

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年7月3日(03.07.2014)



(10) 国際公開番号

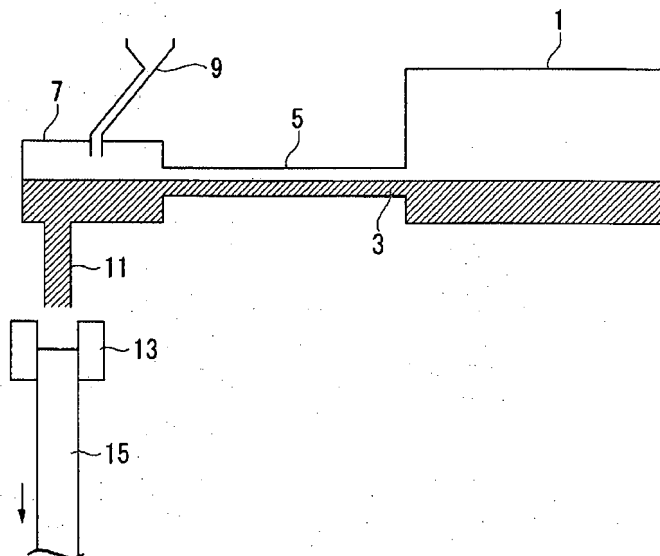
WO 2014/103626 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 9/00 (2006.01) C22C 9/05 (2006.01)
B21B 3/00 (2006.01) C23C 14/34 (2006.01)
B22D 11/00 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
C22C 9/01 (2006.01) C22F 1/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/082439
- (22) 国際出願日: 2013年12月3日(03.12.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-288705 2012年12月28日(28.12.2012) JP
- (71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社(MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目3番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大久保 清之(OKUBO Kiyoyuki); 〒9718101 福島県いわき市小名浜字吹松15-2 三菱マテリアル株式会社内 Fukushima (JP). 小出 正登(KOIDE Masato); 〒7613110 香川県香川郡直島町4049番地1 三菱マテリアル株式会社 直島製錬所内 Kagawa (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: HOT ROLLED COPPER ALLOY SHEET FOR SPUTTERING TARGET, AND SPUTTERING TARGET

(54) 発明の名称: スパッタリングターゲット用銅合金製熱間圧延板、およびスパッタリングターゲット



(57) Abstract: Provided is a hot rolled sheet obtained by hot rolling an ingot cast using a continuous casting method, wherein the hot rolled sheet is characterized by consisting of a copper alloy that contains 0.5-10.0 atom % of Ca, with the remainder consisting of Cu and unavoidable impurities, and in that the average grain diameter of Cu- α phase crystal grains in the Cu matrix is within the range of 5-60 μ m.

(57) 要約: 連続鋳造法により鋳造した鋳塊を熱間圧延してなる熱間圧延板であって、Caを0.5～10.0原子%含有し、残部がCuおよび不可避免的な不純物よりなる銅合金からなり、かつCu素地中のCu- α 相結晶粒の平均粒径が、5～60 μ mの範囲内にあることを特徴とする。



添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

スパッタリングターゲット用銅合金製熱間圧延板、およびスパッタリングターゲット

技術分野

[0001] 本発明は、例えば薄膜トランジスタのゲート電極、ソース電極、ドレイン電極などの配線膜としての銅合金膜を、ガラス、アモルファスSi、またはシリカなどからなる基板上にスパッタリングにより形成するにあたって、そのスパッタリング時のターゲットとして使用される銅合金製スパッタリングターゲット、およびそのスパッタリングターゲットに使用される熱間圧延板に関するものであり、特に、Cu-Ca系合金（Ca含有銅合金）からなるスパッタリングターゲットおよび熱間圧延板に関するものである。

本願は、2012年12月28日に、日本に出願された特願2012-88705号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 周知のように、液晶ディスプレイや有機ELディスプレイなどのフラットパネルディスプレイは、ガラスなどの基板上に薄膜トランジスタ（以下“TFT”と記す）を形成した構造とされている。一方、最近の薄型テレビの大型化、精細化の要請により、この種のTFTを用いたディスプレイパネル（TFTパネル）としても、大型、高精細のものが求められるようになっている。

従来、大型、高精細のTFTパネルのゲート電極、ソース電極、ドレイン電極などの配線膜としては、アルミニウム（Al）系材料からなる配線膜を使用することが多かったが、最近では、配線膜の低抵抗化のため、Alよりも導電率が高い銅（Cu）系材料を使用することが進められている。

[0003] ところでTFTパネルの配線膜に使用するための銅系材料としては、種々の銅合金が提案されているが、最近では、例えば特許文献1、特許文献2に

示すように、Cu-Ca合金が注目を浴びている。Cu-Ca合金からなる配線膜は、比抵抗がAl系材料より低いばかりでなく、基板であるガラスなどとの密着性が優れている。なおこの種のCu-Ca合金によってTFTPパネルの配線膜を形成する場合、スパッタリングを適用するのが通常であるが、その場合、Cu-Ca合金からなるスパッタリングターゲットが用いられている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2009-215613号公報

特許文献2：特開2010-103331号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1や特許文献2に示されるようなCu-Ca合金からなるターゲットを用いてのスパッタリングを行なうと、異常放電（アーキング）が発生することがあり、そのため均一な配線膜を形成し得ないことがある。ここで異常放電とは、正常なスパッタリング時と比較して極端に高い電流が突然急激に流れて、異常に大きな放電が急激に発生してしまう現象であり、このような異常放電が発生すれば、パーティクルの発生原因となったり、堆積膜の膜厚が不均一となってしまうおそれがある。したがってスパッタリング時の異常放電はできるだけ回避することが望まれる。しかしながら、特許文献1、2においては、上述のような異常放電の発生防止に関して具体的な開示はされていない。

[0006] 特許文献1、2には、Caを添加したCu-Ca系合金からなるスパッタリングターゲットを製造するにあたって、合金溶湯をカーボン鋳型に鋳造し、熱間圧延したのち最終的に歪取り焼鈍し、得られた圧延体の表面を旋盤加工することが記載されているが、このようにして得られたスパッタリングターゲットは、スパッタリング時の異常放電の発生を確実かつ安定して防止す

ることが必要となる。

すなわち、本発明者等の実験によれば、スパッタリングターゲットを構成しているCu-Ca系合金におけるCu素地中のCu- α 相の結晶粒径が大きい場合に、異常放電が発生しやすくなることが判明しているが、特許文献1、2においては、Cu素地中のCu- α 相の結晶粒径については考慮されておらず、しかも特許文献1、2によるスパッタリングターゲットでは、鑄造方法としてカーボン鑄型に鑄造する方法を適用しているため、Cu- α 相の結晶粒径が大きくなりやすく、このことがスパッタリング時の異常放電が発生する原因の一つとなっていると考えられる。

[0007] 本発明は、以上のような事情を背景としてなされたものであって、Cu-Ca合金など、Cuに対する合金元素として主としてCaを添加したCu-Ca系合金をスパッタリングターゲットとして使用した場合に、スパッタリング時における異常放電の頻発を抑制し得るようにしたスパッタリングターゲット用の熱間圧延板、およびその熱間圧延板からなるスパッタリングターゲットを提供することを課題としている。

課題を解決するための手段

[0008] Cu-Ca系合金からなるターゲットを用いてスパッタリングを行なうにあたり、異常放電が発生することがある原因について、本発明者等が、調査、研究を進めたところ、ターゲットであるCu-Ca系合金のCu素地中のCu- α 相結晶粒の粒径が異常放電の発生に大きな影響を与えることが判明した。すなわちCu素地中のCu- α 相結晶粒の粒径が粗大であれば、異常放電が発生しやすくなる。したがって異常放電の発生を防止するためには、スパッタリングターゲットのCu素地中のCu- α 相結晶粒を微細化することが望まれる。

なお、Cu- α 相の結晶粒径を微細化するためには、熱間圧延後に、冷間加工や歪取り焼鈍などの適切な加工熱処理を付加することも考えられる。しかしながら、Cu-Ca系合金は、Cu-Ca系晶出物が比較的脆いため、冷間加工性が悪く、そのため実際の量産的規模でのスパッタリングターゲット

トの製造には適用し難いのが実状である。

- [0009] ところで、本発明者等は、スパッタリングターゲットのCu素地中のCu- α 相結晶粒の大きさには、Cu-Ca系合金の鑄造時の凝固速度と、鑄塊に晶出する晶出物が関係していることを知見した。
- [0010] すなわち、Cu-Ca系合金の鑄造時の凝固速度が小さければ、鑄塊のマクロ組織が大きく、その鑄塊を熱間圧延して再結晶された組織においても、結晶組織が粗大化する傾向を示し、得られた熱間圧延板におけるCu素地中のCu- α 相結晶粒の粒径が大きくなってしまう。
- [0011] さらにCu-Ca系合金の鑄造時の凝固速度は、鑄造時に晶出する晶出物の大きさにも影響を与え、凝固速度が小さければ晶出物も大きくなる傾向を示すが、その場合、次に述べるように、熱間圧延時における再結晶挙動を通じて、熱間圧延板におけるCu素地中のCu- α 相結晶粒の粒径を大きくしてしまう。
- [0012] ここで、Cu-Ca系合金においては、CaはCu素地中にほとんど固溶することができず、そのため、溶解鑄造時には、CaはそのほとんどがCu₅Caで代表されるCu-Ca系晶出物として鑄塊中に晶出してしまう。この晶出物の大きさは、鑄造時の凝固速度の影響を受け、凝固速度が遅いほど晶出物は大きくなるのが通常である。そのため、鑄造時の凝固速度を適切に制御しなければ、粗大な晶出物が多数晶出した鑄塊組織となってしまう。このように鑄塊中に晶出した晶出物が粗大である場合、晶出物の分散密度が小さくなってしまう。一方晶出物は、鑄造後の熱間圧延工程での再結晶時において、再結晶粒の成長に対する抵抗となるが、晶出物の分散密度が小さい場合、晶出物による前述の効果が十分に発揮されず、再結晶粒が粗大化しやすくなってしまう。
- [0013] 一方、スパッタリングは、Arなどのスパッタリングガスのイオンによってターゲット表面から原子が叩き出されて、その原子が対象基材に堆積することによって進行し、その過程においては、ターゲットの表面は徐々に後退していく。ここで、Cu-Ca系合金からなるターゲットを用いてスパッタ

リングを行なった場合、ターゲット表面に露呈しているCu素地のCu- α 相結晶粒は、隣り合う結晶粒ごとにその結晶方位が異なるため、原子の叩き出される速度が隣り合う結晶粒ごとに相違し、そのためターゲット表面のスputタリング速度も、隣り合う結晶粒ごとに異なるのが通常である。そのため、Cu素地のCu- α 相結晶粒が粗大であれば、上述のスputタリング速度の差によって、隣り合う結晶粒の間に段差が生じてしまう。そしてこのようにしてスputタリング進行中にターゲット表面に大きな段差が生じれば、その段差の突出側に電流集中が生じて、異常放電を招きやすくなる。

[0014] ところで本発明者等は、連続鑄造法を適用すれば、鑄造時の凝固速度を大きくして、Cu-Ca系合金の鑄造組織を微細化することができると同時に、鑄塊中のCu-Ca系晶出物の粒径を微細化でき、その結果、熱間圧延板におけるCu素地中のCu- α 相結晶粒の粒径を小さくすることが可能となることを見出した。さらにその場合において、Cu-Ca系合金からなるターゲットを用いてスputタリングを行った場合に、ターゲット材のCu-Ca系合金のCu素地中のCu- α 相結晶粒が、異常放電の発生頻度に及ぼす影響を詳細に調査、検討した結果、Cu- α 相結晶粒の平均粒径を、5～60 μm の範囲内に規制することによって、異常放電の発生を確実に安定して抑制し得ることを見出して本発明をなすに至った。

[0015] したがって本発明の基本的な態様（第1の態様）によるスputタリングターゲット用銅合金製熱間圧延板は、連続鑄造法により鑄造した鑄塊を熱間圧延してなる熱間圧延板であって、Caを0.5～10.0原子%含有し、残部がCuおよび不可避免の不純物よりなる銅合金からなり、かつCu素地中のCu- α 相結晶粒の平均粒径が、5～60 μm の範囲内にあることを特徴としている。なお、この明細書では、連続鑄造法は、半連続鑄造法および完全連続鑄造法を含むものとして記載する。

[0016] このような本発明の基本的な態様によれば、スputタリングターゲット用銅合金製熱間圧延板におけるCu素地中のCu- α 相結晶粒の平均粒径を、5～60 μm の範囲内に規制することにより、その熱間圧延板から作成した

スパッタリングターゲットを用いてのスパッタリング時に、異常放電が頻発することを抑制することができる。またこのターゲット材は、連続鋳造法を適用して鋳造しているため、鋳造時の凝固速度を上げることが可能となり、その結果、鋳塊組織を微細化するとともに、鋳塊中のCu-Ca系晶出物を微細化することができ、これらが相俟って、熱間圧延工程での再結晶粒を微細化し、上記のように熱間圧延板におけるCu素地中のCu- α 相結晶粒を、平均粒径5～60 μ mという微細なものとすることができる。さらに、連続鋳造法を適用して鋳造するため、高い生産性で製造することができる。

[0017] さらに本発明の第2の態様によるスパッタリングターゲット用銅合金製熱間圧延板は、前記第1の態様によるスパッタリングターゲット用銅合金製熱間圧延板において、前記銅合金におけるCa含有量が、0.5～6.0原子%の範囲内にあることを特徴とするものである。

[0018] このようにCa含有量が0.5～6.0原子%の範囲内にあるスパッタリングターゲット用銅合金製熱間圧延板は、その製造のための鋳造方法として、連続鋳造法を適用して、より高い生産性で製造することができる。

[0019] また本発明の第3の態様によるスパッタリングターゲット用銅合金製熱間圧延板は、前記第1、第2の態様のうちのいずれかの態様のスパッタリングターゲット用銅合金製熱間圧延板において、前記銅合金が、さらにMg 0.1～5.0原子%、Mn 0.1～5.0原子%、Al 0.1～5.0原子%、P 0.001～0.1原子%のうちから選ばれた1種以上を、合計で10.0原子%以下含有することを特徴とするものである。

[0020] このような第3の態様によるスパッタリングターゲット用銅合金製熱間圧延板においては、そのターゲットを用いてスパッタリングにより基板上に形成される配線膜の密着性などの性能を、より一層向上させることができる。

[0021] さらに本発明のスパッタリングターゲットは、第1～第3のうちのいずれかの態様のスパッタリングターゲット用銅合金製熱間圧延板からなることを特徴としている。

発明の効果

[0022] 本発明のスパッタリングターゲット用銅合金製熱間圧延板、もしくはその熱間圧延板を用いたスパッタリングターゲットによれば、それを用いて基板上にスパッタリングを行なってCu-Ca系合金からなる配線膜を形成するにあたり、スパッタリング時の異常放電の発生を抑制することができ、その結果、異常放電に起因するパーティクルの発生や配線膜の膜厚の不均一化を未然に防止して、比抵抗が低くかつ基板に対する密着性も安定して優れた配線膜を形成することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明のスパッタリングターゲット用銅合金製熱間圧延板の製造過程において、Cu-Ca系合金素材の鑄造に連続鑄造法を適用した場合の連続鑄造の概要を示す略解図である。

[図2]本発明のスパッタリングターゲット用銅合金製熱間圧延板の製造過程において、Cu-Ca系合金素材の鑄造に連続鑄造法を適用するための好ましい鑄型を、その垂直断面位置で示す模式図である。

[図3]本発明の実施例における、Cu素地中のCu- α 相結晶粒の粒径測定のためのサンプル採取位置を示すCu-Ca系合金熱間圧延板の略解図である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明のスパッタリングターゲット用銅合金製熱間圧延板、およびそれを用いたスパッタリングターゲットについてより詳細に説明する。

本発明のスパッタリングターゲット用銅合金製熱間圧延板は、その成分組成として、基本的には、Caを0.5～10.0原子%含有し、残部がCuおよび不可避免的不純物よりなる銅合金からなるものであり、さらに必要に応じて、Mg 0.1～5.0原子%、Mn 0.1～5.0原子%、Al 0.1～5.0原子%、P 0.001～0.1原子%のうちから選ばれた1種以上を、合計で10.0原子%以下含有する銅合金からなるものである。

そこで先ずこのような銅合金の成分組成の限定理由について説明する。

[0025] Ca 0.5～10.0原子%：

Caは、本発明で対象としているCu-Ca系の銅合金において基本的な合金元素であり、TF T配線のためにスパッタリングターゲットとしてCu-Ca系の銅合金を用いて得られるCu-Ca系の銅合金膜は、配線層として比抵抗が低いという特性を示すばかりでなく、ガラスやSi、シリカなどからなる基板に対する密着性が優れており、さらにはスパッタリング条件などによっては高価なMoやTiなどからなる下地層を不要として低コスト化を図ることが可能であり、またTF T作成過程で一般に適用されている各種熱処理によって配線膜の密着性が低下してしまうことを防止できる。そこで本発明では、このようなCu-Ca系の銅合金膜を基板上にスパッタリングによって形成する際のスパッタリングターゲットの素材として、Caを含有するCu-Ca系合金からなる熱間圧延板を用いることとしている。

[0026] ここで、Cu-Ca系合金としてCaが0.5原子%未満では、スパッタリングにより基板上に形成されるCu-Ca系合金膜のCa含有量が過少となって、上述のような効果が得られなくなる。一方Cu-Ca系合金としてCaが10.0原子%を越えれば、連続 casting（後述する完全連続 casting と半連続 casting とを含む）における casting 性が悪くなる。具体的には、凝固直後の初期凝固殻の強度が低くなって、初期凝固殻に割れが発生し、 casting が困難となったりするおそれがある。また、Caが10.0原子%を越えれば、熱間圧延性も低下し、さらには casting 組織が不均一となってしまうおそれもある。そこで本発明のスパッタリングターゲット用銅合金製熱間圧延板のCu-Ca系合金のCa含有量は、0.5～10.0原子%の範囲内とした。

[0027] ところで、一般に銅合金の連続 casting 法としては、溶解原料の溶解をバッチ式の溶解炉で行なって、 casting のみを連続的にある長さだけ行なう半連続 casting 法と、溶解原料の溶解をも連続的にやり、 casting を原理的には無制限の長さで連続的に行なう完全連続 casting 法とがあり、前者の半連続 casting 法の場合には、Ca含有量が10.0原子%程度までの銅合金であれば特に支障なく casting 可能であるが、後者の完全連続 casting 法の場合は、Caが6.0原子%を超えれば、溶解 casting 時におけるCa添加用材料の多量の連続添加によって casting 時の

溶湯温度が低下し、鑄造が困難となるおそれがあり、そこで完全連続鑄造法を適用する場合は、Caは6.0原子%以下とすることが望ましく、さらに4.0原子%以下とすることが、より好ましい。なお、一般にCa含有量が多くなれば、鑄造時に晶出するCu-Ca系晶出物の粒径が大きくなる傾向を示すが、量産的規模での完全連続鑄造もしくは半連続鑄造を適用した場合、Caが10.0原子%以下であれば、後に改めて説明するように、鑄造時の凝固速度を適切に制御することによって、鑄造時に晶出するCu-Ca系晶出物の粒径を小さくし、それによって熱間圧延板におけるCu素地中のCu- α 相結晶粒の平均粒径を、本発明で規定する所定の大きさ以下に調整することができる。

[0028] 本発明のスパッタリングターゲット用銅合金製熱間圧延板は、基本的には上述のような0.5～10.0原子%のCaを含有するCu-Ca系の合金によって構成されていればよく、スパッタリングターゲットに使用可能なCu-Ca系合金製熱間圧延板にはすべて適用可能である。すなわち、Caとともにスパッタリングターゲット材として添加可能な合金元素を、必要に応じて添加してもよい。その代表的な元素としては、Mg、Mn、Al、Pがあり、これらについては、Mg 0.1～5.0原子%、Mn 0.1～5.0原子%、Al 0.1～5.0原子%、P 0.001～0.1原子%のうちから選ばれた1種以上を、合計で10.0原子%以下含有することが許容される。そこでこれらの必要に応じて添加される選択的添加元素について説明する。

[0029] Mg :

Cu-Ca合金にMgを添加した合金からなる熱間圧延板を使用したターゲットを用いてスパッタリングし、TFT配線膜を形成した場合、Mgは、配線膜の基板に対するバリア性を向上させるとともに、基板に対する密着性を向上させるために寄与する。Mg添加量が0.1原子%未満では、その効果が十分に得られず、5.0原子%を越えれば、配線膜の比抵抗が大きくなってTFT配線膜として不適当となる。したがってMgを添加する場合のM

g 添加量は、0.1～5.0 原子%の範囲内とした。

[0030] Mn :

Cu-Ca 合金に Mn を添加した合金からなる熱間圧延板を使用したターゲットを用いてスパッタリングし、TF T 配線膜を形成した場合、Mn は、Ca との共存により、配線膜の基板に対する密着性、化学的安定性を向上させる。Mn 添加量が 0.1 原子%未満では、これらの効果が十分に得られず、5.0 原子%を越えれば、配線膜の比抵抗が大きくなって TF T 配線膜として不適当となる。したがって Mn を添加する場合の Mn 添加量は、0.1～5.0 原子%の範囲内とした。

[0031] Al :

Cu-Ca 合金に Al を添加した合金からなる熱間圧延板を使用したターゲットを用いてスパッタリングし、TF T 配線膜を形成した場合、Al は、Ca との共存により、配線膜の基板に対する密着性、化学的安定性を向上させる。Al 添加量が 0.1 原子%未満では、これらの効果が十分に得られず、5.0 原子%を越えれば、配線膜の比抵抗が大きくなって TF T 配線膜として不適当となる。したがって Al を添加する場合の Al 添加量は、0.1～5.0 原子%の範囲内とした。

[0032] P :

P は、TF T 配線膜の比抵抗や密着性などを損なうことなく casting 性を向上させることが可能な添加元素である。P 添加量が 0.001 原子%未満では、その効果が十分に得られず、一方 0.1 原子%を越えて P を添加しても、それ以上の casting 性の向上効果は認められず、比抵抗値が上昇してしまう。そこで P を添加する場合の P 添加量は、0.001～0.1 原子%の範囲内とした。

[0033] なおこれらの Mg、Mn、Al、P の添加量の下限值は、あくまでこれらの元素を積極的に添加する場合の下限値を意味し、それぞれの下限值未満の微量を不純物として含有することが許容されることはもちろんである。

なおまた、上記の Mg、Mn、Al、P の 1 種以上の合計含有量は、10

、0原子%以下の範囲内とする。これらの合計含有量が10.0原子%を越えれば、配線膜の比抵抗が過大となって、TFT配線膜として不適切となる。

[0034] 以上の各元素の残部は、基本的にはCuおよび不可避免の不純物とすればよい。ここで不可避免の不純物としては、例えばFe, Si, Ag, S, O, C, H等があるが、これらの不可避不純物は、総量で0.3原子%以下であることが望ましい。また、Co, Cr, Be, Hg, B, Zrなどは、総量で0.3原子%まで含まれていても本発明の特性に影響を与えず、したがってこれらも総量で0.3原子%以下含有されることが許容される。

[0035] 本発明では、上述のような成分組成の合金からなるスパッタリングターゲット用銅合金製熱間圧延板として、Cu素地中のCu- α 相結晶粒についての粒径条件が重要である。

すなわち、既に述べたように、Cu素地中のCu- α 相結晶粒の平均粒径を適切に規制することによって、その熱間圧延板を使用したターゲットを用いてスパッタリングを行なった場合の異常放電の発生を、確実かつ安定して抑制することができる。

[0036] ここでCu素地中のCu- α 相結晶粒の平均粒径が60 μ mを越えれば、全体的に粗大な結晶粒の割合が多くなって、スパッタリング時に異常放電が生じやすくなってしまう。

一方Cu- α 相結晶粒の平均粒径が60 μ m以下であれば、スパッタリング時の異常放電を抑える効果が得られる。なお平均粒径を40 μ m以下に規制すれば、より一層異常放電の発生を確実に抑制することが可能となる。一方Cu- α 相結晶粒の平均粒径を5 μ m未満に調整することは、鑄造時の冷却速度との関係から、量産的規模での通常の完全連続鑄造もしくは半連続鑄造では困難であり、したがって平均粒径を5 μ m未満に規制しようとするれば、特殊な鑄造方案、冷却方案が必要となって、著しいコスト上昇を招いてしまう。

そこでこの発明では、Cu素地中のCu- α 相結晶粒の平均粒径を5 μ m

～60 μm の範囲内と規定した。

[0037] なおここで、Cu素地中のCu- α 相結晶粒の粒径は、JIS H0501:1986（伸銅品結晶粒度試験方法、ISO 2624-1973に対応する）に準拠して切断法により測定した。また平均粒径が5 μm ～60 μm の範囲内とは、熱間圧延板における、圧延面と平行な断面、圧延面に直交しかつ圧延方向と平行な断面、および圧延面に直交しかつ圧延方向に直交する断面、以上3断面の任意の箇所について、例えば500 μm ×700 μm の視野で測定したときの視野内の平均の粒径を、さらに前記3断面で平均したときの粒径が、前記範囲内にあることを意味する。

[0038] なお、スパッタリングターゲット用熱間圧延板について、Cu素地中のCu- α 相結晶粒の粒径を測定するに当たっては、後述する実施例で示すように、圧延幅方向の中央でかつ板厚方向の中央に相当する部位から測定用サンプルを採取し、前記3断面に対応する3方向から粒径を測定し、それらの3方向の前記視野での平均粒径が本発明で規定する範囲内となっていれば、熱間圧延板全体として、本発明で規定する平均粒径を満たしている、とみなすことができる。

[0039] 次に本発明のスパッタリングターゲット用銅合金製熱間圧延板を製造する方法について説明する。

本発明のスパッタリングターゲット用銅合金製熱間圧延板を製造するに当たっては、基本的には、所定の成分組成のCu-Ca系合金を溶製し、連続鋳造法により鋳造して鋳塊とし、必要に応じて均質化処理を行ってから、熱間圧延を施して、所定の板厚のスパッタリングターゲット用銅合金製熱間圧延板とする。得られた熱間圧延板に対し、適宜機械加工などを施して所定の形状、所定の寸法に加工することによって、最終的にスパッタリングターゲットを得ることができる。

[0040] 鋳造時においては、凝固速度が大きいほど鋳塊組織が微細化される。鋳塊組織は、その後の熱間圧延工程での再結晶挙動にも影響を与え、一般に鋳塊組織が微細であるほど、再結晶組織を容易に微細化することが可能となる。

また鑄造時の凝固速度を高めることは、鑄塊中の晶出物の微細化を通じて、熱間圧延時の再結晶粒の微細化にも有利となる。すなわち、鑄造時に晶出したCu-Ca系晶出物は、鑄造後の熱間圧延工程における再結晶時に、再結晶核生成の起点となるとともに、再結晶粒の成長に対する抵抗となることから、晶出物が微細であるほど、再結晶組織が微細化される。なお、熱間圧延時の温度が高すぎると再結晶が粗大化してしまうことから、熱間圧延時の温度も重要となる。

これらの観点から、本発明のスパッタリングターゲット用銅合金製熱間圧延板を製造する場合も、凝固速度（鑄造時の冷却速度）をできるだけ高くすることが望まれる。スパッタリングターゲット用銅合金製熱間圧延板を量産的規模で製造する場合において、大きい凝固速度が得られる鑄造方法としては、連続鑄造法がある。そこで本発明においても、連続鑄造法を適用することとした。なお連続鑄造法のうちでも、生産性の面からは、完全連続鑄造法を適用することが好ましい。

[0041] 次に連続鑄造法を適用して鑄塊を得るための具体的方法の一例を、図1を参照して説明し、さらにその場合に安定して凝固速度を高めるための方策について説明する。

[0042] 図1において、電気銅などの高純度の銅原料が溶解炉1において溶解される。溶解炉1における溶湯（溶銅）の表面は、カーボンでシールされ、溶解炉1内の雰囲気は不活性ガスや還元性ガスとされている。溶解炉1で溶解された溶銅3は、不活性ガスや還元性ガスでシールされた樋5を経てタンディッシュ7に連続的に導かれる。タンディッシュ7には、Caなどの合金元素を添加するための添加手段9が付設されており、目標とする成分組成となるように、Caなどの合金元素が連続的に添加される。タンディッシュ7内において成分調整された銅合金（Cu-Ca系合金）の溶湯は、注湯ノズル11から、連続鑄造用鑄型13内に連続的に注湯される。連続鑄造用鑄型13で凝固した鑄塊15は、図示しないピンチロールなどの引き抜き手段により連続的に引き抜かれる。

[0043] このような連続鋳造において、鋳塊の凝固速度を高めるためには、鋳型の冷却能力を高めること、例えば鋳型の冷却水量を大きくしたりすることはもちろん重要であるが、単純に鋳型全体として冷却能力を高めただけでは、実際に鋳造される鋳塊における凝固速度を均一に高めて、鋳塊組織の均一な微細化、晶出物の微細化を確実に図ることが困難となるおそれがあることが、本発明者等の実験により判明している。すなわち、鋳型内での凝固開始直後には、凝固収縮により鋳塊表面（凝固殻表面）が鋳型内面から離れてしまう現象（いわゆる型離れ）が生じてしまうことがあり、このような型離れの大きさ（鋳型内面と鋳塊表面との間の隙間の大きさ）が大きくなれば、その部分で鋳塊表面からの抜熱が不十分となって、凝固速度が小さくなってしまふことがある。そして鋳型の形状（鋳造すべき鋳塊の断面形状）や冷却方案によっては、このような型離れが著しく大きくなってしまふことがある。

[0044] また連続鋳造においては、鋳型のテーパー（垂直面に対する鋳型内面の傾き角度）も型離れに影響を与える。すなわち、鋳型内での凝固が進行して、下方に引き抜かれるに従い、短辺側、長辺側を問わず、鋳塊の凝固収縮によって鋳型内の下方にいくほど鋳塊の外寸法は小さくなり、そのため鋳型にテーパーがなければ、鋳型内の下部では大きな型離れが生じてしまい、これも凝固速度の低下を招く原因となる。そこで、図2に示しているように、鋳型13の内面13Aに所定の角度 θ でテーパーを付与しておくことによって、このような問題を回避できる。ただし、テーパー角 θ を大きくしすぎれば、鋳塊表面と鋳型内面との間の摩擦が大きくなって、鋳塊の引き抜きが困難になってしまうおそれがあるから、適切にテーパー角を設定することが望まれる。

[0045] 以上のような鋳造段階では、Caを0.5～10.0原子%含有するCu-Ca系合金では、CaがほとんどCuマトリックス中に固溶しないため、Caはほぼその全量がCu₅Caで代表されるCu-Ca系晶出物として晶出する。ここで、前述のように鋳型の適切な冷却方案、適切な鋳型形状を適用することによって、凝固速度を均一に大きくし、これによって、鋳塊組織の

微細化を図るとともに、粗大な晶出物が生じることを防止することができる。

[0046] このようにして得られた鋳塊に対しては、必要に応じて均質化処理を行ってから、熱間圧延を施して、所定の板厚のスパッタリングターゲット用銅合金製熱間圧延板とする。均質化処理および熱間圧延の条件は特に限定されるものではなく、従来のスパッタリングターゲット用銅合金製熱間圧延板と同様であればよいが、均質化処理は、例えば650～900℃において1～4時間の加熱とすればよい。また熱間圧延は、常法にしたがって再結晶温度以上で実施すれば良く、具体的には、例えば、圧延開始温度650～900℃、圧延終了温度500～600℃で、圧延率70～95%とすればよい。

[0047] 熱間圧延工程においては再結晶が生じるが、再結晶前の鋳塊組織が微細であるほど、容易に再結晶組織を微細化することができる。

また鋳塊中のCu-Ca系晶出物はCuマトリックス中に固溶せず、ほぼ全量が、熱間圧延板中に残るが、その晶出物は、熱間圧延工程での再結晶時において、再結晶核として機能し、さらに再結晶粒の成長に対する抵抗となることによって、再結晶粒の粗大化を防止する。したがって鋳塊中の晶出物が微細であるほど、再結晶組織が微細化される。

このように、鑄造方法として連続鑄造法を適用し、鑄造時の凝固速度を大きくして鋳塊組織の微細化と晶出物の微細化を図っておくことによって、熱間圧延工程における再結晶粒の微細化、再結晶粒の粗大化防止を容易に達成し、熱間圧延板におけるCu素地中のCu- α 相結晶粒を微細化して、そのCu- α 相結晶粒の平均粒径を前述の範囲内に収めることが可能となる。

[0048] 以上のようにして得られたCu-Ca系合金からなる熱間圧延板を、適宜機械加工などにより所定の形状、所定の寸法に加工すれば、最終的にスパッタリングターゲットを得ることができる。

[0049] 以下、本発明の実施例を、比較例とともに示す。なお以下の実施例は、本発明の効果を説明するためのものであって、実施例に記載された構成、プロセス、条件が本発明の技術的範囲を限定するものでないことはもちろんであ

る。

実施例

[0050] 図1に示す連続鑄造装置を用い、純度：99.99質量%の電気銅を溶解し、添加手段9によってCaを溶銅に添加することによって、表1の本発明例であるNo. 1～No. 9および比較例であるNo. 10に示す成分組成のCu-Ca系合金を鑄造した。鑄塊は、長方形断面を有するケーキ状鑄塊とし、その断面寸法は、260mm×640mmとした。また鑄造にあたっては、鑄型としてカーボン製のものを用い、冷却水量を2,500リットル/分とした。また、鑄型のテーパーは、長辺側0.4°、短辺側0.4°とした。引抜速度は、約9cm/minとした。

鑄造された連続鑄造鑄塊は、長さ950mmに分断して、バッチ式加熱炉により表1に記載の熱間圧延開始温度に2時間加熱してから熱間圧延を開始し、板厚22mmまで圧延して水冷し、スパッタリングターゲット用銅合金製熱間圧延板とした。熱間圧延終了温度は550℃とした。

得られた各熱間圧延板から切り出した板材の表面を旋盤加工して、外径200mm×厚さ10mmの寸法を有するスパッタリングターゲットを作製した。

[0051] また、バッチ式の鑄造法を適用した従来例として、純度：99.99質量%の無酸素銅を用意し、この無酸素銅をArガス雰囲気中、高純度グラファイトモールド内で高周波溶解し、得られた溶湯にCaを添加し溶解して、表1のNo. 11に示される成分組成を有する溶湯となるように成分調整し、得られた溶湯を冷却されたカーボン鑄型に鑄造し、さらに熱間圧延を施して熱間圧延板とし、その後、歪取り焼鈍してから、表面を旋盤加工して、外径：200mm、厚さ：10mmの寸法を有するスパッタリングターゲットを作製した。

[0052] 以上の過程において、各熱間圧延板から、結晶粒径観察用のサンプルを採取した。サンプルは、図3に示すように熱間圧延板20の先端、中間、後端の3箇所において、圧延幅方向の中央でかつ肉厚方向の中央に相当する部位

から採取し、圧延面と平行な断面、圧延面に直交しかつ圧延方向と平行な断面、および圧延面に直交しかつ圧延方向に直交する断面の3断面に対応する3方向19A、19B、19CからCu素地中のCu- α 相結晶粒を観察し、Cu- α 相結晶粒の平均粒径を、JIS H0501:1986（伸銅品結晶粒度試験方法、ISO 2624-1973に対応する）に準拠して切断面により測定した。

No. 1～No. 11の各熱間圧延板のサンプルについての、Cu素地中のCu- α 相結晶粒の平均粒径を、表1中に示す。

[0053] 一方、前述のようにして得られたNo. 1～No. 11の各合金の熱間圧延板からなるスパッタリングターゲットを、無酸素銅製バックングプレートに重ね合わせてはんだ付けすることにより、バックングプレート付きターゲットとした。

各ターゲットをスパッタ装置に取り付けて、次のような条件で連続スパッタを行なった。なおスパッタは、異なる雰囲気でのスパッタを想定して、2種類の雰囲気（Arガス雰囲気と、Ar-O₂混合ガス雰囲気）で実施した。

電源：直流方式

スパッタ出力：600W

到達真空度： 4×10^{-5} Pa

雰囲気ガス組成：Arガス、Ar：90容量%と酸素：10容量%の混合ガスの2種類

（Arガス：配線膜としてのスパッタ。混合ガス：酸素含有膜としてのスパッタ）

スパッタ圧：0.2 Pa

スパッタ時間：8時間

この連続スパッタの間には、電源に付属するアーキングカウンターを用いて、総異常放電回数をカウントした。その結果を表1に示す。

[0054]

[表1]

	No.	組成 (at%)						熱間 圧延 開始 温度 (°C)	Cu- α 相 結晶 粒径 (μm) 平均	異常放電回数 (回)	
		Ca	Mg	Mn	Al	P	Cu			Arガス	混合ガス
本発明例	1	0.6	-	-	-	-	残	778	22	0	1
	2	1.0	-	-	-	-	残	769	20	0	1
	3	3.2	-	-	-	-	残	767	18	2	2
	4	1.3	-	-	-	-	残	665	7	0	1
	5	1.5	1.1	-	-	-	残	782	18	3	4
	6	1.6	-	1.0	-	-	残	771	18	2	3
	7	1.5	-	-	0.9	-	残	760	19	2	3
	8	1.5	0.8	0.6	0.6	0.05	残	775	17	3	2
	9	5.8	-	-	-	-	残	892	58	5	6
比較例	10	1.7	-	-	-	-	残	945	80	15	13
従来例	11	2.1	-	-	-	-	残	785	115	23	28

[0055] 表1において、No. 1～No. 9は、Cu- α 相結晶粒の平均粒径が5～60 μm の範囲内にある本発明例である。

一方No. 10は、Cu- α 相結晶粒の平均粒径が60 μm を越えた比較例である。

さらにNo. 11は、バッチ式の鑄造方法を適用して製造された従来例であり、この場合は、Cu- α 相結晶粒の平均粒径が60 μm を大幅に越えている。

[0056] 表1から明らかなように、Cu- α 相結晶粒の平均粒径が5～60 μm の範囲内にあるNo. 1～No. 9の本発明例は、いずれも異常放電回数が6回以下と少ないことが確認された。

[0057] 一方、Cu- α 相結晶粒の平均粒径が $60\mu\text{m}$ を越えたNo. 10の比較例、およびNo. 11の従来例では、異常放電回数がいずれも13回以上と、異常放電が頻発してしまった。

産業上の利用可能性

[0058] 本発明によれば、比抵抗が低くかつ基板に対する密着性も安定して優れた配線膜を形成することが可能となるので、大型、高精細のTFTパネルを製造することが可能となる。

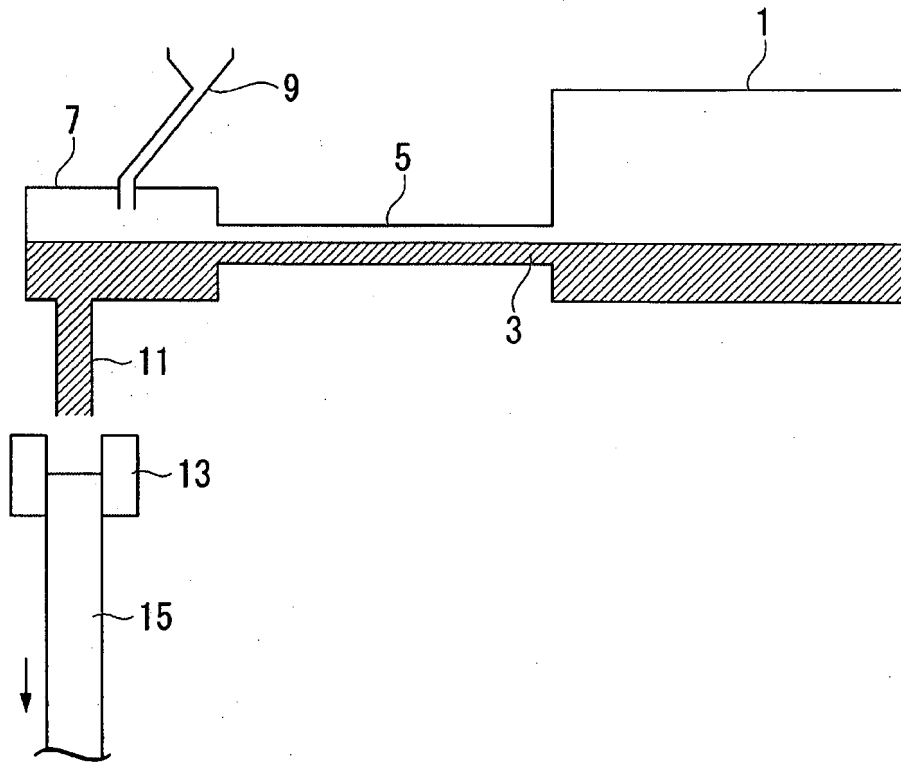
符号の説明

- [0059]
- 1 溶解炉
 - 3 溶銅
 - 7 タンディッシュ
 - 13 鋳型
 - 15 鋳塊

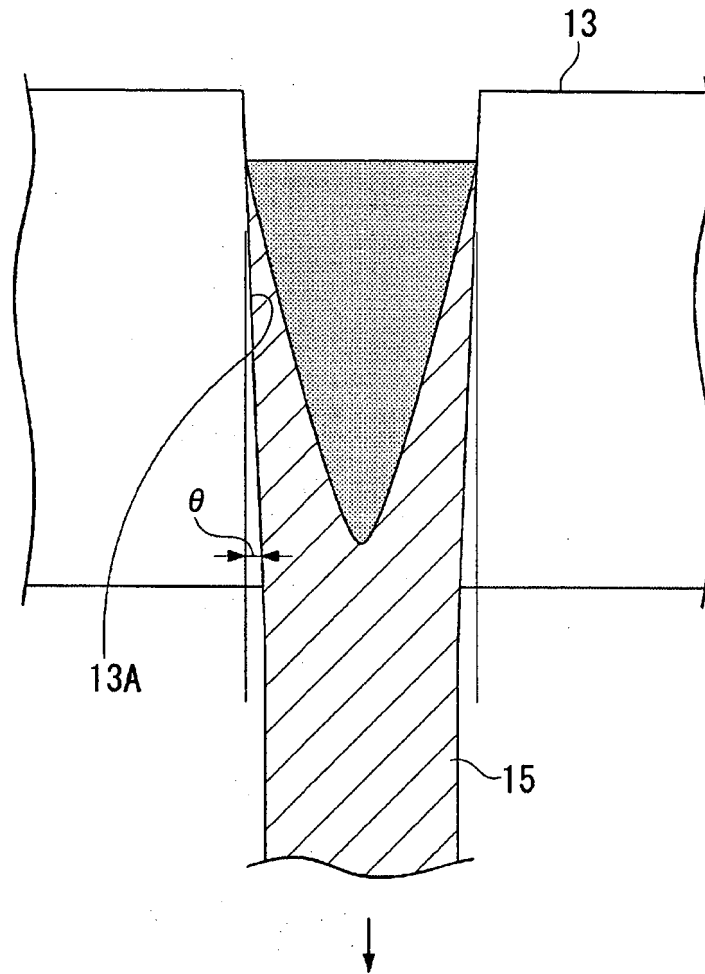
請求の範囲

- [請求項1] 連続鋳造法により鋳造した鋳塊を熱間圧延してなる熱間圧延板であって、
Caを0.5～10.0原子%含有し、残部がCuおよび不可避免的不純物よりなる銅合金からなり、かつCu素地中のCu- α 相結晶粒の平均粒径が、5～60 μ mの範囲内にあることを特徴とするスパッタリングターゲット用銅合金製熱間圧延板。
- [請求項2] 請求項1に記載のスパッタリングターゲット用銅合金製熱間圧延板において、前記銅合金におけるCa含有量が、0.5～6.0原子%の範囲内にあることを特徴とするスパッタリングターゲット用銅合金製熱間圧延板。
- [請求項3] 請求項1、請求項2のうちのいずれかの請求項に記載のスパッタリングターゲット用銅合金製熱間圧延板において、前記銅合金が、さらにMg0.1～5.0原子%、Mn0.1～5.0原子%、Al0.1～5.0原子%、P0.001～0.1原子%のうちから選ばれた1種以上を、合計で10.0原子%以下含有することを特徴とするスパッタリングターゲット用銅合金製熱間圧延板。
- [請求項4] 請求項1～請求項3のうちのいずれかの請求項に記載のスパッタリングターゲット用銅合金製熱間圧延板からなることを特徴とするスパッタリングターゲット。

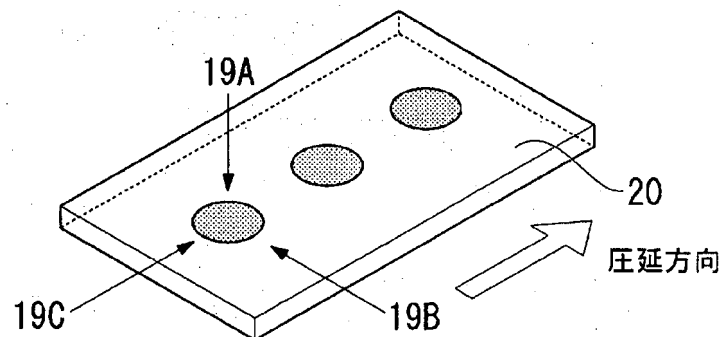
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082439

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C9/00(2006.01)i, B21B3/00(2006.01)i, B22D11/00(2006.01)i, C22C9/01
(2006.01)i, C22C9/05(2006.01)i, C23C14/34(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n,
C22F1/08(2006.01)n

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)

C22C9/00, B21B3/00, B22D11/00, C22C9/01, C22C9/05, C23C14/34, C22F1/00,
C22F1/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, 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.
Y A	JP 2009-215613 A (Mitsubishi Materials Corp.), 24 September 2009 (24.09.2009), paragraphs [0003] to [0009] (Family: none)	1, 2, 4 3
Y	WO 2011/078188 A1 (Mitsubishi Shindoh Co., Ltd.), 30 June 2011 (30.06.2011), paragraphs [0010] to [0013], [0017] to [0019] & JP 2011-132557 A & CN 102652182 A & TW 201132769 A & KR 10-2012-0106745 A	1-4
Y	JP 5-311424 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 22 November 1993 (22.11.1993), paragraphs [0010] to [0012], [0019] (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family 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 application or patent 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 December, 2013 (26.12.13)

Date of mailing of the international search report
14 January, 2014 (14.01.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082439

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2010/047105 A1 (Mitsubishi Materials Corp.), 29 April 2010 (29.04.2010), paragraphs [0007] to [0017] & JP 2010-103331 A & US 2011/0192719 A1 & CN 102203916 A & TW 201033385 A & KR 10-2011-0085996 A	3, 4 1, 2
A	JP 2011-127160 A (Hitachi Cable, Ltd.), 30 June 2011 (30.06.2011), claims; paragraphs [0001] to [0018] & US 2011/0139615 A1 & CN 102102182 A	1-4
A	JP 11-158614 A (Hitachi Metals, Ltd.), 15 June 1999 (15.06.1999), claims; paragraphs [0001] to [0011] (Family: none)	1-4
A	JP 2008-506040 A (Plansee SA), 28 February 2008 (28.02.2008), entire text & WO 2006/005095 A1 & CN 1985014 A	1-4
P, A	JP 2013-14808 A (Mitsubishi Materials Corp.), 24 January 2013 (24.01.2013), entire text (Family: none)	1-4
E, A	JP 2013-253309 A (SH Copper Products Co., Ltd.), 19 December 2013 (19.12.2013), entire text (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C22C9/00(2006.01)i, B21B3/00(2006.01)i, B22D11/00(2006.01)i, C22C9/01(2006.01)i, C22C9/05(2006.01)i, C23C14/34(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n, C22F1/08(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C22C9/00, B21B3/00, B22D11/00, C22C9/01, C22C9/05, C23C14/34, C22F1/00, C22F1/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2009-215613 A (三菱マテリアル株式会社) 2009.09.24, 段落【0003】～【0009】 (ファミリーなし)	1, 2, 4 3
Y	WO 2011/078188 A1 (三菱伸銅株式会社) 2011.06.30, 段落[0010]～[0013], 段落[0017]～[0019] & JP 2011-132557 A & CN 102652182 A & TW 201132769 A & KR 10-2012-0106745 A	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

- * 引用文献のカテゴリ
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.12.2013

国際調査報告の発送日

14.01.2014

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮部 裕一

4K

3840

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 5-311424 A (同和鉱業株式会社) 1993.11.22, 段落【0010】～【0012】 , 段落【0019】 (ファミリーなし)	1-4
Y A	WO 2010/047105 A1 (三菱マテリアル株式会社) 2010.04.29, 段落[0007]～[0017] & JP 2010-103331 A & US 2011/0192719 A1 & CN 102203916 A & TW 201033385 A & KR 10-2011-0085996 A	3, 4 1, 2
A	JP 2011-127160 A (日立電線株式会社) 2011.06.30, 特許請求の範囲, 段落【0001】～【0018】 & US 2011/0139615 A1 & CN 102102182 A	1-4
A	JP 11-158614 A (日立金属株式会社) 1999.06.15, 特許請求の範囲, 段落【0001】～【0011】 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2008-506040 A (プランゼー エスエー) 2008.02.28, 文書全体 & WO 2006/005095 A1 & CN 1985014 A	1-4
P, A	JP 2013-14808 A (三菱マテリアル株式会社) 2013.01.24, 文書全体 (ファミリーなし)	1-4
E, A	JP 2013-253309 A (株式会社SHカップーパープロダクツ) 2013.12.19, 文書全体 (ファミリーなし)	1-4

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104812920 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 29

(21) 申请号 201380061284. 9

B22D 11/00(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 12. 03

C22C 9/01(2006. 01)

(30) 优先权数据

C22C 9/05(2006. 01)

2012-288705 2012. 12. 28 JP

C23C 14/34(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C22F 1/00(2006. 01)

2015. 05. 25

C22F 1/08(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/082439 2013. 12. 03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/103626 JA 2014. 07. 03

(71) 申请人 三菱综合材料株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 大久保清之 小出正登

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司

公司 11018

代理人 康泉 王珍仙

(51) Int. Cl.

C22C 9/00(2006. 01)

B21B 3/00(2006. 01)

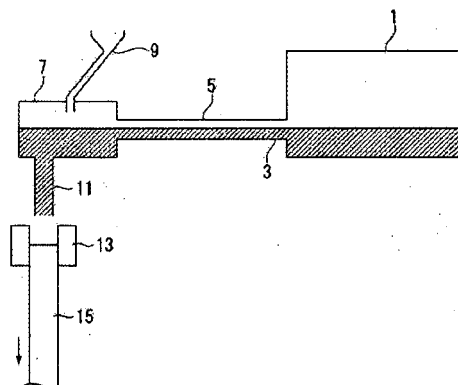
权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

溅射靶用铜合金制热轧板及溅射靶

(57) 摘要

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



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

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

2. 根据权利要求 1 所述的溅射靶用铜合金制热轧板,其特征在于,

所述铜合金中的 Ca 含量在 0.5 ~ 6.0 原子%的范围内。

3. 根据权利要求 1 或 2 中任一项所述的溅射靶用铜合金制热轧板,其特征在于,

所述铜合金进一步含有合计为 10.0 原子%以下的选自 Mg :0.1 ~ 5.0 原子%、Mn :0.1 ~ 5.0 原子%、Al :0.1 ~ 5.0 原子%及 P :0.001 ~ 0.1 原子%中的一种以上。

4. 一种溅射靶,其特征在于,

所述溅射靶由权利要求 1 至 3 中任一项所述的溅射靶用铜合金制热轧板所构成。

溅射靶用铜合金制热轧板及溅射靶

技术领域

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

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

背景技术

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

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

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

[0006] 专利文献 1:日本专利公开 2009-215613 号公报

[0007] 专利文献 2:日本专利公开 2010-103331 号公报

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

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

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

发明内容

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

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

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

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

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

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

[0017] 在此,Cu-Ca 系合金中,Ca 在 Cu 基体中几乎无法固溶,因此在熔解铸造时,Ca 的绝大部分作为以 Cu_5Ca 为代表的 Cu-Ca 系晶析物的方式晶析于铸块中。该晶析物的尺寸受到铸造时的凝固速度的影响,通常是凝固速度越慢,晶析物越大。因此,若不适当地控制铸造时的凝固速度,则会成为晶析出大量的粗大晶析物的铸块组织。如此,当晶析于铸块中的晶析物粗大时,晶析物的分散密度变小。另一方面,晶析物在铸造后的热轧工序中的再结晶时,相对于再结晶粒的成长会成为阻碍,但当晶析物的分散密度较小时,晶析物无法充分地发挥所述效果,使再结晶粒容易变得粗大化。

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

附图说明

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

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

[0030] 图 3 是表示在本发明的实施例中,用于 Cu 基体中的 Cu- α 相结晶粒的粒径测定的

样本选取位置的 Cu-Ca 系合金热轧板的概略图。

具体实施方式

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

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

[0033] 在此,首先对这种铜合金的成分组成的限定理由进行说明。

[0034] Ca 0.5 ~ 10.0 原子% :

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

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

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

[0038] 本发明的溅射靶用铜合金制热轧板,只要基本上可由上述的含有 0.5 ~ 10.0 原子%的 Ca 的 Cu-Ca 系合金所构成即可,对于可使用在溅射靶的 Cu-Ca 系合金制热轧板,均可适用。即,可根据需要添加能够与 Ca 一同添加的作为溅射靶材的合金元素。其代表性元

素有 Mg、Mn、Al、P, 关于这些元素, 可容许含有合计为 10.0 原子%以下的选自 Mg : 0.1 ~ 5.0 原子%、Mn : 0.1 ~ 5.0 原子%、Al : 0.1 ~ 5.0 原子%、及 P : 0.001 ~ 0.1 原子%中的一种以上。以下对这些根据需要所添加的选择性添加元素进行说明。

[0039] Mg :

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

[0041] Mn :

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

[0043] Al :

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

[0045] P :

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

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

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

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

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

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

[0052] 在此, 若 Cu 基体中的 Cu- α 相结晶粒的平均粒径超过 60 μm , 则整体上粗大结晶粒

的比率增加,溅射时容易产生异常放电。

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

[0054] 因此,本发明中,将 Cu 基体中的 Cu- α 相结晶粒的平均粒径限制在 5 μm ~ 60 μm 的范围内。

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

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

[0057] 接着对制造本发明的溅射靶用铜合金制热轧板的方法进行说明。

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

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

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

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

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

[0063] 图 1 中,在熔解炉 1 中熔解电解铜等的高纯度的铜原料。熔解炉 1 中的熔融金属(熔融铜)表面以碳所密封,并将熔解炉 1 内的气氛设为惰性气体或还原性气体。在熔解炉 1 中所熔解的熔融铜 3 经由以惰性气体或还原性气体所密封的导管 5 连续地被导入至中间

罐 7。在中间罐 7 中附设有用于添加 Ca 等的合金元素的添加机构 9, 并以成为目标的成分组成的方式连续地添加 Ca 等的合金元素。在中间罐 7 内经成分调整后的铜合金 (Cu-Ca 系合金) 的熔融金属从浇注喷嘴 11 连续地浇注至连续铸造用铸模 13 内。在连续铸造用铸模 13 中凝固的铸块 15 通过图中未图示的夹送辊等的拉出机构来连续地拉出。

[0064] 在这种连续铸造中, 为了提高铸块的凝固速度, 而提高铸模的冷却能力, 例如增大铸模的冷却水量固然重要, 但根据本发明人们的实验, 得知仅单纯地提高铸模全体的冷却能力, 实际上会有难以均匀地提高所铸造的铸块中的凝固速度, 且难以可靠地实现铸块组织的均匀微细化、晶析物的微细化的可能性。即, 在铸模内的凝固开始不久后, 有时因凝固收缩而产生铸块表面 (凝固壳表面) 从铸模内面脱离的现象 (所谓模脱离), 若这种模脱离的尺寸 (铸模内面与铸块表面之间的间隙的尺寸) 较大, 则在该部分中从铸块表面的散热不充分, 有时会使凝固速度降低。并且, 根据铸模的形状 (应铸造的铸块的剖面形状) 或冷却方案, 这种模脱离有时会显著的增大。

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

[0066] 在以上所述的铸造阶段中, 含有 0.5 ~ 10.0 原子% 的 Ca 的 Cu-Ca 系合金中, 由于 Ca 几乎不会固溶于 Cu 基质中, 因此 Ca 的绝大部分是作为以 Cu_5Ca 为代表的 Cu-Ca 系晶析物的方式晶析出。在此, 如上所述, 通过适用铸模的适当冷却方案、适当的铸模形状, 可均匀地增大凝固速度, 由此能够实现铸块组织的微细化, 并且防止粗大晶析物的产生。

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

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

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

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

[0071] 若通过适当的机械加工等, 将由以上所得到的 Cu-Ca 系合金所构成的热轧板加工

成既定形状、既定尺寸,则最终能够得到溅射靶。

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

[0073] 实施例

[0074] 使用图 1 所示的连续铸造装置,熔解纯度:99.99 质量%的电解铜,并通过添加机构 9 将 Ca 添加于熔融铜中,由此铸造出由表 1 的本发明例的 No. 1 ~ No. 9 及比较例的 No. 10 所示的成分组成的 Cu-Ca 系合金。铸块构成为具有长方形剖面的糕状铸块,该剖面尺寸为 260mm×640mm。并且,在铸造时使用碳制模具作为铸模,冷却水量设为 2,500 升/分钟。并且,铸模的锥面设为长边侧 0.4°,短边侧 0.4°。拉出速度设为约 9cm/min。

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

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

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

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

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

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

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

[0082] 电流:直流方式

[0083] 溅射输出功率:600W

[0084] 到达的真真空度: 4×10^{-5} Pa

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

[0086] (Ar 气体:作为线路膜的溅射。混合气体:作为含氧膜的溅射)

[0087] 溅射压力:0.2Pa

[0088] 溅射时间:8 小时

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

果示于表 1。

[0090] [表 1]

[0091]

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

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

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

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

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

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

[0097] 产业上的可利用性

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

[0099] 符号说明

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

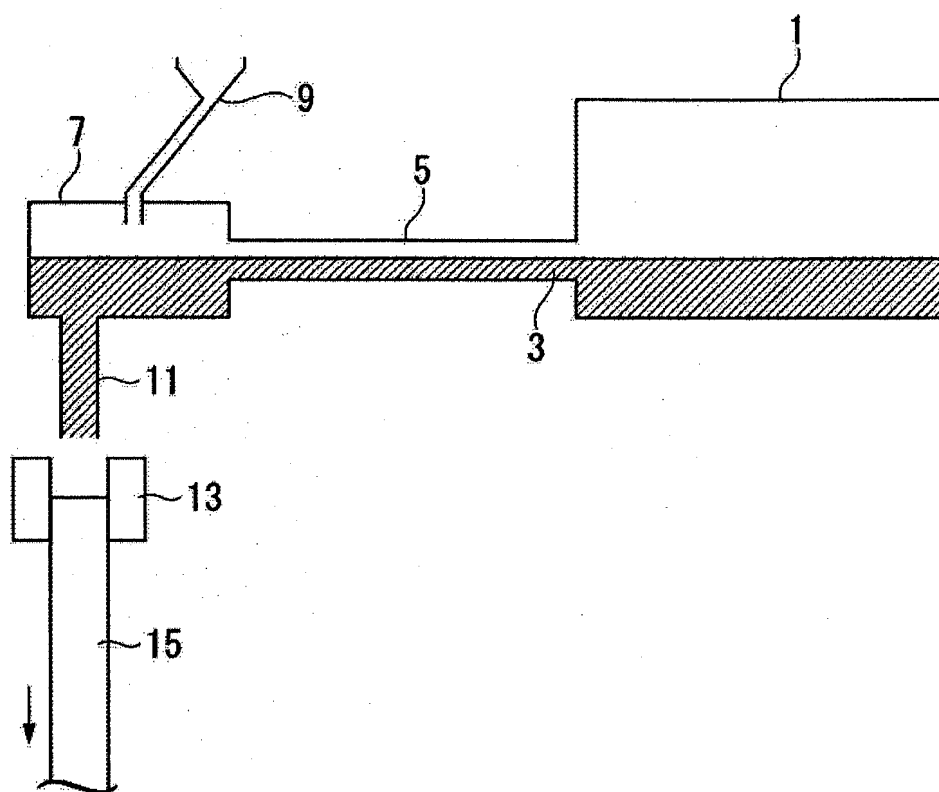


图 1

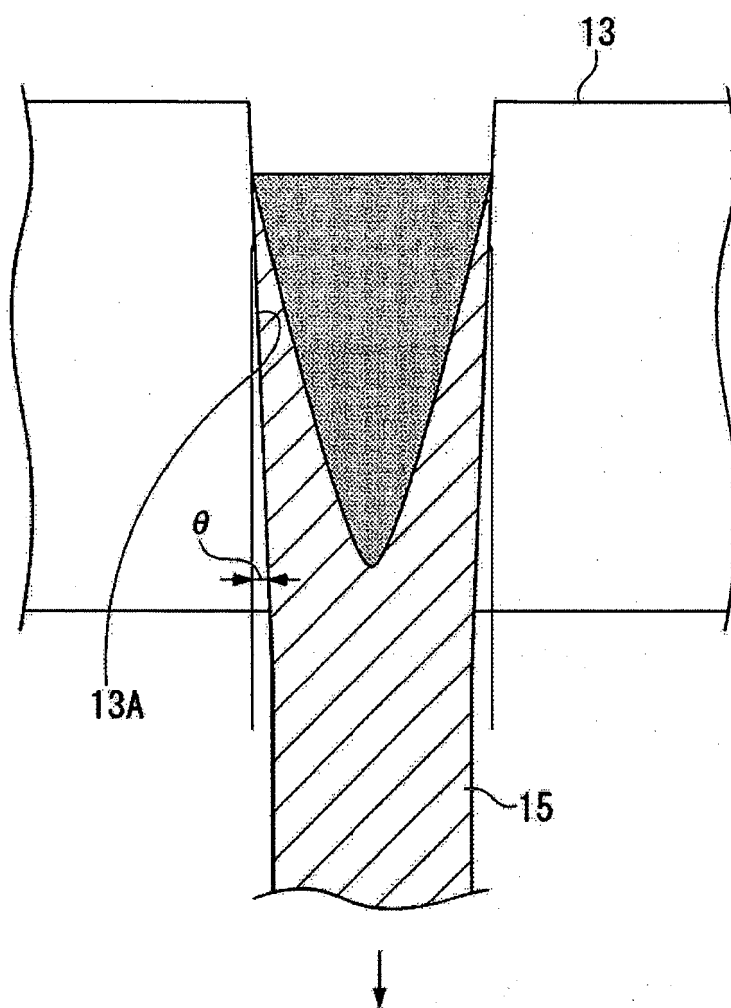


图 2

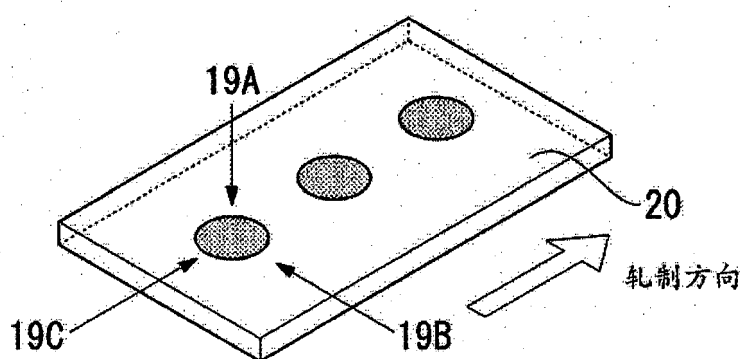


图 3

Abstract

Provided is a hot rolled sheet obtained by hot rolling an ingot cast using a continuous casting method, wherein the hot rolled sheet is characterized by consisting of a copper alloy that contains 0.5-10.0 atom % of Ca, with the remainder consisting of Cu and unavoidable impurities, and in that the average grain diameter of Cu- α phase crystal grains in the Cu matrix is within the range of 5-60 μ m.