

(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

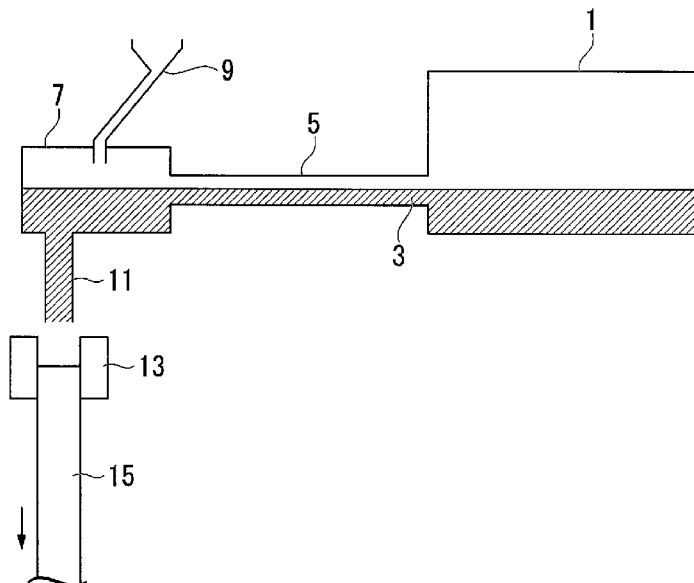
WO 2014/103626 A1

- (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 1 5 - 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 4 0 4 9 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), ユーラシア (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: 連続铸造法により铸造した铸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 μ mの範囲内にあることを特徴とする。

WO 2014/103626 A1



添付公開書類:

— 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鑄型に鑄造し、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に安定して防止す

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Cu₂Ca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、連続鋳造法を適用すれば、鋳造時の凝固速度を大きくして、Cu-Ca系合金の鋳造組織を微細化することができると同時に、鋳塊中の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 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、連続鋳造法は、半連続鋳造法および完全連続鋳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および不可避免の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 組織が不均一に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、C a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C a含有量が多くなれば、鑄造時に晶出するC u-C a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、C a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C u-C a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C u素地中のC u- 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puttering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C aを含有するC u-C a系の合金によって構成されていればよく、スputteringターゲットに使用可能なC u-C a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、C aとともにスputtering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、M g、M n、A l、Pがあり、これらについては、M g 0.1～5.0原子%、M n 0.1～5.0原子%、A l 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] M g :

C u-C a合金にM g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putteringし、T F T配線膜を形成した場合、M g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。M g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T F T配線膜として不適当となる。したがってM g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 の添加量の下限値は、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

、O原子%以下の範囲内とする。これらの合計含有量が10、O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、これらの不可避免不純物は、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の、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うことがある。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Cu₂Ca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、バッチ式の鋳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 μ 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。

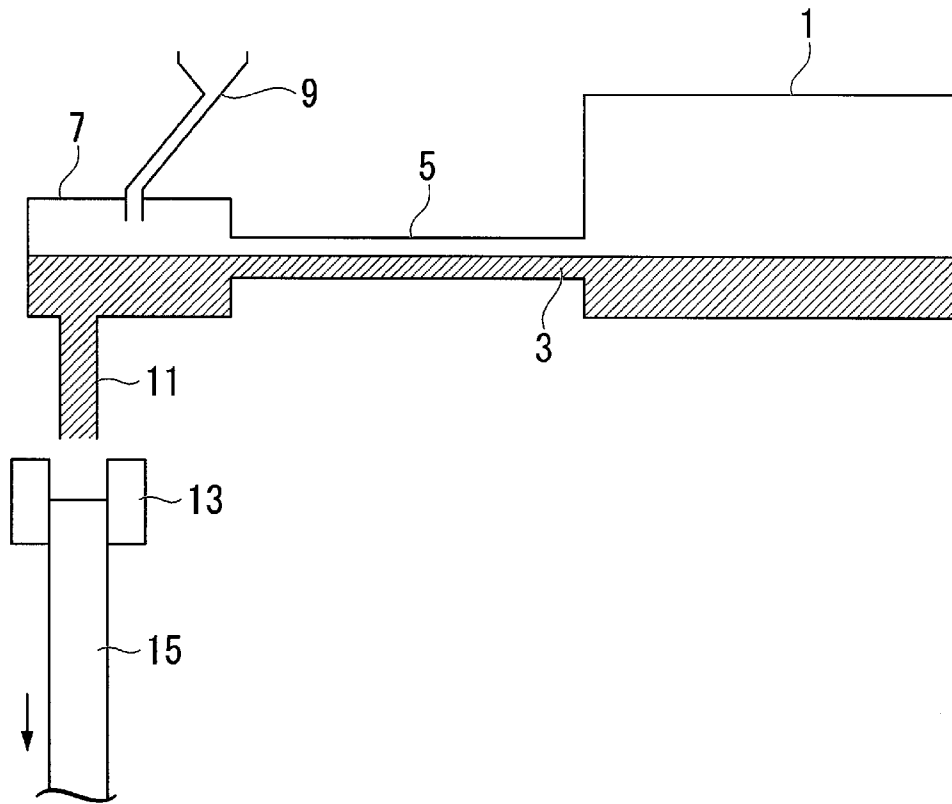
符号の説明

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

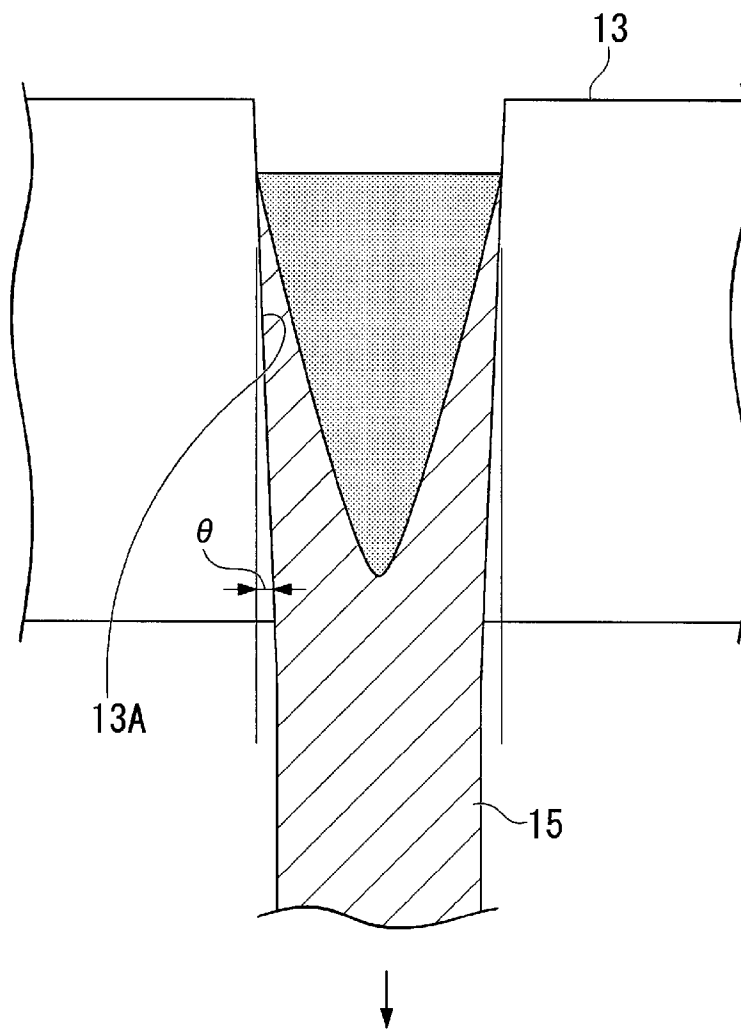
請求の範囲

- [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。

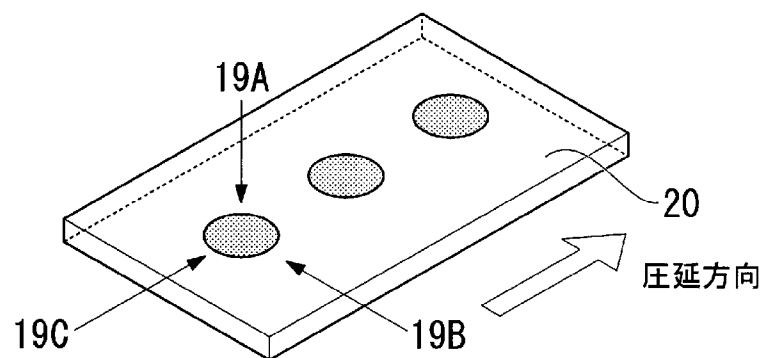
[図1]



[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 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（I P C）） 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（I P C）） 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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 3 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 3 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 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ー 「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 2 6 . 1 2 . 2 0 1 3		国際調査報告の発送日 1 4 . 0 1 . 2 0 1 4	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 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 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5	4 K 3 8 4 0

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カッププロダクツ) 2013. 12. 19, 文書全体 (ファミリーなし)	1-4