

明 細 書

発明の名称：

スパッタリングターゲット、その製造方法、及びスパッタリングターゲットを用いたスパッタリング膜の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、スパッタリングターゲット、その製造方法、及びスパッタリングターゲットを用いたスパッタリング膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] クロムやモリブデン等の金属を含むスパッタリングターゲット（以下、「ターゲット」ともいう。）は、リソグラフィマスク用の遮光膜の成膜などに用いられている。リソグラフィ技術の進展と共にターゲットへの要求特性も高くなり、現在では、スパッタリング膜の成膜時における金属酸化物等の不純物粒子（いわゆる、パーティクル）の発生をより低減することが可能なターゲットが求められている。

[0003] ターゲット中の酸素含有量が多いほどパーティクル発生量が増加する。また、ターゲットの結晶粒径もパーティクルの発生量に大きく影響する。具体的には、ターゲットの結晶粒径が大きいと、アーキング等の原因となるターゲット表面の凹凸が形成され、その結果、パーティクルの発生量が増加する。

[0004] パーティクルの発生量の低減を目的とし、これまで、ターゲットの酸素含有量の低減や結晶粒径の微細化が検討されている。例えば、特許文献1では、クロム金属のインゴットを塑性加工後に再結晶することで結晶粒径が微細なターゲットを作ることが開示されている。また、特許文献2では、酸素含有量を低減したターゲットが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平8－269700号公報

特許文献2：特開2015-196885号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、特許文献1では、微細な結晶粒径のターゲットは得られているものの、酸素含有量が低いターゲットは得られていなかった。特許文献2では、ターゲットの酸素含有量は低いものの、ターゲットの結晶粒径については開示されていない。しかし、酸素含有量が低いターゲットは結晶粒径が大きくなりやすい。このように、微細な結晶粒径と低い酸素含有量を両立したターゲットはなかった。

本開示は、酸素含有量が低くても結晶粒子を微細化できるスパッタリングターゲット、その製造方法、及び、スパッタリングターゲットを用いたスパッタリング膜の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] すなわち、本発明は特許請求の範囲のとおりであり、また、本開示の要旨は以下のとおりである。

(1) 結晶粒子を含み、非晶質相の含有率が3体積%以下であり、クロム、モリブデン、及び、クロム-モリブデン合金からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含むことを特徴とするスパッタリングターゲット。

(2) 酸素含有量が100質量ppm以下であり、前記結晶粒子の平均結晶粒径が150 μ m以下である(1)に記載のスパッタリングターゲット。

(3) 深さ方向における前記結晶粒子の平均結晶粒径の最大偏差が30 μ m以下である(2)に記載のスパッタリングターゲット。

(4) 前記結晶粒子の結晶配向がランダム配向である(1)乃至(3)のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。

(5) スパッタリング面の面積が200cm²以上である(1)乃至(4)のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。

(6) 平均KAM値が2°以下である(1)乃至(5)のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。

(7) 相対密度が99.6%を超える(1)乃至(6)のいずれかに記載のスputタリングターゲット。

(8) 前記結晶粒子の平均アスペクト比が1以上1.8以下である(1)乃至(7)のいずれかに記載のスputタリングターゲット。

(9) (1)乃至(8)のいずれかに記載のスputタリングターゲットを使用してスputタリングを行うことによりスputタリング膜を製造する、スputタリング膜の製造方法。

(10) (1)乃至(8)のいずれかに記載のスputタリングターゲットを製造する方法であって、クロム、モリブデン、及び、クロム-モリブデン合金からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含むインゴットを塑性加工処理して塑性加工体を得る塑性加工工程、及び、前記塑性加工体を加熱処理する熱処理工程、を含む微細化工程を有する、スputタリングターゲットの製造方法。

(11) 前記微細化工程を繰り返す、(10)に記載のスputタリングターゲットの製造方法。

発明の効果

[0008] 本開示の目的は、酸素含有量が低くても結晶粒子を微細化できるスputタリングターゲット、その製造方法、及び、スputタリングターゲットを用いたスputタリング膜の製造方法の少なくともいずれかを提供することである。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]観察領域Aを説明するためのターゲットの上面模式図である。

[図2]測定部分Bを説明するためのターゲットの断面模式図である。

[図3]測定区分C及び非測定部Dを説明するためのターゲットの断面模式図である。

[図4]本開示のスputタリング膜の製造方法の一実施形態により製造されるスputタリング膜付き基板を示す断面図である。

[図5]実施例1のターゲットの断面のSEM観察像(倍率:200倍)を示す

図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本開示について、一実施形態を示して詳細に説明するが、本開示は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0011] <スパッタリングターゲット>

本実施形態のターゲットは、クロム、モリブデン、及び、クロム－モリブデン合金からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含むスパッタリングターゲットである。本実施形態のターゲットは、より好ましくは、クロム及びモリブデンの少なくともいずれかを含むスパッタリングターゲットであり、さらに好ましくは、クロムを含むスパッタリングターゲットである。さらに、本実施形態のターゲットは、金属スパッタリングターゲットであり、クロム、モリブデン、又は、クロム－モリブデン合金からなる金属スパッタリングターゲット、更にはクロム又はモリブデンの少なくともいずれかからなる金属スパッタリングターゲット、また更にはクロムからなる金属スパッタリングターゲット、であってもよい。

[0012] 本実施形態のターゲットの酸素含有量は好ましくは100質量ppm以下であり、より好ましくは30質量ppm以下であり、より一層好ましくは20質量ppm以下、さらに好ましくは10質量ppm以下、特に好ましくは7質量ppm以下である。ターゲットの酸素含有量が上記範囲内であることで、成膜時に膜への酸素の混入を低減し、酸素の混入を原因とするパーティクルの発生を抑制することが可能となる。更には本実施形態のターゲットは、より結晶性の高いスパッタリング膜を得ることが可能となる。

[0013] ターゲットの酸素含有量は、酸素・窒素分析装置（装置名：ON736、LECO製）により、測定することができる。

[0014] 本実施形態のターゲットの結晶粒子の平均結晶粒径（平均粒径）は好ましくは150 μm 以下であり、より好ましくは120 μm 以下、100 μm 以下、80 μm 以下、60 μm 以下、又は40 μm 以下である。平均結晶粒径は、1 μm 以上、10 μm 以上、20 μm 以上、又は、25 μm 以上である

ことが挙げられる。平均結晶粒径をこの範囲（すなわち $1\ \mu\text{m}$ 以上 $150\ \mu\text{m}$ 以下）とすることで、成膜時のパーティクルの発生が低減され、更には異常放電を抑制した上で、再付着したスパッタ粒子の脱離も抑制することができる。

[0015] 平均結晶粒径は、JIS G 0551:2013の付属書Cの切断法に準拠した方法で求めることができ、ターゲットの組織を観察しながら、ターゲットを構成する結晶粒子を横切る線分の1結晶粒あたりの平均線分長から求められる値である。ターゲットの組織の観察方法としては、光学顕微鏡や電子顕微鏡を用いて観察する方法等が挙げられる。

[0016] 図1及び図2に、ターゲットの模式図を示す。図1は、観察領域Aを説明するためのターゲットの上面模式図であり、図2は、測定部分Bを説明するためのターゲットの断面模式図である。ターゲットの形状は特に限定されないが、図1及び図2においては、ターゲットは円板状であるとして説明する。図2において、スパッタリング面11は、成膜時に基材等の被成膜物に対向する側の面であり、かつ、プラズマ化された雰囲気ガスと接触する側の面である。これに対し、ボンディング面12は、バックングプレートに接合する面である。図2に示すように、スパッタリング面11及びボンディング面12は、いずれも円板の平面に相当する（以下、便宜的に、スパッタリング面を「表面」、ボンディング面を「裏面」ともいう）。

[0017] 図1に示すように、ターゲット1の円形のスパッタリング面11における環状領域を観察領域Aとする。観察領域Aは、円の中心Oから外周までの距離（円形のスパッタリング面11の半径）をRとするとき、Oを中心とし半径が $0.5R$ の円と、Oを中心とし半径が $0.75R$ の円との間に挟まれた領域である。ターゲットのスパッタリング面が矩形である場合は、対角線の交点Pから矩形の外周上の点Qまでの距離をPQとするとき、Pを対角線の交点とし外周までの距離が $0.5PQ$ である矩形と、Pを対角線の交点とし外周までの距離が $0.75PQ$ である矩形との間に挟まれた領域である。観察領域Aの断面13における、幅 2mm × 全厚み t (mm) の領域を測定部

分B（図2参照）とし、測定部分Bについて、走査電子顕微鏡－電子線後方散乱回折（以下、「SEM－EBSD」ともいう。）により、平均結晶粒径を測定することができる。SEM－EBSDの測定条件及び使用プログラムを以下に示す。

（測定条件）

ビーム条件：加速電圧20kV、照射電流100 μ A

ワークディスタンス：10mm

ステップ幅：5 μ m

（使用プログラム）

測定プログラム：AZtec

解析プログラム：AZtec Crystal

試料としてのターゲットの断面は、一般的な切断方法（例えば、ファインカッター及びウォータージェットの少なくともいずれかを用いた切断方法が挙げられる。）を用いてターゲットを切断して露出させればよい。測定に先立ち、試料（具体的には試料としてのターゲットの断面）はSiC研磨紙及びバフ研磨で鏡面研磨後、5体積％硫酸水溶液で電解エッチングして前処理すればよい。

[0018] 結晶粒子の平均アスペクト比は、特に制限されるものではないが、好ましくは1以上1.8以下であり、より好ましくは1以上1.6以下であり、特に好ましくは1以上1.4以下である。

結晶粒子の平均アスペクト比が1以上であることで、成膜時のターゲット表面の凹凸を低減し、パーティクルを低減できる。一方、結晶粒子のアスペクト比が1.8以下であることで、結晶組織の面内方向の強度が上昇し、成膜時のターゲットの割れを抑制できる。

[0019] 本実施形態のターゲットの非晶質相の含有率（以下、「非晶質相率」ともいう）は3体積％以下、好ましくは1体積％以下、より好ましくは0.5体積％以下であり、特に好ましくは0.3体積％以下である。非晶質相率が3体積％以下であることで、成膜中のターゲットの表面粗さの増加による、パ

ーティクルの発生を抑制することができる。非晶質相率は、0.01体積%以上、又は0.1体積%以上であることが例示できる。

[0020] 非晶質相率は、以下の方法で測定することができる。すなわち、ターゲットの観察領域Aにおける測定部分Bについて、SEM-EBSDを利用して、上述の条件（測定条件）で、ターゲットの組織の観察を行った後、全測定点におけるKAM（Kernel Average Misorientation）値を測定する。

[0021] KAM値が1°以上となった測定点数を、全測定点数で除することで、非晶質相率を算出する。すなわち、非晶質相率は、以下の式により算出することができる。

$$\text{非晶質相率（\%）} = (\text{KAM値が1°以上の測定点数} / \text{全測定点数}) \times 100$$

[0022] 本実施形態のターゲットの平均KAM値は、2°以下であることが好ましく、1°以下であることがより好ましく、0.5°以下であることが更に好ましい。これにより、ターゲット内部のひずみを低減し、機械加工時の割れや反りを抑制すると共に、成膜時に、スパッタリング膜の割れ、パーティクルの発生が抑制されやすくなり、エッチングレートが安定化する。平均KAM値は、全測定点におけるKAM値の相加平均により算出される。

[0023] 本実施形態のターゲットの、深さ方向における平均結晶粒径の最大偏差（以下、単に「最大偏差」ともいう。）は30μm以下であることが好ましく、20μm以下、又は15μm以下であることがより好ましい。最大偏差がこの値であることで、スパッタリング膜の成膜速度が均一になりやすい。最大偏差は、1μm以上、2μm以上、又は、5μm以上であることが例示できる。

[0024] ここで、深さ方向とは、ターゲットの厚み方向をいう。最大偏差とは、ターゲットの観察領域Aにおける、測定部分Bを複数の測定区分C（後述）に

分け、各測定区分Cにおける平均結晶粒径間の最大偏差をいう。

[0025] 最大偏差の値は、具体的には次のようにして測定される。すなわち、測定部分Bをスパッタリング面（表面）側からボンディング面（裏面）側に、幅2 mm×深さ2 mmの方形に区分し、それぞれを測定区分Cとする。このとき、図3に示すように、最も裏面側に区分された測定部分Bの領域の深さが2 mm未満である場合、当該領域（非測定部D）については平均結晶粒径を測定しない。図3において、点線で示される方形の部分は、非測定部Dが測定区分Cであると仮定した場合に、その測定区分Cが裏面12から突出している部分を示す。測定された各測定区分Cについて、平均結晶粒径を算出し、その最大値と最小値の差を、最大偏差とする。

[0026] 本実施形態のターゲットの結晶配向は、ランダム配向であることが好ましい。結晶配向がランダム配向であるとは、結晶配向が特定の結晶面に配向していない状態の結晶構造であること、更には結晶配向が{001}面、{111}面及び{101}面のいずれにも配向していない結晶構造であること、特に測定部分BをSEM-EBSDで測定し、スパッタリング面の法線方向に対して{001}面、{111}面及び{101}面の法線が方位差15°以内に配向した{001}、{111}、{101}各面の面積率が全測定範囲（測定部分B）の面積に対しいずれも10%以上20%以下であること、をいう。結晶配向がランダム配向であると、成膜時にスパッタ膜の結晶配向の偏りが発生しにくくなる。

[0027] 本実施形態のターゲットの相対密度は、99.6%を超えることが好ましく、より好ましくは99.7%以上、さらに好ましくは99.8%以上である。相対密度を高くすることで強度が向上し、高い放電電力を印加しやすくなる。これにより、成膜速度が向上し、スパッタリング膜の生産性が高くなりやすい。相対密度は100%以下である。

[0028] ターゲットの相対密度は、次の方法で測定できる。すなわち、JIS R 1634に準じてターゲットの実測密度を測定し、これを真密度で除し、相対密度を算出する。本実施形態において、クロムの真密度は7.19 g/

cm^3 、及び、モリブデンの真密度は 10.22 g/cm^3 とすればよい。クロムーモリブデン合金の真密度は、次のようにして求められる。すなわち、ターゲットのクロムーモリブデン合金の組成から、クロム及びモリブデンそれぞれの質量を算出する。各元素の質量をそれぞれ上記の真密度で除し、ターゲット中のクロム及びモリブデンの体積を算出する。クロム及びモリブデンの体積を合計することで、クロムーモリブデン合金の体積とする。クロムーモリブデン合金全体の質量を、クロムーモリブデン合金の体積で除することで算出される密度を、ターゲットのクロムーモリブデン合金の組成における、真密度とする。

- [0029] 本実施形態のターゲットのスパッタリング面の面積は 200 cm^2 以上であることが好ましく、より好ましくは 350 cm^2 以上、さらに好ましくは 800 cm^2 以上である。スパッタリング面の面積が 200 cm^2 以上であることで、スパッタリング膜の成膜面積を高めることが可能になる。これにより、通常、複数枚のターゲットを用いた成膜が必要となる大面積を有する膜も、1枚のターゲットで成膜できる。さらには、ターゲット間の境界部からの不純物の混入を抑制することが可能となる。スパッタリング面の面積の上限は特に限定されないが、スパッタリング面の面積は、例えば、 1500 cm^2 以下、又は 1200 cm^2 以下である。スパッタリング面の面積は、スパッタリング面の径を使用して円の面積として算出することができる。スパッタリング面の径の測定は、ノギスまたは三次元測定機を用いて行うことができる。
- [0030] 本実施形態のターゲットの純度は特に制限されるものではないが、 99.6% を超えることが好ましく、 99.9% 以上であることがより好ましく、 99.99% 以上であることが更に好ましく、特に好ましくは 99.995% である。純度が 99.6% を超えることで、不純物を起点とするパーティクルの発生がより抑制されやすくなる。
- [0031] 本実施形態のターゲットの不純物の含有量の測定は、グロー放電質量分析法 (GDMS) によって行うことができる。例えば、ターゲットから $10 \sim 25 \text{ mm} \times 10 \sim 25 \text{ mm} \times 0.5 \sim 1.5 \text{ mm}$ の試験片を切り出して、測定

試料とする。該測定試料をS i C研磨紙（＃800）で研磨したのち、純水中で10分間の超音波洗浄、アルコールによる脱水、及び、熱風乾燥を行った後に真空包装することで前処理を行う。前処理後の測定試料について、ASTM F 1593に準じた方法で不純物の含有量の測定を行えばよい。

[0032] <スパッタリングターゲットの製造方法>

次に、本実施形態のターゲットの製造方法を説明する。

本実施形態のターゲットは、クロム、モリブデン、及び、クロム－モリブデン合金からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含むインゴットを圧延処理（塑性加工処理）して塑性加工体としての圧延体を得る圧延工程（塑性加工工程）、及び、前記圧延体を加熱処理する熱処理工程、を含む微細化工程を有する方法により、製造することができる。

[0033] 圧延工程に供するインゴットは、クロム、モリブデン、及び、クロム－モリブデン合金からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含むインゴットであればよい。

[0034] また、本実施形態のターゲットの製造方法は、クロム、モリブデン、及び、クロム－モリブデン合金からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属（以下、「原料」または「原料金属」ともいう。）を、焼結すること、又は、溶融した後冷却することによってインゴットを得るインゴット作製工程を上記微細化工程の前に有していてもよい。

[0035] インゴット作製工程では、焼結法又は溶融法によって、原料よりインゴットを作製する。

原料は、これを焼結すること又は溶融した後冷却することによってインゴットが得られる形態であればよく、このような形態としては、例えば、粉末状、顆粒状、又はフレーク状等の形態が例示できる。

[0036] 原料金属の純度は99.99%以上であることが好ましい。原料がクロム－モリブデン合金である場合は、クロム－モリブデン合金以外の成分の含有量が0.02質量%以下、又は0.01質量%以下であることが好ましい。また、原料の酸素含有量は100質量ppm以下であり、30質量ppm以

下であることが好ましく、より好ましくは20質量ppm以下、さらに好ましくは10質量ppm以下、特に好ましくは7質量ppm以下である。原料の酸素含有量を低減することで、ターゲットの酸素含有量を低減することが可能となる。酸素含有量は少ないことが好ましいが、酸素含有量としては、0ppm超、更には1ppm以上であることが例示できる。

[0037] 焼結法では原料を焼結することによって、インゴットが得られる。焼結方法の種類として、例えば、成形焼結法及び加圧焼結法の少なくともいずれかが挙げられる。いずれの焼結方法を用いてもよいが、密度を向上させるために加圧焼結法を利用することが好ましい。加圧焼結法としては、ホットプレス法、熱間等方圧加圧（Hot Isostatic Press）法（以下、「HIP法」ともいう。）などが挙げられるが、より加圧能力が高いHIP法を用いることが好ましい。焼成温度は特に限定されないが、1300℃以上1500℃以下であることが好ましく、より好ましくは1350℃以上1450℃以下である。焼成温度を上記温度域とすることで、圧延処理前の焼結体の密度並びに平均結晶粒径を所定のものとする 것이可能となる。得られる焼結体をインゴットとすればよい。

[0038] 溶融法では、原料を融点以上の温度まで加熱して溶融させた後、冷却することによって、インゴットが得られる。溶融の方法では、酸素量が100質量ppm以下となれば良く、その溶融法は特に限定されないが、例えば、スカル溶融、アーク溶融及びEB溶融からなる群から選ばれる1以上が挙げられ、さらにターゲットの酸素含有量および不純物を減らすためにはEB溶融が好ましい。

[0039] 圧延工程に供するインゴットの相対密度は、99%以上であることが好ましく、より好ましくは99.5%以上、である。そうすることで、該インゴットより得られるターゲットの強度が向上する。インゴットの相対密度は、100%以下であることが例示できる。

[0040] インゴットの平均結晶粒径は50μm以上400μm以下であることが好ましい。平均結晶粒径が50μm以上であることで、得られるターゲットの

密度が向上し、酸素含有量が低減されやすくなる。インゴットの平均結晶粒径が $400\mu\text{m}$ 以下であると、得られるターゲットの平均結晶粒径が小さくなりやすく、また後述する圧延処理の回数が減少し、生産性が向上する。

[0041] 微細化工程は、インゴットを圧延処理して圧延体を得る圧延工程、及び、前記圧延体を加熱処理する熱処理工程、を含む。インゴットを微細化工程に供することにより、インゴット中の結晶粒子が微細化され、平均結晶粒径が 150nm 以下である本実施形態のターゲットが得られる。

[0042] また、本実施形態のターゲットの製造方法は、圧延工程に先立って、前処理としてインゴットを塑性加工したのち、熱処理する塑性加工工程をさらに有していてもよい。別言すると、本実施形態のターゲットの製造方法は、微細化工程に先立って、前処理としてインゴットを塑性加工したのち、熱処理する前処理工程をさらに有していてもよい。前処理工程における塑性加工の方法は、インゴットの結晶組織を破壊できる方法であれば良く、塑性加工の方法としては、例えば鍛造、引き抜き及び押し出し加工等が挙げられる。鍛造の例として、インゴット長手方向に対して垂直に鍛造を行う締め鍛造、長手方向に対して平行に鍛造を行う据えこみ鍛造、及び、据えこみ鍛造と締め鍛造を組み合わせたこねくり鍛造、が挙げられる。塑性加工後は熱処理を施し再結晶させることでインゴット組織が改質され、圧延時に割れが発生しにくくなる。塑性加工及びその後の熱処理は、上述した圧延工程及び熱処理工程よりも高い温度で行うことが好ましい。この温度としては、塑性加工では、例えば 900°C 以上 1200°C 以下の温度で行うことが例示でき、熱処理では、例えば 1000°C 以上 1300°C 以下の温度で行うことが例示できる。

[0043] 圧延工程では、インゴットを圧延処理して圧延体を作製する。得られた圧延体をさらに熱処理工程に供することで、インゴットの結晶粒子が微細化され、本実施形態のターゲットが得られる。なお、圧延処理を行う前に、インゴットを圧延に適した形状や大きさに研削加工してもよい。加工方法としては、例えば平面研削機による研削が挙げられる。

[0044] 圧延処理の手段はインゴットの結晶組織を破壊できる方法であれば特に限定されないが、圧延処理は、例えば圧延ロールを使用して行うことができる。圧延ロールによる圧延では、作製したインゴットを、インゴットの厚みよりも小さい幅である、一对の圧延ロールの隙間に通して圧縮する。これにより、圧延体を得られる。得られた圧延体を、繰り返し一对の圧延ロールの隙間に通してもよい。以下、一对の圧延ロールの隙間にインゴット又は圧延体を通過させる工程を「圧延パス」ともいう。

[0045] 圧延処理は、圧延対象となるインゴットの温度（以下、「圧延温度」ともいう。）を500℃以上1000℃以下として行うことが好ましい。圧延温度は500℃以上であることで、割れの発生を抑制でき、1000℃以下であることで、動的再結晶により結晶粒子が粗大化することを抑制できる。圧延温度は、より好ましくは600℃以上900℃以下であり、さらに好ましくは600℃以上700℃以下である。圧延温度を上記の範囲とすることで、圧延体としての圧延板全体に圧縮ひずみを残存させることができるため、後の熱処理で結晶粒子が微細化しやすくなる。

[0046] また、圧延パス毎のインゴット又は圧延体の圧下率は、圧延パス前のインゴット又は圧延体の厚みに対し6%以上15%以下となるように設定することが好ましく、より好ましくは8%以上10%以下である。圧下率が6%以上であると、圧延時のインゴットの表面と内部の変形量の差が小さく、再結晶後の深さ方向の配向偏りを抑制できる。圧下率が15%以下であると、材料の割れを抑制できる。圧下率を6%以上15%以下とすることで、圧延体が割れることなく全体に均一にひずみを導入することができ、非晶質相率及び配向偏りを制御した圧延が可能となる。

圧延パスが複数回行われる場合、インゴットのトータルの圧下率は、1回目の圧延パス前のインゴットの厚みに対し30%以上、40%以上、又は、50%以上であることが好ましい。そうすることで、圧延体に十分にひずみを導入でき、微細化工程後に平均結晶粒径が小さいターゲットが得られやすい。また、90%以下、80%以下、又は、70%以下であることがより好

ましい。そうすることで、スパッタリング面の面積が大きいターゲットを製造する場合でも、塑性加工工程に供するインゴットの厚みを小さくすることができ、塑性加工設備を過度に大型化する必要がない。

[0047] また、圧延ロールとインゴットの温度差は500℃以下することが好ましく、より好ましくは300℃以下である。ロール温度とインゴット温度の差が500℃以下であると、インゴット内部の温度勾配に起因した熱応力による割れの発生を抑制できる。

[0048] 圧延処理によって得られた圧延体をさらに熱処理工程に供することで、インゴットの結晶粒子が微細化された熱処理体を得られる。

[0049] 熱処理工程における熱処理温度は、直前の圧延工程における圧延温度よりも高い温度で行われる。圧延温度以上の温度で熱処理を行うことで、圧延ひずみを解放し、結晶粒子を再結晶化することができる。

[0050] 熱処理温度は好ましくは850℃以上1300℃以下であり、好ましくは900℃以上1100℃以下である。これにより、結晶粒子の再結晶化が促進され、ターゲットの結晶粒子が微細化する。大気炉で1300℃以下で加熱すると、大気中の酸素と圧延体に含まれる金属が激しく反応することが起こりにくくなり、表面酸化物が多量に生成して歩留まりが低下することが起こりにくくなる傾向がある。また真空炉で1300℃以下で加熱すると、表面酸化が抑制できかつ平均結晶粒径が大きくなりになる傾向があり、本実施形態のターゲットが得られやすくなる。熱処理温度が850℃以上である場合は、圧延後の組織が維持されにくくなるため再結晶化が進行しやすくなる。上記の熱処理工程によって、熱処理体を得られる。

[0051] なお、微細化工程は、繰り返し行われてもよい。すなわち、上記の圧延工程後に圧延体を熱処理工程に供することによって得られた熱処理体を、再度、圧延工程及び熱処理工程に供してもよい。微細化工程を繰り返し行う場合、2回目以降の微細化工程における圧延体の圧延温度は500℃以上、850℃未満であることが好ましい。熱処理温度を850℃未満とすることで、材料のひずみ分布を適度に維持したまま追加圧延が可能となるため、材料内

部にひずみを均一に与えることができる。また、2回目以降の微細化工程における圧延体の温度は、その前回の微細化工程におけるインゴット又は圧延体の圧延温度よりも低いことが好ましい。前回の微細化工程よりも低温で圧延することにより、直前の微細化工程でインゴット又は圧延体に蓄積されたひずみを適度に維持したまま、さらにひずみを追加することが可能になる。

[0052] 微細化工程後の熱処理体の表面には酸化物が生成することがあり、また表面粗さが大きいため、表面研磨加工を行うことが好ましい。加工方法は特に限定されない。加工方法としては、平面研削機による研削などが挙げられる。熱処理体表面の酸化スケールを取り除くために、熱処理体の表面から深さ0.5 mm以上の部分を切削することが好ましい。微細化工程を繰り返した場合、少なくとも最後の熱処理工程後の熱処理体について表面研磨加工を行えばよい。

[0053] これらの処理により、本実施形態のターゲットが得られる。

得られたターゲットは、バックングプレートに接合（ボンディング）して使用してもよい。接合方法としては、拡散接合、溶剤ボンディング、摩擦攪拌接合などが挙げられるが、接合方法は特に限定されない。

[0054] なお、上記実施形態では、微細化工程に含まれる塑性加工工程が圧延工程である場合について説明したが、塑性加工の方法は、圧延に制限されるものではなく、鍛造、引き抜き及び押し出し加工であってもよい。

鍛造の例としては、インゴット長手方向に対して垂直に鍛造を行う締め鍛造、長手方向に対して平行に鍛造を行う据えこみ鍛造、及び、据えこみ鍛造と締め鍛造を組み合わせたこねくり鍛造、が挙げられる。

[0055] <スパッタリング膜の製造方法>

本実施形態のスパッタリング膜の製造方法は、本実施形態のターゲットを使用してスパッタリングを行うことにより、スパッタリング膜を製造する工程を含む。すなわち、本実施形態のターゲットを使用してスパッタリングを行うことにより、スパッタリング膜を製造することができる。図4は、本開示のスパッタリング膜の製造方法の一実施形態により製造されるスパッタリ

ング膜付き基板を示す断面図である。図4に示すように、スパッタリング膜付き基板100は、基板10と、基板10上に形成されるスパッタリング膜20とを備える。本実施形態のターゲットを使用してスパッタリングすることで、成膜時にパーティクルの発生が抑制され、膜厚均一性が高いスパッタリング膜を提供することが可能となる。

[0056] 基板10は、特に制限されるものではないが、例えばガラス基板及び石英基板などが挙げられる。

基板10の温度（成膜温度）は、特に制限されるものではないが、例えば室温（25℃）でよい。

成膜時のプロセスガスは、放電によりスパッタリングを生じさせるガス種であれば特に制限されるものではないが、例えばアルゴンでよい。

成膜時のガス分圧は、特に制限されるものではないが、例えば0.2Pa以上2Pa以下でよい。

成膜時の放電出力は、特に制限されるものではないが、例えば2.5W/cm²以上50W/cm²以下でよい。

成膜時間は、特に制限されるものではないが、例えば10sec以上100sec以下でよい。

[0057] スパッタリングは、一般的なスパッタリング装置を使用して行うことができる。スパッタリングの条件は特に制限されるものではなく、スパッタリングは、例えば以下の条件で行うことができる。

到達真空度：1×10⁻⁴Pa

プロセスガス：Ar

ガス分圧：0.5Pa

成膜温度：室温

基板：ガラス基板

放電出力：10W/cm²

成膜時間：60sec

実施例

[0058] 実施例及び比較例を参照して本開示の内容をより詳細に説明するが、本開示は下記の実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、 ϕ は円の直径を意味する。

[0059] (実施例1)

原料として純度99.99%、酸素含有量80質量ppmのクロム粉末を利用し、350mm×350mm×350mmの軟鉄製の缶に封入した上で、アルゴンガス雰囲気下、1150℃、100MPa、2時間の条件でHIP処理を行った。その後、缶から取出し切削及び研削加工することで円板状インゴット(ϕ 180mm×50mm厚み)を得た。

更に、下記仕様の圧延装置を利用し、電気炉で事前に圧延温度までインゴットを加熱した上で圧延処理(以下、「一次圧延処理」ともいう。また、このときの圧延温度を「一次圧延温度」ともいう。)を行った。

(圧延装置仕様)

ロール材質: SUJ-2

ロール径: ϕ 350mm

圧延時加圧能力: 250ton

圧延温度: 600℃

ロール速度: 15m/min

パス回数(圧延処理に通した回数): 16回

圧延パス1回当たりのロール間距離の最大変化量: 0.5mm

加熱雰囲気: 大気中

圧延処理後、大気中、熱処理温度900℃で1時間加熱して熱処理し(以下、「一次熱処理」ともいう。また、この時の熱処理温度を「一次熱処理温度」ともいう。)円板状の圧延体(以下、「一次圧延体」ともいう。)を得

、これを本実施例のターゲットとした。

[0060] (実施例2)

原料中の酸素含有量を表1に示す値とし、表1に示した製造工程の条件で処理したこと以外は実施例1と同様にして、円板状の一次圧延体を作製した。

得られた一次圧延体について、表1に示す条件で、圧延処理（以下、「二次圧延処理」ともいう。また、このときの圧延温度を「二次圧延温度」ともいう。）を行った後、熱処理（以下、「二次熱処理」ともいう。また、この時の熱処理温度を「二次熱処理温度」ともいう。）を行うことで、円板状の二次圧延体を得、これを本実施例のターゲットとした。

[0061] (実施例3乃至10)

原料中の酸素含有量を表1に示す値とし、微細化工程（1回目及び2回目）を、表1に示す条件で行ったこと以外は実施例2と同様にして、実施例3乃至10のターゲットを作製した。

[0062] (比較例1乃至2)

原料中の酸素含有量を表1に示す値とし、微細化工程（1回目）を、表1に示す条件で行ったこと以外は実施例1と同様にして、比較例1乃至2のターゲットを作製した。

[0063] <ターゲットの評価>

(走査電子顕微鏡－電子線後方散乱回折)

走査電子顕微鏡－電子線後方散乱回折（SEM－EBSD）は、円板状のターゲットの円形のスパッタリング面の半径 R （cm）の値を、表2に示される値とし、円の中心からの距離が $0.7R$ の位置から、径方向内側に幅2mmをとり、幅2mm×ターゲット全厚み t （mm）の、スパッタリング面に対して垂直な方向の断面部分を観察して行った。SEM－EBSDの測定前処理、図3の測定部分Bに相当する測定領域（以下、「SEM－EBSD観察範囲」ともいう）、測定条件及び使用プログラムを以下に示す。また図5に、実施例1のターゲット断面の測定部分Bにおける最も表面側の測定区

分C内のSEM観察像を示す。

・測定前処理

S i C 研磨紙及びバフ研磨で鏡面研磨後、5 体積%硫酸水溶液で電解エッチング

・測定領域（測定部分B）

スパッタリング面に平行な方向の長さ(幅)：2 mm

スパッタリング面に垂直な方向の長さ(厚み)：全厚み $t = 9 \text{ mm}$

・測定条件

装置名：J S M - I T 8 0 0（日本電子製）

ビーム条件：加速電圧 2 0 k V、照射電流 1 0 0 $\mu \text{ A}$

ワークディスタンス：1 0 mm

ステップ幅：5 $\mu \text{ m}$

・使用プログラム

測定プログラム：A Z t e c

解析プログラム：A Z t e c C r y s t a l

[0064]（非晶質相率の測定）

上記の観察範囲内の全測定点において、K A M (K e r n e l A v e r a g e M i s o r i e n t a t i o n) 値を測定し、K A M 値が 1° 以上となった測定点数を、全測定点数で除することで、非晶質相率（非晶質相の含有率）を算出した。結果を表 2 に示す。

非晶質相率 (%) = K A M 値が 1° 以上の測定点数 / 全測定点

[0065]（酸素含有量）

ターゲットの酸素含有量は、酸素・窒素分析装置（装置名：O N 7 3 6、L E C O 製）により測定した。このとき、ターゲットから切削により切り出した、4 mm × 4 mm × 5 mm の角柱状の試料（0. 5 8 g）を測定対象として使用した。結果を表 2 に示す。

[0066] (平均結晶粒径の測定)

J I S G 0 5 5 1 : 2 0 1 3 の切断法に準拠し、インゴット組織内の結晶粒を横切る線分の1結晶粒あたりの平均線分長からターゲットの結晶粒子の平均結晶粒径を算出した。上記観察範囲内のすべての結晶粒子に対し、平均結晶粒径 (μm) を算出した。結果を表2に示す。

[0067] (平均結晶粒径ばらつきの測定)

上記の方形のSEM-EBSD観察範囲を、スパッタリング面(表面)側からボンディング面(裏面)側まで、連続した複数の幅2mm×深さ2mmの方形の領域に区分し、各領域についてそれぞれ平均結晶粒径を算出した。このとき、最も裏面側にある領域(非測定部D)では隣接する測定区分Cの裏面側の辺から裏面までの測定部分Bの長さが2mmに満たず、測定部分B上で幅2mm×深さ2mmの方形の測定区分Cをこれ以上確保できなかったため、最も裏面側にある領域(非測定部D)については平均結晶粒径を測定しなかった。これらの最大値と最小値の差を最大偏差 (μm) として求め、平均結晶粒径のばらつきとして評価した。結果を表2に示す。

[0068] (密度の測定)

J I S R 1 6 3 4 (ファインセラミックスの焼結体密度・開気孔率の測定方法の測定方法) に準じてターゲットの密度を測定し、クロムの真密度を 7.19 g/cm^3 とした上でその相対密度 (%) を算出した。結果を表2に示す。

[0069] (配向性)

配向性は、上記観察範囲のすべての面積における、スパッタリング面の法線方向に対して法線が方位差 15° 以内に配向した $\{001\}$ 、 $\{111\}$ 、 $\{101\}$ 各面の面積の割合として算出される配向面積率に基づいて評価した。配向性の評価基準は以下のとおりとした。結果を表2に示す。

「○」・・・ $\{001\}$ 、 $\{111\}$ 、 $\{101\}$ 各面の配向面積率がいずれも10%以上20%以下である(すなわち配向がランダム配向である)

「×」・・・ $\{001\}$ 、 $\{111\}$ 、 $\{101\}$ 各面のうちいずれかの面

の配向面積率がいずれも 10%未満又は 20%を超える（すなわち配向が非ランダム配向である）

[0070] （平均 K A M 値）

上記非晶質相率の測定における、全測定点での K A M 値の相加平均値を算出し、この相加平均値を各実施例又は各比較例のターゲットの平均 K A M 値とした。結果を表 2 に示す。

[0071] （平均アスペクト比）

平均アスペクト比は以下のようにして算出した。すなわち、上記観察範囲において、観察可能なすべての結晶粒に対し、それぞれを楕円近似した際の長径／短径の数値を算出し、これらの数値の平均値を平均アスペクト比として求めた。結果を表 2 に示す。

[0072] （スパッタリング面の面積）

スパッタリング面の面積は、スパッタリング面の直径 $2R$ を、ノギスを用いて測定して半径 R を算出し、下記式により求めた。結果を表 2 に示す。

$$\text{スパッタリング面の面積} = \pi \times R^2$$

[表1]

	原料	製造工程												割れの発生
		微細化工程(1回目)						微細化工程(2回目)						
		一次圧延処理			一次熱処理			二次圧延処理			二次熱処理			
		一次 圧延 温度 (°C)	パス数 (回)	ロール 速度 (m/min)	圧延率 (%)	一次 熱処理 温度 (°C)	時間 (分)	二次圧 延温度 (°C)	パス数 (回)	ロール 速度 (m/min)	圧延率 (%)	二次 熱処理 温度 (°C)	時間 (分)	
実施例1	78	600	24	15	70	900	60	-	-	-	-	-	無	
実施例2	30	700	12	15	60	800	60	600	4	5	25	900	60	無
実施例3	30	700	12	15	60	800	60	600	4	5	25	1000	60	無
実施例4	43	800	12	15	60	800	60	600	4	5	25	900	60	無
実施例5	43	800	12	15	60	850	60	800	8	5	25	900	60	無
実施例6	43	800	32	15	60	850	60	800	16	5	25	900	60	無
実施例7	12	700	12	15	60	800	60	600	4	5	25	900	60	無
実施例8	12	600	12	15	60	800	60	600	4	5	33	1000	60	無
実施例9	13	600	8	15	50	800	60	600	4	5	40	1000	60	無
実施例10	140	600	16	15	60	800	60	600	4	5	33	900	60	無
比較例1	30	900	16	15	70	1000	60	-	-	-	-	-	-	無
比較例2	125	600	4	15	25	900	60	-	-	-	-	-	-	無

[0073] [表2]

ターゲット特性													
非晶質相 の含有率 (体積%)	酸素 含有量 (質量ppm)	平均 結晶 粒径 (μm)	平均 結晶 粒径 最大偏差 (μm)	相対 密度 (%)	配向性				平均 KAM値 ($^{\circ}$)	平均 アスペクト 比	スパッタリング 面の 面積(cm^2)	スパッタ リング 面の 半径R (cm)	
					配向面積率(%)		配向性 評価						
					{001}	{101}		{111}					
実施例1	0.3	75	76	12.1	100	23.1	10.1	10.3	×	0.35	1.8	211	8.2
実施例2	0.2	28	84	5.1	99.8	18.8	12	14	○	0.27	1.4	366	10.8
実施例3	0.2	31	117	15.1	100	19.0	10.5	11.3	○	0.22	1.5	366	10.8
実施例4	0.3	43	87	7.0	99.9	15.9	12.9	13.9	○	0.27	1.5	366	10.8
実施例5	0.5	42	98	20.9	100	17.3	10.9	12.8	○	0.5	1.6	697	14.9
実施例6	0.3	40	92	23.7	100	21.4	15.7	7.8	×	0.4	1.4	697	14.9
実施例7	0.3	12	90	6	99.9	20.2	11.8	12.6	○	0.25	1.4	366	10.8
実施例8	0.4	13	31.3	3.2	100	16	9.17	27.7	×	0.22	1.96	366	10.8
実施例9	0.5	13	37.1	9.7	100	14.7	10.9	19.8	○	0.18	1.91	366	10.8
実施例10	0.7	140	44.6	2.3	100	13.4	7.71	34.4	×	0.29	1.85	211	8.2
比較例1	36.9	31	157	14.1	100	22.6	13.6	8.9	×	1	2.3	366	10.8
比較例2	93	125	254	33.3	99.7	20.1	6.8	35.1	×	2.3	2.4	165	7.2

[0074] 表 1 において、「－」は処理を行っていないことを表す。表 1 に示す条件でインゴットの微細化工程を実施した各実施例のターゲットは、非晶質相率が 3 体積％以下であることが確認された。また、図 5 に示すように、ターゲットの結晶粒子は丸みを帯びた微細な形状であることが確認された。なお、図 5 において、線状部分が結晶粒界であり、線状部分に囲まれた部分が結晶粒子である。

符号の説明

- [0075] 1 …スパッタリングターゲット
1 1 …スパッタリング面
1 2 …ボンディング面
1 3 …断面
2 0 …スパッタリング膜
A …観察領域
B …測定部分
C …測定区分
D …非測定部

請求の範囲

- [請求項1] 結晶粒子を含み、非晶質相の含有率が3体積%以下であり、クロム、モリブデン、及び、クロム－モリブデン合金からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含むことを特徴とするスパッタリングターゲット。
- [請求項2] 酸素含有量が100質量ppm以下であり、前記結晶粒子の平均結晶粒径が150 μ m以下である、請求項1に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項3] 深さ方向における前記結晶粒子の前記平均結晶粒径の最大偏差が30 μ m以下である請求項2に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項4] 前記結晶粒子の結晶配向がランダム配向である請求項1乃至3のいずれか1項に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項5] スパッタリング面の面積が200cm²以上である請求項1乃至4のいずれか1項に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項6] 平均KAM値が2°以下である請求項1乃至5のいずれか1項に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項7] 相対密度が99.6%を超える請求項1乃至6のいずれか1項に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項8] 前記結晶粒子の平均アスペクト比が1以上1.8以下である請求項1乃至7のいずれか1項に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項9] 請求項1乃至8のいずれか1項に記載のスパッタリングターゲットを使用してスパッタリングを行うことによりスパッタリング膜を製造する、スパッタリング膜の製造方法。
- [請求項10] 請求項1乃至8のいずれか1項に記載のスパッタリングターゲットを製造する方法であって、
クロム、モリブデン、及び、クロム－モリブデン合金からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含むインゴットを塑性加工処理して塑性加工体を得る塑性加工工程、及び、前記塑性加工体を加熱処理

する熱処理工程、を含む微細化工程を有する、スパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項11] 前記微細化工程を繰り返す、請求項10に記載のスパッタリングターゲットの製造方法。