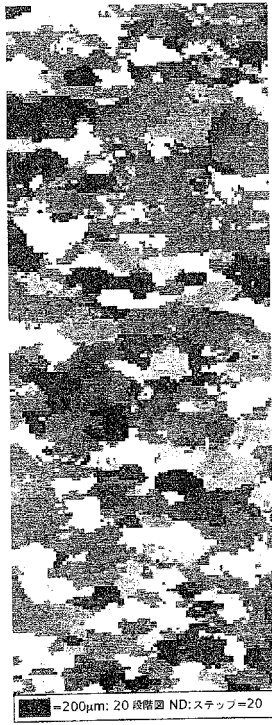
【図 1】



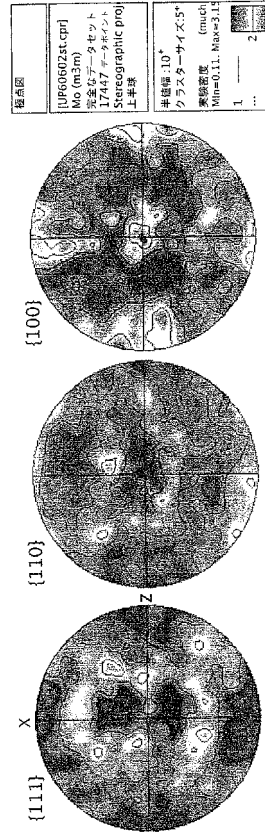
【図 2】



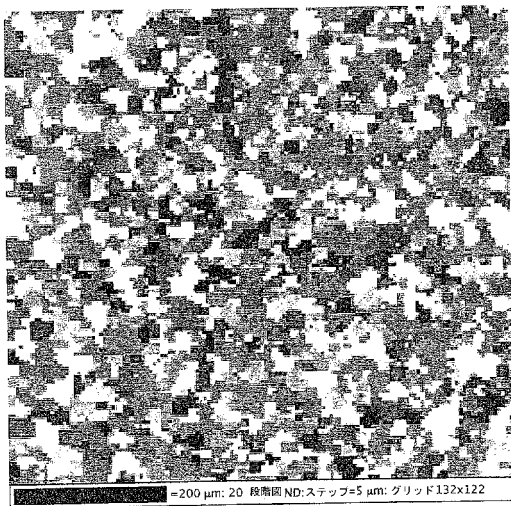
【 図 3 】



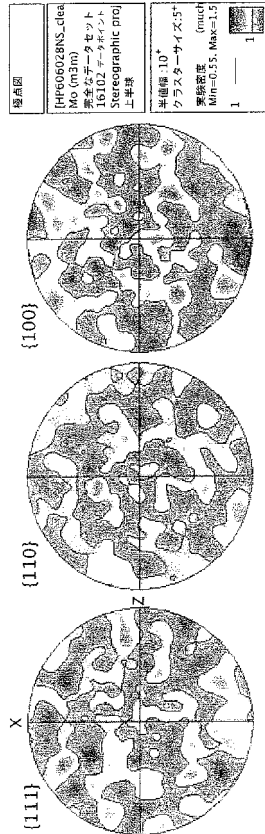
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



【手続補正書】

【提出日】平成25年8月30日(2013.8.30)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

高密度の耐熱金属生成物の製造方法であって、

a) $68.95 \text{ MPa} (10000 \text{ psi}) \sim 448.175 \text{ MPa} (65000 \text{ psi})$ の圧力で耐熱金属粉末を冷間静水プレスして、圧縮生成物を形成すること、その際該耐熱金属粉末が、i) モリブデン粉末、ii) タングステン粉末、iii) モリブデン-タングステン合金粉末、iv) タングステン以外の合金金属であるモリブデン合金粉末、及びv) モリブデン以外の合金金属であるタングステン合金粉末、からなる群から選択される粉末であり、

b) 前記の圧縮生成物を加熱すること、その際、その温度を、1時間毎に $100/9 \sim 200/3$ ($20 \sim 120^\circ \text{ F}$) の速度で、 $1340/9 \sim 4840/9$ ($300 \sim 1000^\circ \text{ F}$) の初期温度まで高め、かつ該初期温度で1~38時間保持し、

c) 前記の初期温度から前記の圧縮生成物を加熱すること、その際、その温度を、1時間毎に $100/9 \sim 200/3$ ($20 \sim 120^\circ \text{ F}$) の速度で、 $7340/9 \sim 13840/9$ ($1500 \sim 2800^\circ \text{ F}$) の二次温度まで高め、かつ該二次温度で1~38時間保持し、

d) 前記の二次温度から前記の圧縮生成物を加熱すること、その際、その温度を、1時間毎に $100/9 \sim 200/3$ ($20 \sim 120^\circ \text{ F}$) の速度で、 $14840/9 \sim 19840/9$ ($3000 \sim 4000^\circ \text{ F}$) の三次温度まで高め、かつ該三次温度で1~38時間保持し、及び

e) 前記の圧縮生成物を、室温まで冷却させること

を含む方法。

【請求項2】

前記の粉末が、ASTM B-30-65によって測定される、2~5ミクロンのフィッシャーサブシーブサイズを有する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記の工程a)における圧力が、5~30分間、該圧力で保持される、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

前記の工程a)における圧力が、 $103.425 \sim 248.22 \text{ MPa} (15000 \sim 36000 \text{ psi})$ であり、かつ7~20分間、該圧力で保持される、請求項2に記載の方法。

【請求項5】

前記の工程b)における加熱速度が、1時間毎に $350/9 \sim 500/9$ ($70 \sim 100^\circ \text{ F}$) であり、前記の初期温度が、 $1840/9 \sim 3340/9$ ($400 \sim 700^\circ \text{ F}$) であり、かつ工程b)の時間が、4~12時間である、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

前記の工程c)における加熱速度が、1時間毎に $200/9 \sim 100/3$ ($40 \sim 60^\circ \text{ F}$) であり、前記の二次温度が、 $2780/3 \sim 10840/9$ ($1700 \sim 2200^\circ \text{ F}$) であり、かつ工程c)の時間が、10~22時間である、請求項1に記載の方法。

【請求項7】

前記の工程d)における加熱速度が、1時間毎に $125/9 \sim 200/9$ ($25 \sim 4$

0° F) であり、前記の三次温度が、 $\frac{1760 \sim 17840}{9}$ ($3200 \sim 3600$ ° F) であり、かつ工程 d) の時間が、10 ~ 24 時間である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

スパッタリングターゲットの製造方法であって、

a) 68.95 MPa (10000 psi) ~ 448.175 MPa (65000 psi) の圧力で耐熱金属粉末を冷間静水プレスして、圧縮生成物を形成すること、その際該耐熱金属粉末が、i) モリブデン粉末、ii) タングステン粉末、iii) モリブデン - タングステン合金粉末、iv) タングステン以外の合金金属であるモリブデン合金粉末、及び v) モリブデン以外の合金金属であるタングステン合金粉末からなる群から選択される粉末であり、

b) 前記の圧縮生成物を加熱すること、その際、その温度を、1 時間毎に $\frac{100}{9} \sim \frac{200}{3}$ ($20 \sim 120$ ° F) の速度で、 $\frac{1340}{9} \sim \frac{4840}{9}$ ($300 \sim 1000$ ° F) の初期温度まで高め、かつ該初期温度で 1 ~ 38 時間保持し、

c) 前記の初期温度から前記の圧縮生成物を加熱すること、その際、その温度を、1 時間毎に $\frac{100}{9} \sim \frac{200}{3}$ ($20 \sim 120$ ° F) の速度で、 $\frac{7340}{9} \sim \frac{13840}{9}$ ($1500 \sim 2800$ ° F) の二次温度まで高め、かつ該二次温度で 1 ~ 38 時間保持し、

d) 前記の二次温度から前記の圧縮生成物を加熱すること、その際、その温度を、1 時間毎に $\frac{100}{9} \sim \frac{200}{3}$ ($20 \sim 120$ ° F) の速度で、 $\frac{14840}{9} \sim \frac{19840}{9}$ ($3000 \sim 4000$ ° F) の三次温度まで高め、かつ該三次温度で 1 ~ 38 時間保持し、

e) 前記の圧縮生成物を、室温まで冷却させること、

f) 所望されたスパッタリングターゲットの近似サイズまで、得られた板を機械加工すること、

g) 機械加工された板を洗浄すること、

h) 洗浄された板をすすいで、工程 g) において使用されたあらゆる洗浄剤を除去すること、及び

i) 前記の板を支持板に接着して、スパッタリングターゲットを形成することを含む方法。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の方法によって製造されたスパッタリングターゲット。

 フロントページの続き

- (72)発明者 ブラブハット クマー
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ フラミンガム パインウッド ドライヴ 3 1
- (72)発明者 チャールズ ビー. ウッド
 アメリカ合衆国 ミシガン コールドウォーター フェアフィールド ドライヴ 1 8 3
- (72)発明者 ゲイリー ロザック
 アメリカ合衆国 オハイオ アクロン シェード ロード 3 3 3 4
- (72)発明者 スティーヴン エー ミラー
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ カントン ウォールポール ストリート 3 0 0
- (72)発明者 グレン ゼマン
 アメリカ合衆国 ミシガン コールドウォーター アローヘッド ドライヴ 1 1 1
- (72)発明者 ロン・チェン リチャード ウー
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ チェルムズフォード ローズマリー レーン 3
- Fターム(参考) 4K018 AA19 AA20 AA21 AA22 BA09 BB04 CA02 CA23 CA27 DA14
 DA22 DA24 DA26 DA28 DA32 DA33 DA35 FA06 KA29 KA32
 KA63
 4K029 BA11 BA21 BC03 BD02 CA05 DC03 DC04 DC09 DC34