

明 細 書

発明の名称：

モリブデンスパッタリングターゲット、その製造方法、及びモリブデン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、モリブデンスパッタリングターゲット、その製造方法、及びモリブデン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] 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。パーティクルの発生量の低減を目的とし、これまで、ターゲットの高密度化や低酸素化、更には、結晶粒径の微細化が検討されている。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特開2005-154814号公報
特許文献2：国際公開2012/043227号公報
特許文献3：特開2000-045066号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 昨今では、更なるパーティクルの低減のため、高密度、かつ低酸素量でありながら、微細な結晶粒子を有するモリブデンスパッタリングターゲットが

求められている。しかしながら、高密度、かつ低酸素量のターゲットにおいて、結晶粒径を小さくすることは難しかった。

[0005] 一般に、高密度、または低酸素量のモリブデン粉末の焼結では、結晶粒子が成長し、結晶粒径が大きくなりやすい。詳しくは、得られるターゲットが高密度となるような高温・高圧条件でモリブデンの熱間静水圧プレス（以下、「HIP」ともいう。）焼結を行うと、結晶粒子が大きく成長する。また、低酸素量のモリブデンの焼結においては、結晶粒子の成長を阻害する不純物が少ないため、同様に結晶粒子が大きく成長する。このように、高密度化と粒径の微細化、および、低酸素量化と粒径の微細化は、それぞれトレードオフの関係にあった。

[0006] 例えば、特許文献1では、比較例1、2及び比較例7、8において平均粒径 $2\mu\text{m}$ 及び $8\mu\text{m}$ と、微細な粒径のターゲットが報告されているが、いずれも密度が十分に向上しておらず、アーキングが発生しやすい。

[0007] 特許文献2では、実施例No. 27として酸素含有量が85ppmのターゲットが報告されているが、図5のSEM画像から切断法によって測定される平均粒径は約 $15\mu\text{m}$ である。

[0008] 特許文献3では、HIP焼結直後のモリブデン焼結体の密度が100%、平均結晶粒径が $11\mu\text{m}$ であることが報告されている。上述のように、焼結直後の焼結体において高密度化と粒径の微細化はトレードオフの関係にあり、HIP焼結のみでこれ以上の小粒径化は難しい。

[0009] いずれの文献にも、高密度、かつ低酸素量でありながら、微細な結晶粒子を有するモリブデンスパッタリングターゲットは報告されていない。

[0010] 本開示は、高密度、かつ低酸素量でありながら、微細な結晶粒子を有し、成膜時のパーティクルの発生が低減されるモリブデンスパッタリングターゲット、その製造方法、及び、該モリブデン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の少なくともいずれか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

[0011] 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) モリブデンを含み、平均結晶粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満である結晶粒子を含有し、相対密度が 99.6% 以上であり、なおかつ、酸素含有量が 100 ppm 以下であるモリブデンスパッタリングターゲット。

(2) 純度が 99.9% 以上である(1)に記載のモリブデン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 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下である(1)又は(2)に記載のモリブデンスパッタリングターゲット。

(4) 前記最大偏差が $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満である、(3)に記載のモリブデンスパッタリングターゲット。

(5) 前記最大偏差が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、(4)に記載のモリブデンスパッタリングターゲット。

(6) 前記平均結晶粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、(1)乃至(5)のいずれかに記載のモリブデンスパッタリングターゲット。

(7) 平均KAM値が 0.5° 以下である(1)乃至(6)のいずれかに記載のモリブデンスパッタリングターゲット。

(8) スパッタリング面の面積が 200 cm^2 以上である(1)乃至(7)のいずれかに記載のモリブデンスパッタリングターゲット。

(9) (1)乃至(8)のいずれか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。

(10) (1)乃至(8)のいずれかに記載のモリブデンスパッタリングターゲットを製造する方法であって、モリブデンインゴット中の結晶粒子を微細化する微細化工程を含み、前記微細化工程が、前記モリブデンインゴットを塑性加工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、モリブデンスパッタリングターゲットの

製造方法。

発明の効果

- [0012] 本開示によれば、高密度、かつ低酸素量でありながら、微細な結晶粒子を有し、成膜時のパーティクルの発生が低減されるモリブデンスパッタリングターゲット、その製造方法、及び、モリブデン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の少なくともいずれかが提供される。

図面の簡単な説明

- [0013] [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]サンプリング部分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]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]実施例1のターゲットの断面におけるサンプリング部分BのSEM観察像を示す図である。
[図5]比較例1の断面におけるサンプリング部分BのSEM観察像を示す図である。

発明を実施するための形態

- [0014] 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。

また、本明細書で開示した各構成及びパラメータは任意の組合せとすることができ、また、本明細書で開示した値の上限及び下限は任意の組合せとすることができる。

- [0015] <モリブデンスパッタリングターゲット>

本実施形態のターゲットは、モリブデンを含むモリブデン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、モリブデンからなる金属スパッタリングターゲットである。

- [0016] 本実施形態のターゲットの酸素含有量は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

m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。酸素含有量は、0質量ppm以上、0質量ppm超、0.1質量ppm以上、0.5質量ppm以上、又は、1質量ppm以上、であることが挙げられる。酸素含有量は、0質量ppm以上100質量ppm以下であることが好ましく、0質量ppm超30質量ppm以下であることがより好ましく、0.1質量ppm以上20質量ppm以下であることが更に好ましい。

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。

- [0017] 本実施形態のターゲットは、結晶粒子を含有しており、この結晶粒子の平均結晶粒径（平均粒径）は10 μ m未満であり、より好ましくは8 μ m以下、より一層好ましくは5 μ m以下、さらに好ましくは4 μ m以下、特に好ましくは2 μ m以下である。平均結晶粒径は、0 μ m超であり、好ましくは0.1 μ m以上又は1 μ m以上である。平均結晶粒径は、0 μ m超8 μ m以下であることが好ましく、0.1 μ m以上5 μ m以下であることがより好ましく、1 μ m以上4 μ m以下であることが更に好ましい。

平均結晶粒径を10 μ m未満の範囲とすることで、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。

- [0018] 平均結晶粒径の測定は、走査電子顕微鏡－電子線後方散乱回折（以下、「SEM－EBSD」ともいう。）を利用し、以下の測定条件及び使用プログラムでターゲットの組織の観察を行い、観察される全ての結晶粒子について、解析プログラム（例えば、Aztec Crystal）を使用して行うことができる。具体的には、SEM像中でEBSDによる隣接する各測定点間の回転角、すなわち測定点間の方位差（°）を測定し、回転角が10°を超えたピクセル境界が連続し途切れることなく閉じたループを結晶粒界とみ

なし、ループ内の領域を1つの結晶粒子とする。結晶粒子を構成する領域の面積と等価な面積を有する円の直径をその結晶粒子の粒径として、測定されるすべての結晶粒子の相加平均を平均結晶粒径として算出すればよい。

[0019] (測定条件)

ビーム条件：加速電圧 20 kV、照射電流 100 μ A

ワークディスタンス：10 mm

(使用プログラム)

測定プログラム：AZtec

解析プログラム：AZtec Crystal

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、サンプリング部分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）。

[0020] 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5 mm×全厚みt (mm)の領域をサン

リング部分B（図2参照）とし、サンプリング部分Bについて、SEM-EBSDにより、平均結晶粒径を求めることができる。サンプリング部分Bは、観察領域A内であればどのように選んでもよい。なお本明細書において、ターゲットをスパッタリング面に平行に切断して分割することが後述されるが、その分割体についてもサンプリング部分Bと同様に、幅5mm×分割体の全厚み t' （mm）の領域を「サンプリング部分B'」と称する。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（使用プログラム）

測定プログラム：AZtec

解析プログラム：AZtec Crystal

平均結晶粒径の測定に際しては、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うち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その断面を露出させ、試料を用意すればよい。測定に先立ち、試料に対しては、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。

[0021] 本実施形態のターゲットの平均KAM値は、1°以下であることが好ましく、0.5°以下、又は0.4°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、ターゲットのスパッタリング面の割れ、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。平均KAM値は、0°以上、又は0.1°以上であることが挙げられる。平均KAM値は、0°以上1°以下であることが好ましく、0°以上0.5°以下であることがより好ましく、0.1°以上0.4°以下であることが更に好ましい。

[0022] 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 $3\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。最大偏差が $3\mu\text{m}$ 以下であることで、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、 $1\mu\text{m}$ 未満、 $0.8\mu\text{m}$ 以下、 $0.6\mu\text{m}$ 以下、 $0.4\mu\text{m}$ 以下、 $0.2\mu\text{m}$ 以下、又は $0.1\mu\text{m}$ 以下であってもよい。

最大偏差は、 $0\mu\text{m}$ 以上、 $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $0.03\mu\text{m}$ 以上又は $0.05\mu\text{m}$ 以上であることが例示できる。最大偏差は、 $0\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 未満であることがより好ましく、 $0.03\mu\text{m}$ 以上 $0.2\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

[0023] ここで、深さ方向とは、ターゲットの厚み方向をいう。深さ方向における平均結晶粒径の最大偏差とは、ターゲットを深さ方向に3等分となる位置でスパッタリング面に平行に切断して3分割したそれぞれの分割体の、サンプリング部分B'のスパッタリング面側の面における平均結晶粒径間の最大偏差をいう。最大偏差は、例えばターゲットを切断したのち各分割体を表面研磨して、各分割体で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。

[0024] 本実施形態のターゲットの相対密度は、 99.6% 以上であり、 99.7% 以上、 99.8% 以上、 99.9% 以上、 99.95% 以上、又は、 99.99% 以上であることが好ましい。相対密度が 99.6% 未満であると、パーティクルが発生しやすくなる。相対密度を 99.6% より高くすることでターゲットの強度が向上し、ターゲットに対して高い放電電力を印加しやすくなる。これにより、ターゲットをスパッタリングすることによりスパッタリング膜を形成する場合の成膜速度が向上し、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。相対密度は 99.6% 以上 100% 以下であることが好ましく、 99.9% 以上 100% 以下であることがより好ましく、 99.99% 以上 100% 以下であることが更に好ましい。

[0025] ターゲットの相対密度は、次の方法で算出できる。すなわち、J I S R

1634に準じてターゲットの実測密度を測定し、実測密度を真密度で除し、相対密度を算出する。本実施形態において、モリブデンの真密度は 10.22 g/cm^3 とすればよい。

[0026] 本実施形態のターゲットのスパッタリング面の面積は特に制限されるものではないが、 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、例えば、 3000 cm^2 、 2000 cm^2 、又は 1500 cm^2 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。スパッタリング面の面積は 200 cm^2 以上 3000 cm^2 以下であることが好ましく、 350 cm^2 以上 3000 cm^2 以下であることがより好ましく、 800 cm^2 以上 2000 cm^2 以下であることが更に好ましい。

[0027] 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、99.9%以上であることが好ましく、99.99%以上であることがより好ましく、99.995%以上であることが更に好ましい。「ターゲットの純度が99.9%以上である」とは、本実施形態のターゲットに含まれるモリブデン金属の含有量が99.9質量%以上であること、すなわち、本実施形態のターゲットに含まれるモリブデン金属以外の金属元素（不純物金属元素）の含有量が0.1質量%以下であることを意味する。純度が99.9%以上であることで、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。なお、純度の表記について、「4N」とは純度99.99%以上であることを表し、「5N」とは純度99.999%以上であることを表し、「

4 N 8」とは純度 99.998%以上であることを表す。また、本明細書においてターゲットの純度については、粉末及び焼結体のいずれにおいても金属元素のみに基づいて算出され、含有酸素量は算入しないものとする。

- [0028] 本実施形態のターゲットの純度の測定は、グロー放電質量分析法（GDM S）によって行うことができる。例えば、ターゲットから 10～25 mm×10～25 mm×0.5～15 mm の試験片を切り出して、測定試料とする。該測定試料を SiC 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 F1593 に準じた方法で不純物（不純物金属元素）の含有量の測定を行い、この不純物の含有量及び以下の式に基づいて純度を算出すればよい。

$$\text{純度 (\%)} = 100 - \text{不純物の含有量}$$

＜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。

- [0029] 本実施形態のターゲットは、モリブデン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方法により、製造することができる。すなわち、本実施形態のターゲットの製造方法は、モリブデンインゴット中の結晶粒子を微細化する微細化工程を含み、前記微細化工程が、前記モリブデンインゴットを塑性加工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。

- [0030] また、本実施形態のターゲットの製造方法は、モリブデンの金属（以下、「原料」または「原料金属」ともいう。）を、焼結すること、又は、溶解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。

- [0031] （インゴット作製工程）

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

- [0032] 原料は、これを焼結すること又は溶解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。
- [0033] 原料金属の純度は99.99%以上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、0質量ppm超、更には1質量ppm以上であってもよい。原料の酸素含有量は0質量ppm超100質量ppm以下であることが好ましく、0質量ppm超30質量ppm以下であることがより好ましく、1質量ppm以上20質量ppm以下であることが更に好ましい。
- [0034] 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、1000℃以上1500℃以下であることが好ましく、より好ましくは1200℃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のが可能となる。得られる焼結体をインゴットとすればよい。
- [0035] 溶解法では、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。溶融の方法は、ターゲットの酸素含有量が100質量ppm以下となる方法であればよく、その溶融法は特に限定されないが、例えば、スカル溶解、アーク溶解及び電子ビーム溶解からな

る群から選ばれる1以上が挙げられる。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電子ビーム溶解が好ましい。

[0036] 塑性加工工程に供するインゴットの相対密度は、90%以上であることが好ましく、より好ましくは95%以上、である。インゴットの相対密度を90%以上とすることで、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。インゴットの相対密度は、90%以上100%以下であることが好ましく、95%以上100%以下であることがより好ましい。

[0037] インゴットの平均結晶粒径は10 μ m以上400 μ m以下であることが好ましい。平均結晶粒径が10 μ m以上であることで、得られるターゲットの密度が向上する。インゴットの平均結晶粒径が400 μ 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、また後述する塑性加工処理の回数が減少し、ターゲットの生産性が向上する。

[0038] (微細化工程)

微細化工程は、モリブデンインゴット中の結晶粒子を微細化する工程である。微細化工程は、モリブデンインゴットを塑性加工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。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10 μ m未満である本実施形態のターゲットが得られる。

[0039] 塑性加工工程では、インゴットを塑性加工して塑性加工体を作製する。得られた塑性加工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、塑性加工処理を行う前に、インゴットを塑性加工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研削が挙げられる。

[0040] 塑性加工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、例えば圧延ロールを使用することができる。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。

[0041] 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200℃以上1500℃以下として行うことが好ましく、より好ましくは500℃以上1200℃以下であり、さらに好ましくは700℃以上1000℃以下である。圧延温度を上記範囲内とすることで、圧延板（圧延体）全体に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。圧延温度が500℃以上であることで、割れの発生を抑制でき、1200℃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。

[0042] また、圧延パス毎のインゴットの圧下率は、圧延パス前の厚みに対し6%以上20%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20%以下であると、材料の割れを抑制できる。圧下率を6%以上20%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、配向偏りを制御した圧延が可能となる。

[0043] また、圧延ロールとインゴットの温度差は500℃以下であることが好ましく、より好ましくは300℃以下である。ロールの温度とインゴットの温度の差が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。

[0044] 塑性加工によって得られた塑性加工体をさらに熱処理工程に供することで、結晶粒子が微細化された熱処理体を得られる。

[0045] 熱処理工程における熱処理は、直前の塑性加工工程における塑性加工温度よりも高い温度で行われる。塑性加工温度以上の温度で熱処理を行うことで、塑性加工時に導入されたひずみが解放され、モリブデンの金属組織を再結

晶化することができる。

[0046] 熱処理温度は好ましくは500℃以上1300℃以下であり、好ましくは700℃以上1100℃以下である。これにより、金属組織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。真空または不活性ガス雰囲気炉にて1300℃以下で塑性加工体を加熱すると、表面酸化が抑制できかつ平均結晶粒径が大きくなりにくくなる傾向があり、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500℃以上であることで、塑性加工後の変形集合組織を再結晶させることが可能となり、均一な再結晶組織を得ることができる。上記の熱処理工程によって、熱処理体を得られる。

[0047] なお、微細化工程は、繰り返し行われてもよい。すなわち、上記の塑性加工工程後に塑性加工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、塑性加工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塑性加工温度はその前回の微細化工程におけるインゴット又は塑性加工体の塑性加工温度よりも低いことが好ましい。具体的には塑性加工温度は300℃以上800℃未満であることが好ましい。前回の微細化工程よりも低温で塑性加工することにより、直前の微細化工程でインゴット又は塑性加工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り、材料内部にひずみを均一に与えると共に結晶粒子を微細化して結晶粒子の粒径を小さくすることができる。

[0048] 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、また熱処理体の表面粗さが大きい。このため、熱処理体に対して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が、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表面から深さ0.5mm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行った場合は、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。

[0049] 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。

[0050] 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。

＜スパッタリング膜の製造方法＞

次に、本実施形態のスパッタリング膜の製造方法を説明する。

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。図3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。

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。

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。

[0051] 到達真空度：1×10⁻⁴Pa

プロセスガス：A r

ガス分圧：0. 5 P a

成膜温度：室温

基板：ガラス基板

放電出力：1 0 W / c m²

成膜時間：6 0 s e c

実施例

[0052] 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。

[0053] (実施例 1)

モリブデン粉末（純度 5 N（すなわち、純度 99. 999 % 以上）、酸素含有量 15 質量 p p m）210 k g を、350 m m × 350 m m × 350 m m の軟鉄製の缶に封入し、以下の条件で H I P 処理を行った。

[0054] H I P 処理雰囲気 : アルゴンガス雰囲気

H I P 処理温度 : 1250℃

H I P 処理圧力 : 150 M P a

H I P 処理時間 : 5 時間

得られた H I P 処理体を缶から取り出し、研削及び切削して形状を調製し、直径 180 m m × 厚み 50 m m の円板状のインゴットを得た。

[0055] 得られたインゴットを 800℃ に加熱した後、加熱したインゴットに対し、板厚方向への圧縮速度が 10 m m / 秒を超えないように該インゴットに対して塑性加工を行った。また加工中に材料温度が 500℃ 以下に低下した際は、800℃ の炉でインゴットに対して 10 分間の再加熱を実施し、寸法が直径 330 m m × 厚さ 15 m m となるまで（すなわち、総圧下率が 70 % になるまで）塑性加工を繰り返し、塑性加工体を得た。

[0056] 得られた塑性加工体（加工インゴット）を、水素雰囲気中、900℃ の熱処理温度で 3 時間（180 分）熱処理し、直径 330 m m × 厚さ 15 m m の円板状のモリブデン材料（以下「ターゲット」ともいう）を得、これを本実

施例のターゲットとした。

[0057] (実施例2)

モリブデン粉末（純度5N、酸素含有量15質量ppm）210kgを、
350mm×350mm×350mmの軟鉄製の缶に封入し、以下の条件で
HIP処理を行った。

[0058] HIP処理雰囲気 : アルゴンガス雰囲気

HIP処理温度 : 1250℃

HIP処理圧力 : 150MPa

HIP処理時間 : 5時間

得られたHIP処理体を缶から取り出し、研削及び切削して形状を調整し、
直径180mm×厚み50mmの円板状のインゴットを得た。

[0059] 得られたインゴットを1200℃に加熱した後、加熱したインゴットに対し、
板厚方向への圧縮速度（加圧速度）が10mm/秒を超えないように（
すなわち最大加圧速度が10mm/秒となるように）該インゴットに対して
塑性加工を行った。また加工中に材料温度が900℃以下に低下した際は、
1200℃の炉でインゴットに対して10分間の再加熱を実施し、寸法が直
径330mm×厚さ15mmとなるまで（すなわち、総圧下率が70%にな
るまで）塑性加工を繰り返し、塑性加工体を得た。

[0060] 得られた塑性加工体（加工インゴット）を、水素雰囲気中、1100℃の
熱処理温度で3時間（180分）熱処理し、直径330mm×厚さ15mm
の円板状のターゲットを得、これを本実施例のターゲットとした。

[0061] (比較例1)

モリブデン粉末（純度4N8、酸素含有量10質量ppm）210kgを
、350mm×350mm×350mmの軟鉄製の缶に封入し、以下の条件
でHIP処理を行った。

[0062] HIP処理雰囲気 : アルゴンガス雰囲気

HIP処理温度 : 1250℃

HIP処理圧力 : 150MPa

H I P 処理時間 : 5 時間

得られた H I P 処理体を缶から取り出し、研削及び切削して形状を調整し、直径 1 8 0 m m × 厚み 5 0 m m の円板状のインゴットを得た。

[0063] 得られたインゴットを 1 3 5 0 ° C に加熱した後、加熱したインゴットに対し、板厚方向への圧縮速度が 2 5 m m / 秒を超えないように該インゴットに対して塑性加工を行った。また加工中に材料温度が 1 1 0 0 ° C 以下に低下した際は、1 3 5 0 ° C の炉でインゴットに対して 1 0 分間の再加熱を実施し、寸法が直径 3 3 0 m m × 厚さ 1 5 m m となるまで（すなわち、総圧下率が 7 0 % になるまで）塑性加工を繰り返し、塑性加工体を得た。

[0064] 得られた塑性加工体（加工インゴット）を、水素雰囲気中、1 4 0 0 ° C の熱処理温度で 1 時間（6 0 分）熱処理し、直径 3 3 0 m m × 厚さ 1 5 m m の円板状のターゲットを得、これを本実施例のターゲットとした。

[0065] （比較例 2）

モリブデン粉末（純度 4 N 8、酸素含有量 1 0 質量 p p m）2 1 0 k g を、3 5 0 m m × 3 5 0 m m × 3 5 0 m m の軟鉄製の缶に封入し、以下の条件で H I P 処理を行った。

[0066] H I P 処理雰囲気 : アルゴンガス雰囲気

H I P 処理温度 : 1 2 5 0 ° C

H I P 処理圧力 : 1 5 0 M P a

H I P 処理時間 : 5 時間

得られた H I P 処理体を缶から取り出し、研削及び切削して形状を調整し、直径 1 8 0 m m × 厚み 5 0 m m の円板状のインゴットを得た。

[0067] 得られたインゴットを 1 3 5 0 ° C に加熱した後、加熱したインゴットに対し、板厚方向への圧縮速度が 2 5 m m / 秒を超えないように該インゴットに対して塑性加工を行った。また加工中に材料温度が 1 1 0 0 ° C 以下に低下した際は、1 3 5 0 ° C の炉でインゴットに対して 1 0 分間の再加熱を実施し、寸法が直径 3 3 0 m m × 厚さ 1 5 m m となるまで（すなわち、総圧下率が 7 0 % になるまで）塑性加工を繰り返し、塑性加工体を得た。

[0068] 得られた塑性加工体（加工インゴット）を、水素雰囲気中、 1500°C の熱処理温度で1時間（60分）熱処理し、直径 330 mm ×厚さ 15 mm の円板状のターゲットを得、これを本実施例のターゲットとした。

[0069] <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 に対して円の中心からの距離が $0.7R$ の位置から径方向内側に 5 mm の幅×ターゲット全厚み t （ mm ）の部分（サンプリング部分）をサンプリングし観察を行った。SEM－EBSDの測定前処理、測定条件及び使用プログラムを以下に示す。また図4及び図5に、実施例1及び比較例1のターゲットの断面におけるサンプリング部分BのSEM観察像を示す。

[0070] ・測定前処理

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することにより前処理を行った。

[0071] ・測定条件及び使用プログラム

（測定条件）

SEM－EBSDの測定条件及び使用プログラムを以下に示す。

[0072] 装置名：JSM－IT800（日本電子製）

ビーム条件：加速電圧 20 kV 、照射電流 $100\text{ }\mu\text{A}$

ワークディスタンス： 10 mm

ステップ幅： 20 nm （実施例1）、 200 nm （実施例2）、 $6\text{ }\mu\text{m}$ （比較例1）、

$12\text{ }\mu\text{m}$ （比較例2）

（使用プログラム）

測定プログラム：AZtec

解析プログラム：AZtec Crystal

（純度）

ターゲットの純度の測定は、グロー放電質量分析法（GDMS）によって行った。具体的には、ターゲットから10mm×10mm×5mmの試験片を切り出して、測定試料とした。該測定試料をSiC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った。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（不純物金属元素）の含有量（質量%）の測定を行った。そして、以下の式に基づいて純度を算出した。結果を表2に示す。

純度（%）＝100－不純物の含有量

[0073] （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：ON736、LECO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、4mm×4mm×5mmの角柱状の試料を測定対象として使用した。結果を表2に示す。

[0074] （平均結晶粒径）

平均結晶粒径の測定は、SEM－EBSD（SEM：日本電子製、EBSD：オックスフォード・インストルメンツ社製）を利用し、以下の測定条件及び使用プログラムでターゲットの組織の観察を行い、観察される全ての結晶粒子について、解析プログラム（Aztec Crystal）を使用して行った。具体的には、SEM像中でEBSDによる隣接する各測定点間の回転角、すなわち測定点間の方位差（°）を測定し、回転角が10°を超えたピクセル境界が連続し途切れることなく閉じたループを結晶粒界とみなし、ループ内の領域を1つの結晶粒子とした。結晶粒子を構成する領域の面積と等価な面積を有する円の直径をその結晶粒子の粒径として、測定されるすべての結晶粒子の相加平均を平均結晶粒径として算出した。結果を表2に示す。

[0075] （測定条件）

ビーム条件：加速電圧20kV、照射電流100μA

ワークディスタンス：10 mm

(使用プログラム)

測定プログラム：AZtec

解析プログラム：AZtec Crystal

(平均結晶粒径の最大偏差)

ターゲットを、深さ方向に3等分となる位置で、ファインカッターによりスパッタリング面に平行に切断し、3つの分割体を得た。得られた3つの分割体のそれぞれについて、表面研磨後、サンプリング部分B'のスパッタリング面側の面における平均結晶粒径を算出し、これらの最大値と最小値の差を最大偏差 (μm) として求めた。結果を表2に示す。

[0076] (相対密度の測定)

JIS R 1634 (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、モリブデンの真密度を 10.22 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。

[0077] (平均KAM値)

上記のサンプリング部分B内の全測定点において、KAM (Kernel Average Misorientation) 値を測定し、全測定点でのKAM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KAM値とした。結果を表2に示す。

[0078]

[表1]

	原料	製造工程(微細化工程)				
		塑性加工工程			熱処理工程	
	酸素含有量 (ppm)	インゴットの 加熱温度 (°C)	最大加圧 速度 (mm/sec)	総圧下率 (%)	熱処理温度 (°C)	時間 (分)
実施例1	15	800	10	70	900	180
実施例2	15	1200	10	70	1100	180
比較例1	10	1350	25	70	1400	60
比較例2	10	1350	25	70	1500	60

[0079] [表2]

	ターゲット物性					
	相対密度 (%)	純度 (%)	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)	平均 KAM値 (°)
実施例1	100	99.999	15	1.36	0.07	0.25
実施例2	100	99.999	15	3.93	1.24	0.34
比較例1	100	99.998	10	110	67.0	0.24
比較例2	100	99.998	10	700	393	0.20

[0080] 表1において、表1に示す製造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では、表2に示すとおり、いずれも相対密度が99.6%以上であり、平均結晶粒径が10 μm 未満であり、かつ、酸素含有量が100質量ppm以下を満たすことが確認された。一方、比較例のターゲットでは、表2に示すとおり、相対密度は高かったが平均結晶粒径が100 μm を超えていた。このように、各実施例のターゲットは、高い密度及び低い酸素含有量を有しながら、各比較例のターゲットに比べてより微細な結晶粒子を有することから、成膜時のパーティクルの発生がより低減されやすくな

と考えられる。

符号の説明

- [0081] 1…スパッタリングターゲット
 1 0…基板
 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
 1 0 0…スパッタリング膜付基板
 A…観察領域
 B…サンプリング部分

なお、本出願は、2022年09月02日出願の日本国特許出願（特願2022-140343）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] モリブデンを含み、平均結晶粒径が $10\mu\text{m}$ 未満である結晶粒子を含有し、相対密度が 99.6% 以上であり、なおかつ、酸素含有量が 100質量ppm 以下であるモリブデンスパッタリングターゲット。
- [請求項2] 純度が 99.9% 以上である請求項1に記載のモリブデン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平均結晶粒径の最大偏差が $3\mu\text{m}$ 以下である請求項1又は2に記載のモリブデンスパッタリングターゲット。
- [請求項4] 前記最大偏差が $1\mu\text{m}$ 未満である、請求項3に記載のモリブデンスパッタリングターゲット。
- [請求項5] 前記最大偏差が $0.2\mu\text{m}$ 以下である、請求項4に記載のモリブデンスパッタリングターゲット。
- [請求項6] 前記平均結晶粒径が $5\mu\text{m}$ 以下である、請求項1乃至5のいずれかに記載のモリブデンスパッタリングターゲット。
- [請求項7] 平均KAM値が 0.5° 以下である請求項1乃至6のいずれかに記載のモリブデンスパッタリングターゲット。
- [請求項8] スパッタリング面の面積が 200cm^2 以上である請求項1乃至7のいずれかに記載のモリブデンスパッタリングターゲット。
- [請求項9] 請求項1乃至8のいずれかに記載のモリブデン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のいずれかに記載のモリブデンスパッタリングターゲットを製造する方法であって、
 モリブデンインゴット中の結晶粒子を微細化する微細化工程を含み、
 前記微細化工程が、前記モリブデンインゴットを塑性加工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、モリブデンスパッタリングターゲットの製造方法

。