

(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
2020年10月1日(01.10.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/195121 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01)

県北茨城市華川町臼場 1 8 7 番地 4 J X 金属株式会社磯原工場内 Ibaraki (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/003024

(22) 国際出願日: 2020年1月28日(28.01.2020)

(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 2019-058996 2019年3月26日(26.03.2019) JP

(71) 出願人: J X 金属株式会社 (JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008164 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 Tokyo (JP).

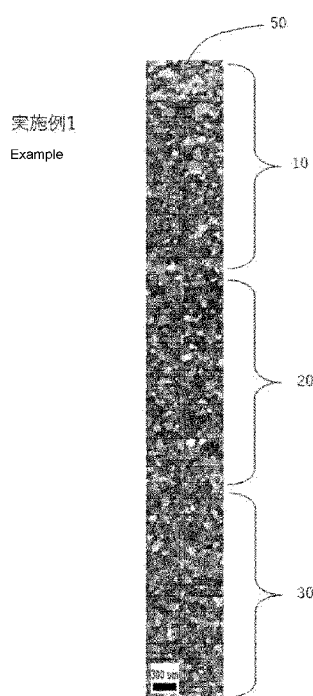
(72) 発明者: 山田 裕貴 (YAMADA, Yuki); 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場 1 8 7 番地 4 J X 金属株式会社磯原工場内 Ibaraki (JP). 永津 光太郎 (NAGATSU, Kotaro); 〒3191535 茨城

(74) 代理人: アクシス国際特許業務法人 (AXIS PATENT INTERNATIONAL); 〒1050004 東京都港区新橋二丁目6番2号 新橋アイマークビル 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: NIOBIUM SPUTTERING TARGET

(54) 発明の名称: ニオブスパッタリングターゲット



(57) Abstract: Provided is a niobium sputtering target having excellent film thickness uniformity throughout the target life. The present invention provides a niobium sputtering target in which a target cross section perpendicular to the sputtering surface of the plate-shaped target is divided into three equal parts including an upper part, a central part, and a lower part from the sputtering surface side in the direction of a line normal to the sputtering surface, at a position between the center and the outer periphery of the sputtering surface, and when the crystal orientation distribution of the upper part, the central part, and the lower part is measured using the EBSD method, and the [111] area ratio is determined in accordance with formula (1) for each of the upper part, central part, and lower part measurement regions, the rate of change indicated by formula (2) of the [111] area ratio of each of the upper part, the central part, and the lower part is 2.5 or less. (1): [111] Area ratio = Total area of crystal grains in which the [111] plane is oriented in the direction of the normal line in the measurement region/Area of entire measurement region. (2): Rate of change = [Maximum value - Minimum value]/Minimum value

(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, ST, 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).

添付公開書類：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約：ターゲットライフを通した膜厚均一性に優れたニオブスパッタリングターゲットを提供する。板状のターゲットのスパッタ面の中心と外周との中間の位置において、前記スパッタ面に対して垂直な前記ターゲットの断面を前記スパッタ面の法線方向に前記スパッタ面側から上部、中央部、及び下部に三等分して、その上部、中央部、及び下部の結晶方位分布をEBSD法を用いて測定し、前記上部、中央部、及び下部のそれぞれの測定領域について下記式(1)に従って{111}面積率を求めた場合に、当該上部、中央部、及び下部の{111}面積率の下記式(2)に示される変化率が2.5以下である、ニオブスパッタリングターゲット。{111}面積率=測定領域における{111}面が前記法線方向に配向している結晶粒の面積の合計/測定領域の全体の面積・・・式(1) 変化率=[最大値-最小値]/最小値・・・式(2)

明 細 書

発明の名称：ニオブスパッタリングターゲット

技術分野

[0001] 本発明は、ニオブスパッタリングターゲットに関する。

背景技術

[0002] エレクトロニクス分野、耐食性材料や装飾の分野、触媒分野、切削・研磨材や耐摩耗性材料の製作等、多くの分野に金属やセラミックス材料等の被膜を形成するスパッタリング法が使用されている。スパッタリング法自体は上記の分野で、よく知られた方法であるが、ディスプレイ装置の表面上に反射防止膜を形成する際にもスパッタリング法が用いられ、反射防止膜には Nb_2O_5 膜が使用されることもある。また、最近では量子コンピューターのインターコネクト用途としてもNbが注目され、ニオブスパッタリングターゲットの活用が期待される。このような最先端用途に応えるために、膜厚均一性に優れ、反応性スパッタの安定性にも問題のないニオブスパッタリングターゲットが要求されている。なお、ニオブスパッタリングターゲットに関しては、特許文献1が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2014-194072号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の一実施形態は、ターゲットライフを通した膜厚均一性（同一のニオブスパッタリングターゲットを使用してスパッタリング法で膜を複数回形成した場合におけるその複数の膜の間での膜厚の均一性）に優れたニオブスパッタリングターゲットを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0005] [1]

板状のターゲットのスパッタ面の中心と外周との中間の位置において、前記スパッタ面に対して垂直な前記ターゲットの断面を前記スパッタ面の法線方向に前記スパッタ面側から上部、中央部、及び下部に三等分して、その上部、中央部、及び下部の結晶方位分布をEBSD法を用いて測定し、前記上部、中央部、及び下部のそれぞれの測定領域について下記式（１）に従って{111}面積率を求めた場合に、当該上部、中央部、及び下部の{111}面積率の下記式（２）に示される変化率が2.5以下である、ニオブスパッタリングターゲット。

{111} 面積率＝測定領域における {111} 面が前記法線方向に配向している結晶粒の面積の合計／測定領域の全体の面積・・・式（１）

変化率＝〔最大値－最小値〕／最小値・・・式（２）

[2]

前記中央部の{111}面積率が、40%以下である、[1]に記載のニオブスパッタリングターゲット。

[3]

前記中央部の{111}面積率が、60%以上である、[1]に記載のニオブスパッタリングターゲット。

[4]

前記上部、中央部、及び下部の結晶方位分布をEBSD法を用いて測定し、前記上部、中央部、及び下部のそれぞれの測定領域について、下記式（３）に従って{100}面積率を求めた場合に、{100}面積率が、それぞれ30%以上である、[1]～[3]のいずれか一項に記載のニオブスパッタリングターゲット。

{100} 面積率＝測定領域における {100} 面が前記法線方向に配向している結晶粒の面積の合計／測定領域の全体の面積・・・式（３）

[5]

前記上部、中央部、及び下部の平均結晶粒径がそれぞれ30～100μmである、[1]～[4]のいずれか一項に記載のニオブスパッタリングター

ゲット。

[6]

前記上部、中央部、及び下部の平均結晶粒径について、下記式（４）に示される変化率が１．０以下である、[１]～[５]のいずれか一項に記載のニオブスパッタリングターゲット。

変化率＝〔最大値－最小値〕／最小値・・・式（４）

発明の効果

[0006] 本発明の一実施形態によれば、ターゲットライフを通した膜厚均一性に優れたニオブスパッタリングターゲットを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]本発明の一実施形態に係るニオブスパッタリングターゲットについて、EBSD測定を実施する断面領域を示す模式図である。

[図2]実施例１で得られたニオブスパッタリングターゲットのスパッタ面の中心と外周との中間の位置において、前記スパッタ面に対して垂直な前記ターゲットの断面をEBSD測定したときの結晶方位分布である。

[図3]実施例２で得られたニオブスパッタリングターゲットのスパッタ面の中心と外周との中間の位置において、前記スパッタ面に対して垂直な前記ターゲットの断面をEBSD測定したときの結晶方位分布である。

[図4]比較例１で得られたニオブスパッタリングターゲットのスパッタ面の中心と外周との中間の位置において、前記スパッタ面に対して垂直な前記ターゲットの断面をEBSD測定したときの結晶方位分布である。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明は各実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で構成要素を変形して具体化できる。また、各実施形態に開示されている複数の構成要素の適宜な組み合わせにより、種々の発明を形成できる。例えば、実施形態に示される全構成要素からいくつかの構成要素を削除してもよい。更に、異なる実施形態の構成要素を適宜組み合わせてもよい。

[0009] [１．ニオブスパッタリングターゲット]

(組成)

本発明に係るニオブスパッタリングターゲットの一実施形態においては、不可避不純物以外はニオブ金属から形成される。また、本発明に係るニオブスパッタリングターゲットの一実施形態においては、純度が99.95質量%以上であることが望ましい。ターゲット中の不純物は、ディスプレイ装置における反射膜の反射特性を劣化させるほか、量子コンピューターのインターコネクトの信頼性を低下させる要因になる。そのため、できるだけ高純度のものが好ましい。ここで、純度99.95質量%以上とは、グロー放電質量分析法(GDMS)にて分析し、Na、Al、Si、K、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Ta、Mo、Wの合計値が500質量ppm以下であることを意味する。

[0010] (ターゲットの形状)

本発明に係るニオブスパッタリングターゲットの形状としては、板状であれば特に制限されないが、例えば円板状や矩形平板状等の平板状が挙げられる。ニオブスパッタリングターゲットの板厚としては、限定的ではないが、例えば2～18mmとすることができ、典型的には3～10mmとすることができる。

[0011] ($\{111\}$ 面積率の変化率)

ニオブには、歪みを加えると $\{111\}$ 面が配向する性質がある。板状のニオブスパッタリングターゲットが圧延工程を経て製造される場合、ニオブスパッタリングターゲットには、一般に、厚さ方向の中央部に、結晶粒の $\{111\}$ 面がスパッタ面の法線方向に配向した領域(以下、「バンド」ともいう。)が現れる。

[0012] 本発明が限定されることを意図するものではないが、これは以下の理由によると考えられる。圧延工程では、厚さ方向に上下から圧力を加えるため、厚さ方向の中央部は上下から強く圧縮される。また、厚さ方向の上下部は圧延ロールとの摩擦により変形が妨げられる一方、厚さ方向の中央部は圧延ロールと接せず、圧延ロールとの摩擦の影響を受けないため、歪みが厚さ方向

の中央部に集中する。このため、ニオブスパッタリングターゲットは、厚さ方向の中央部に、バンドが現れる。

[0013] しかしながら、バンドが厚み方向の中央部に現れることは、スパッタリングターゲットの厚み方向の中央部において、結晶配向が変化することを意味する。この場合、同様の条件でスパッタしたとしても、スパッタリングターゲットの厚み方向の中央部ではスパッタ特性が異なり、スパッタ膜の膜厚が変化してしまう。その結果、ターゲットライフを通じてスパッタ膜の膜厚均一性が維持できなくなる。

[0014] そこで、ターゲットライフを通じた膜厚均一性を高めるためには、結晶粒の $\{111\}$ 面がスパッタ面の法線方向に配向した領域をターゲットの厚み方向全体に広げるか、厚み方向の中央部において、結晶粒の $\{111\}$ 面がスパッタ面の法線方向に配向しないようにすることが望ましい。より具体的には、スパッタリングターゲットをスパッタ面の法線方向に前記スパッタ面側から上部、中央部、及び下部に三等分し、各部分について $\{111\}$ 面がスパッタ面の法線方向に配向している結晶粒の面積率をEBSD法を用いて求めた場合の変化率＝ $[\text{最大値} - \text{最小値}] / \text{最小値}$ が小さいことが望ましい。

[0015] また、バンドは特に、スパッタ面の中心と外周との中間の位置において発達しやすい。つまり、スパッタ面の中心と外周との中間の位置においては、前記上部、中央部、及び下部の間における上記面積率の最大値と最小値の差分が大きくなる。ターゲットライフを通じてスパッタ膜の膜厚均一性を高めるためには、上記面積率の最大値と最小値の差分が大きくなりやすい当該中間の位置において、変化率を制御することが有利である。

[0016] 従って、本発明に係るニオブスパッタリングターゲットの一実施形態においては、板状のターゲットのスパッタ面の中心と外周との中間の位置において、前記スパッタ面に対して垂直なターゲットの断面を前記スパッタ面の法線方向に前記スパッタ面側から上部、中央部、及び下部に三等分して、その上部、中央部、及び下部の結晶方位分布をEBSD法を用いて測定し、前記

上部、中央部、及び下部のそれぞれの測定領域について下記式（１）に従って $\{111\}$ 面積率を求めた場合に、当該上部、中央部、及び下部の $\{111\}$ 面積率の下記式（２）に示される変化率が 2.5 以下である。

$\{111\}$ 面積率＝測定領域における $\{111\}$ 面が前記法線方向に配向している結晶粒の面積の合計／測定領域の全体の面積・・・式（１）

変化率＝〔最大値－最小値〕／最小値・・・式（２）

[0017] このように、前記上部、中央部、及び下部の $\{111\}$ 面積率が大きく変化しない、すなわちバンドの発生が制御されていることで、ターゲットライフを通した膜厚均一性を向上することが可能となる。上記式（２）に示される変化率は、2.3 以下であることが好ましく、2.1 以下であることがより好ましい。なお、上記式（２）に示される変化率に下限値は特に設定されず、0 とすることが最も好ましいが、典型的には 0.1 以上であり、より典型的には 1.0 以上である。

[0018] ($\{111\}$ 面積率)

本発明に係るニオブスパッタリングターゲットの一実施形態においては、前記中央部の $\{111\}$ 面積率が、40%以下である。スパッタ面の法線方向に対して $\{111\}$ 面が配向している場合、最密方向がスパッタ面の法線方向と一致するため、成膜速度が速くなる傾向にある。そこで、前記中央部の $\{111\}$ 面積率を小さくすることにより、成膜速度を遅くして膜厚を制御し易くすることができる。上述した式（２）に示される変化率が小さいニオブスパッタリングターゲットにおいては、前記中央部の $\{111\}$ 面積率が小さくなると、前記上部及び下部の $\{111\}$ 面積率も小さくなるので、スパッタリングターゲット全体として成膜速度を遅くすることができる。膜厚制御性の観点からは、前記中央部の $\{111\}$ 面積率は、40%以下であることが好ましく、35%以下であることがより好ましく、33%以下であることが更に好ましい。なお、前記中央部の $\{111\}$ 面積率は、下限値は特に設定されないが、典型的には 5%以上であり、より典型的には 10%以上である。

[0019] 本発明に係るニオブスパッタリングターゲットの一実施形態においては、前記中央部の {1 1 1} 面積率が、60%以上である。上述した理由により、前記中央部の {1 1 1} 面積率を大きくすることで、成膜速度を速くしてスパッタ時間を短縮することで、生産効率を向上させることができる。上述した式(2)に示される変化率が小さいニオブスパッタリングターゲットにおいては、前記中央部の {1 1 1} 面積率が大きくなると、前記上部及び下部の {1 1 1} 面積率も大きくなるので、スパッタリングターゲット全体として成膜速度を速くすることができる。

成膜の生産効率を高めるという観点からは、上記中間の {1 1 1} 面積率が、60%以上であることが好ましく、63%以上であることがより好ましく、66%以上であることがより好ましい。なお、上記 {1 1 1} 面積率の上限値は特にはないが、典型的には80%以下である。

[0020] ({1 0 0} 面積率)

本発明に係るニオブスパッタリングターゲットの一実施形態においては、前記上部、中央部、及び下部の結晶方位分布をEBSD法を用いて測定し、前記上部、中央部、及び下部のそれぞれの測定領域について、下記式(3)に従って {1 0 0} 面積率を求めた場合に、{1 0 0} 面積率が、それぞれ30%以上である。

{1 0 0} 面積率 = 測定領域における {1 0 0} 面が前記法線方向に配向している結晶粒の面積の合計 / 測定領域の全体の面積・・・式(3)

[0021] 体心立方構造を有するニオブは、原子の最密方向は<1 1 1>である。スパッタ面の法線方向に対して {1 0 0} 面が配向している場合、スパッタ面の法線方向に対する最密方向の角度が大きく(広角に)なるため、スパッタリング時にスパッタリングターゲットから放射状にニオブ原子が弾き出される。このため、スパッタリングで成膜した膜内で部分的に膜が厚くなる箇所が減少し、良好な膜厚の面内均一性を得られる。

[0022] 膜厚の面内均一性を高めるという観点からは、上記上部、中央部、及び下部の {1 0 0} 面積率は、それぞれ30%以上であることが好ましく、32

%以上であることが好ましい。なお、上記上部、中央部、及び下部の {100} 面積率の上限値は特にはないが、典型的にはそれぞれ60%以下である。

[0023] (EBSD法を用いた {111} 面積率及び {100} 面積率の測定方法)

EBSD法を用いた {111} 面積率及び {100} 面積率の求め方について、図1を参照しながら以下に説明する。まず、板状のニオブスパッタリングターゲット100について、スパッタ面50の中心Aを通り、スパッタ面50に対して垂直な断面40を切り出して、研磨紙(#2000相当(JIS R 6253:2006))で磨き、さらにポリプラ液を使用してバフ研磨して鏡面に仕上げ、その後、フッ酸、硝酸、塩酸の混合液で処理する。

[0024] 次に、EBSD装置(例示:JSM-7001FTTLS型 電界放出電子顕微鏡/結晶方位解析装置 OIM6.0-CCD/BS)を用いて、研磨した断面40におけるスパッタ面50の中心Aと外周Cとの中間Bの位置(幅W:1mm)の結晶方位分布を測定する。なお、外周Cの位置は“最外周から中心方向に15mmの位置”とする。例えば、半径が165mmのニオブスパッタリングターゲットの場合、中心Aは最外周から中心方向に165mmのところであり、外周Cは最外周から中心方向に15mmのところであり、中間Bは最外周から中心方向に90mmのところにある。中間Bを中心にして外周方向に0.5mm、中心方向に0.5mmの合計1mm幅を測定領域とする。また、中心A又は外周Cを測定する場合、中心Aを中心にして向かい合う外周方向にそれぞれ0.5mmの合計1mm幅を測定領域とし、外周Cを中心にして外周方向に0.5mm、中心方向に0.5mmの合計1mm幅を測定領域とすればよい。EBSD装置の測定条件の一例として、加速電圧15kV、照射電流3.6nA、倍率20倍、傾斜70°に設定することができる。結晶方位分布は、ニオブスパッタリングターゲット100の厚さTを、スパッタ面50の法線方向にスパッタ面50側から上部10、中央部20、及び下部30に三等分して、上部10、中央部20、及び下部30のそれぞれの測定領域について、上述した式(1)及び式(3)に従っ

て $\{111\}$ 面積率及び $\{100\}$ 面積率を求める。

本明細書においては、 $\{111\}$ 面がスパッタ面の法線方向に配向している結晶粒には、 $\{111\}$ 面のスパッタ面の法線方向に対する方位ずれが 15° 以内の結晶粒を含む。また、 $\{100\}$ 面がスパッタ面の法線方向に配向している結晶粒には、 $\{100\}$ 面のスパッタ面の法線方向に対する方位ずれが 15° 以内の結晶粒を含む。

なお、ここでは、ニオブスパッタリングターゲット 100 の形状が円板状を例示したが、ニオブスパッタリングターゲットの形状が矩形平板状等の平板状である場合には、円板状と同様にスパッタ面の中心と外周との中間の位置において、そのスパッタ面に対して垂直なターゲットの断面を EBSD 測定すればよい。

[0025] (平均結晶粒径)

本発明に係るニオブスパッタリングターゲットの一実施形態においては、スパッタ面の中心と外周との中間の位置における、前記上部、中央部、及び下部の平均結晶粒径がそれぞれ $30 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましい。スパッタリングターゲット内の結晶粒の粒径は、ターゲットの強度等の機械的特性、組織の均一性、成膜速度に影響を及ぼし、更には異常放電とパーティクル発生 の程度にも影響を及ぼすため、適切に制御することが有効である。本実施形態によれば、ターゲットの厚み方向全体にわたって粒径が上記範囲内であることで、スパッタリングのエロージョンによって表面に逐一現れる結晶粒径の変動がスパッタリングの進行に伴っても小さく、ターゲットライフを通して安定したスパッタリング特性を達成できる。

[0026] 前記上部、中央部、及び下部の平均結晶粒径は、それぞれ $100 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $80 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $70 \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。また、前記上部、中央部、及び下部の平均結晶粒径は、それぞれ $30 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $40 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $50 \mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましい。

[0027] (平均結晶粒径の評価法)

前記上部、中央部、及び下部の平均結晶粒径については、 $\{111\}$ 面積率及び $\{100\}$ 面積率を測定するときと同様に、EBSD法で測定可能である。具体的には、EBSD法によって前記上部、中央部、及び下部のそれぞれの測定領域の面積中に含まれる結晶粒の数を算出し、測定領域内に存在する1粒当たりの平均面積を求め、その円相当径を平均結晶粒径とする。

[0028] (平均結晶粒径の変化率)

また、本発明に係るニオブスパッタリングターゲットの一実施形態においては、前記上部、中央部、及び下部の平均結晶粒径について、下記式(4)に示される変化率が1.0以下であることが好ましい。

$$\text{変化率} = [\text{最大値} - \text{最小値}] / \text{最小値} \cdots \text{式(4)}$$

前記上部、中央部、及び下部の平均結晶粒径が、上記変化率の範囲内であることは、上部、中央部、及び下部の平均結晶粒径が大きく変化しないことを意味するので、ターゲットライフを通した膜厚均一性を向上することに寄与する。

上記式(4)に示される変化率は、1.0以下であることが好ましく、0.5以下であることがより好ましく、0.2以下であることが更に好ましい。なお、上記式(4)で示される変化率に下限値は特に設定されず、0であることが最も好ましいが、典型的には0.01以上である。

[0029] [2. ニオブスパッタリングターゲットの製造方法]

(第一製造方法)

最初に、結晶粒の $\{111\}$ 面がスパッタ面の法線方向に配向するのを抑制することで $\{111\}$ 面積の変化率が小さく制御されたニオブスパッタリングターゲットを製造する方法を説明する。まず、ニオブを溶解し、これを鑄造してインゴットを作製した後、このインゴットを鍛造する。その後、インゴットを締め鍛造してビレットとし、これを適当なサイズに切断した後、熱処理を行う。その後、鍛造と熱処理を2度繰り返す。また、熱処理の温度は特に限定されないが、鍛造組織の調整の観点から、700℃以上が好ましく、720℃以上がより好ましく、750℃以上が更に好ましい。ただし、

上記熱処理の温度は、結晶粒の過度な成長を防止する観点から、 900°C 以下が好ましく、 850°C 以下がより好ましく、 800°C 以下が更に好ましい。なお、鍛造回数は、鍛造組織の調整のために適宜選択することができる。

[0030] すべての鍛造工程の終了後、ビレットをさらに2つに切断することで、鍛造体内部に形成された集合組織を切断面に露出させ、集合組織による影響を次工程である圧延工程に引き継ぎにくくすることができる。ビレットを2分割することは、特に厚み方向の中央部において、結晶粒の $\{111\}$ 面がスパッタ面の法線方向に配向するのを抑制するのに有用である。

[0031] 次に、圧延工程では、鍛造体に対して予め定めた所定の圧下率で圧延を繰り返し、所定の板厚みの圧延板を得る。この時、強圧延によって結晶粒の $\{111\}$ 面がスパッタ面の法線方向に配向するのを抑制する観点からは、1パスごとの圧下率が18%以下であることが好ましく、15%以下であることがより好ましく、12%以下であることが更に好ましい。なお、1パスごとの圧下率は、生産効率上の観点から、典型的に2%以上であり、より典型的に4%以上である。このとき、圧延パス回数は、例えば11回以上行う。上記圧延パス回数は、 $\{100\}$ 面が前記法線方向に配向している結晶粒の割合を相対的に増やすという観点から、11回以上であることが好ましく、15回以上であることがより好ましく、18回以上であることが更に好ましい。また、上記圧延パス回数は、生産効率上の観点から、40回以下であることが好ましく、30回以下であることがより好ましく、25回以下であることが更に好ましい。

[0032] また、圧延工程においては、結晶粒の $\{111\}$ 面がスパッタ面の法線方向に配向するのを抑制するという観点からは、鍛造体を圧延する圧延方向を、1パスごとに、圧延面に平行に $75\sim 105^{\circ}$ 回転することが好ましく、 $85\sim 95^{\circ}$ 回転することがより好ましい。1パスごとに圧延方向を所定の角度回転させることで、バンドの発生を抑制することができる。

[0033] 更に、上記圧延パス回数後に、圧延板の形状を整えるために圧延方向を適宜変えながら数回圧延してもよい。その際、トータルの圧延率は、均一で微

細な結晶粒を得るという観点から、75%以上となるように調整することが好ましく、80%以上となるように調整することがより好ましい。

[0034] また、圧延中に熱処理を行っても良いが、むしろ圧延中に熱処理を行わずに、最終圧延後に熱処理（好ましくは4時間以上）することが推奨される。ここで、熱処理の温度は特に限定されないが、再結晶組織を得るという観点から、700℃以上が好ましく、750℃以上がより好ましく、800℃以上が更に好ましい。ただし、上記熱処理の温度は、結晶粒の過度な成長を防止する観点から、900℃以下が好ましく、870℃以下がより好ましく、850℃以下が更に好ましい。

[0035] その後、これを所望の形状に機械加工してターゲットとする。圧延加工や熱処理により形成される集合組織は、EBSD法により、どの面が優先的に配向しているか把握し、その結果を圧延加工や熱処理の条件にフィードバックすることにより、所望の組織配向を得ることができる。

[0036] （第二製造方法）

次に、結晶粒の{111}面がスパッタ面の法線方向に配向した領域をターゲットの厚み方向全体に広げることで{111}面積の変化率が小さく制御されたニオブスパッタリングターゲットを製造する方法について説明する。まず、鍛造工程の終了までは第一製造方法と同様に実施する。ただし、すべての鍛造工程の終了後、ビレットを分割しないことが好ましい。ビレットを分割しないことで、結晶粒の{111}面がスパッタ面の法線方向に配向しやすくなるからである。次に、圧延工程では、鍛造体を圧延する圧延方向を一定にするという以外は、第一製造方法で説明したパス回数と圧下率の範囲内で圧延を繰り返せばよい。当該圧延工程により、結晶粒の{111}面がスパッタ面の法線方向に配向した領域をターゲットの厚み方向全体に広げることができる。圧延後の工程は、第一製造方法と同様である。但し、第二製造方法においては、圧延工程における1パスごとの圧下率及びトータル圧下率は第一製造方法よりも高くすることで、更に結晶粒の{111}面がスパッタ面の法線方向に配向した領域をターゲットの厚み方向全体に広げるこ

とも可能である。

実施例

[0037] 本発明を実施例、比較例に基づいて具体的に説明する。なお、本実施例は発明の一例を示すためのものであり、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想に含まれる他の態様及び変形を含むものである。

[0038] (実施例 1)

純度 99.95 質量%のニオブ原料を電子ビーム溶解し、鑄造して長さ 600 mm×直径 245 mmφのインゴットとした。次に、このインゴットを冷間で締め鍛造し、直径 150 mmφとした後に必要長さで切断し、ビレットを得た。次に、1000℃の温度で熱処理し、再び冷間で一次鍛造し、800℃で一次熱処理し、次いで冷間で円柱状に二次鍛造を行い、鍛造ビレットを 2 分割し、再度 800℃で二次熱処理した。

[0039] 次に、鍛造ビレットを冷間圧延した。圧延工程は、圧延方向を 1 パス（圧下率：11%）ごとに圧延面に平行に 90° 回転させながら合計 20 回繰り返した。トータルの圧下率は、89%であった。圧延後、これを 800℃で熱処理した。次に、得られた厚さ 8 mm×直径 400 mmφのターゲット素材に対して仕上げ機械加工を行って、厚さ 6.35 mm×直径 322 mmφのニオブスパッタリングターゲットを作製した。

[0040] [EBSD測定]

(結晶方位分布)

得られたニオブスパッタリングターゲットについて、EBSD装置（例示：JSM-7001FTTL型 電界放出電子顕微鏡／結晶方位解析装置 OIM6.0-CCD/BS）を用いて、先述した手順でEBSD測定を行い、スパッタ面の中心と外周との中間の位置における、前記上部、中央部、及び下部の結晶方位分布を得た（図2）。EBSD装置の測定条件は、加速電圧 15 kV、照射電流 3.6 nA、倍率 20 倍、傾斜 70° に設定した。

[0041] 得られた結晶方位分布に基づき、前記上部、中央部、及び下部のそれぞれの測定領域について、 $\{111\}$ 面積率を求め、その変化率＝〔最大値－最小値〕／最小値を算出した。同様に、スパッタ面の中心と外周との中間の位置における前記上部、中央部、及び下部のそれぞれの測定領域について、 $\{100\}$ 面積率を求め、その変化率＝〔最大値－最小値〕／最小値を算出した。結果については、表 1 に示す。

[0042] また、得られたニオブスパッタリングターゲットについて、スパッタ面の中心及び外周についても、同様に EBSD 測定を行い、上部、中央部、及び下部の結晶方位分布を得た。得られた結晶方位分布に基づき、前記上部、中央部、及び下部のそれぞれの測定領域について、 $\{111\}$ 面積率を求め、その変化率＝〔最大値－最小値〕／最小値を算出した。

[0043] (平均結晶粒径)

上記 EBSD 測定により、スパッタ面の中心と外周との中間の位置における前記上部、中央部、及び下部のそれぞれの測定領域における平均結晶粒径を求め、その変化率＝〔最大値－最小値〕／最小値を算出した。結果については、表 1 に示す。

[0044] (実施例 2)

一次熱処理までを実施例 1 と同様の方法を用いて角状に鍛造し、その後分割を行わず、最終熱処理 800℃で角状鍛造ビレットを作製した。次に、鍛造ビレットを冷間圧延した。圧延工程は、圧延方向を変えことなく一方向に 19 パス（1 パスの圧下率：11%）だけ圧延を繰り返した。トータルの圧下率は、89%であった。圧延後、800℃で熱処理した。次に、得られた厚さ 9 mm×幅 220 mm×長さ 480 mm の角状ターゲット素材に対して仕上げ機械加工を行って、厚さ 7 mm×直径 180 mm ϕ のニオブスパッタリングターゲットを作製した。

[0045] 得られたニオブスパッタリングターゲットについて、実施例 1 と同様の方法を用いて、EBSD 測定を行ない、スパッタ面の中心と外周との中間の位置における、前記上部、中央部、及び下部の結晶方位分布を得た（図 3）。

そして、実施例 1 と同様の評価を行った。更に、スパッタ面の中心と外周においても、実施例 1 と同様に E B S D 測定を行い、上部、中央部、及び下部の結晶方位分布を得た。結果については、表 1 に示す。

[0046] (比較例 1)

一次熱処理までを実施例 1 と同様の方法を用いて角状に鍛造し、その後分割を行わず、最終熱処理 800℃でビレットを作製した。次に、鍛造ビレットを冷間圧延した。圧延工程は、圧延方向を 1 パス（圧下率：11%）ごとに圧延面に平行に 90° 回転させながら、計 22 回繰り返した。トータルの圧下率は、89%であった。圧延後、800℃で熱処理した。次に、得られた厚さ 9 mm、400 mm 角の角状ターゲット素材に対して仕上げ機械加工を行って、厚さ 7 mm×直径 180 mm φ のニオブスパッタリングターゲットを作製した。

[0047] 得られたニオブスパッタリングターゲットについて、実施例 1 と同様の方法を用いて、E B S D 測定を行ない、スパッタ面の中心と外周との中間の位置における、前記上部、中央部、及び下部の結晶方位分布を得た（図 4）。そして、実施例 1 と同様の評価を行った。更に、スパッタ面の中心と外周においても、実施例 1 と同様に E B S D 測定を行い、上部、中央部、及び下部の結晶方位分布を得た。結果については、表 1 に示す。

[0048] (比較例 2)

一次熱処理までを実施例 1 と同様の方法を用いて円柱状に鍛造し、その後分割を行わず、最終熱処理 800℃でビレットを作製した。次に、鍛造ビレットを冷間圧延した。圧延工程は、圧延方向を 1 パス（圧下率：11%）ごとに 90° 回転させながら、計 20 回繰り返した。トータルの圧下率は、86%であった。圧延後、800℃で熱処理した。次に、得られた厚さ 8 mm×直径 370 mm φ のターゲット素材に対して仕上げ機械加工を行って、厚さ 6.35 mm×直径 322 mm φ のニオブスパッタリングターゲットを作製した。

[0049] 得られたニオブスパッタリングターゲットについて、実施例 1 と同様の方

法を用いて、E B S D測定を行ない、スパッタ面の中心と外周との中間の位置における、前記上部、中央部、及び下部の結晶方位分布を得た。そして、実施例 1 と同様の評価を行った。更に、スパッタ面の中心と外周においても、実施例 1 と同様に E B S D測定を行い、上部、中央部、及び下部の結晶方位分布を得た。結果については、表 1 に示す。

[0050]

[表1]

		{111}面積率(%)			中間の位置における {100}面積率(%)	中間の位置における 平均結晶粒径(μm)
		中心	中間	外周		
実施例 1	上部	10.3	16.4	13.5	44.6	56.7
	中央部	19.1	32.3	21.5	32	61.5
	下部	5.8	10.5	14.1	53.6	57
	変化率	2.29	2.08	0.59	0.68	0.08
	最大値－最小値	13.3	21.8	8	21.6	4.8
実施例 2	上部	30.4	42.1	58	14.9	47.4
	中央部	57.1	66.1	64.9	4.6	47.9
	下部	21.7	26.2	46.7	17.8	48
	変化率	1.63	1.52	0.39	2.87	0.01
	最大値－最小値	35.4	39.9	18.2	13.2	0.6
比較例 1	上部	12.9	10.6	11.2	53.9	—
	中央部	56	73.3	66.3	0.9	—
	下部	11.9	9.3	6.9	53.9	—
	変化率	3.71	6.88	8.61	58.9	—
	最大値－最小値	44.1	64	59.4	53	—
比較例 2	上部	15.9	12.7	25	56	—
	中央部	25.4	49.1	35.2	22.6	—
	下部	9.5	10.1	21.8	60.7	—
	変化率	1.67	3.86	0.61	1.69	—
	最大値－最小値	15.9	39	13.4	38.1	—

産業上の利用可能性

[0051] 本実施形態に係るニオブスパッタリングターゲットは、その組織配向を所定の状態とすることにより、ターゲットライフを通した膜厚均一性に優れた

薄膜を形成することができる。したがって、ディスプレイ装置における反射防止膜の薄膜形成に使用するニオブスパッタリングターゲットとして有用である。

符号の説明

- [0052] 1 0 上部
2 0 中央部
3 0 下部
4 0 断面
5 0 スパッタ面
1 0 0 ニオブスパッタリングターゲット
A 中心
B 中間
C 外周
T 厚さ
W 幅

請求の範囲

【請求項1】 板状のターゲットのスパッタ面の中心と外周との中間の位置において、前記スパッタ面に対して垂直な前記ターゲットの断面を前記スパッタ面の法線方向に前記スパッタ面側から上部、中央部、及び下部に三等分して、その上部、中央部、及び下部の結晶方位分布をEBSD法を用いて測定し、前記上部、中央部、及び下部のそれぞれの測定領域について下記式（1）に従って $\{111\}$ 面積率を求めた場合に、当該上部、中央部、及び下部の $\{111\}$ 面積率の下記式（2）に示される変化率が2.5以下である、ニオブスパッタリングターゲット。

$\{111\}$ 面積率＝測定領域における $\{111\}$ 面が前記法線方向に配向している結晶粒の面積の合計／測定領域の全体の面積・・・式（1）

変化率＝〔最大値－最小値〕／最小値・・・式（2）

【請求項2】 前記中央部の $\{111\}$ 面積率が、40%以下である、請求項1に記載のニオブスパッタリングターゲット。

【請求項3】 前記中央部の $\{111\}$ 面積率が、60%以上である、請求項1に記載のニオブスパッタリングターゲット。

【請求項4】 前記上部、中央部、及び下部の結晶方位分布をEBSD法を用いて測定し、前記上部、中央部、及び下部のそれぞれの測定領域について、下記式（3）に従って $\{100\}$ 面積率を求めた場合に、 $\{100\}$ 面積率が、それぞれ30%以上である、請求項1～3のいずれか一項に記載のニオブスパッタリングターゲット。

$\{100\}$ 面積率＝測定領域における $\{100\}$ 面が前記法線方向に配向している結晶粒の面積の合計／測定領域の全体の面積・・・式（3）

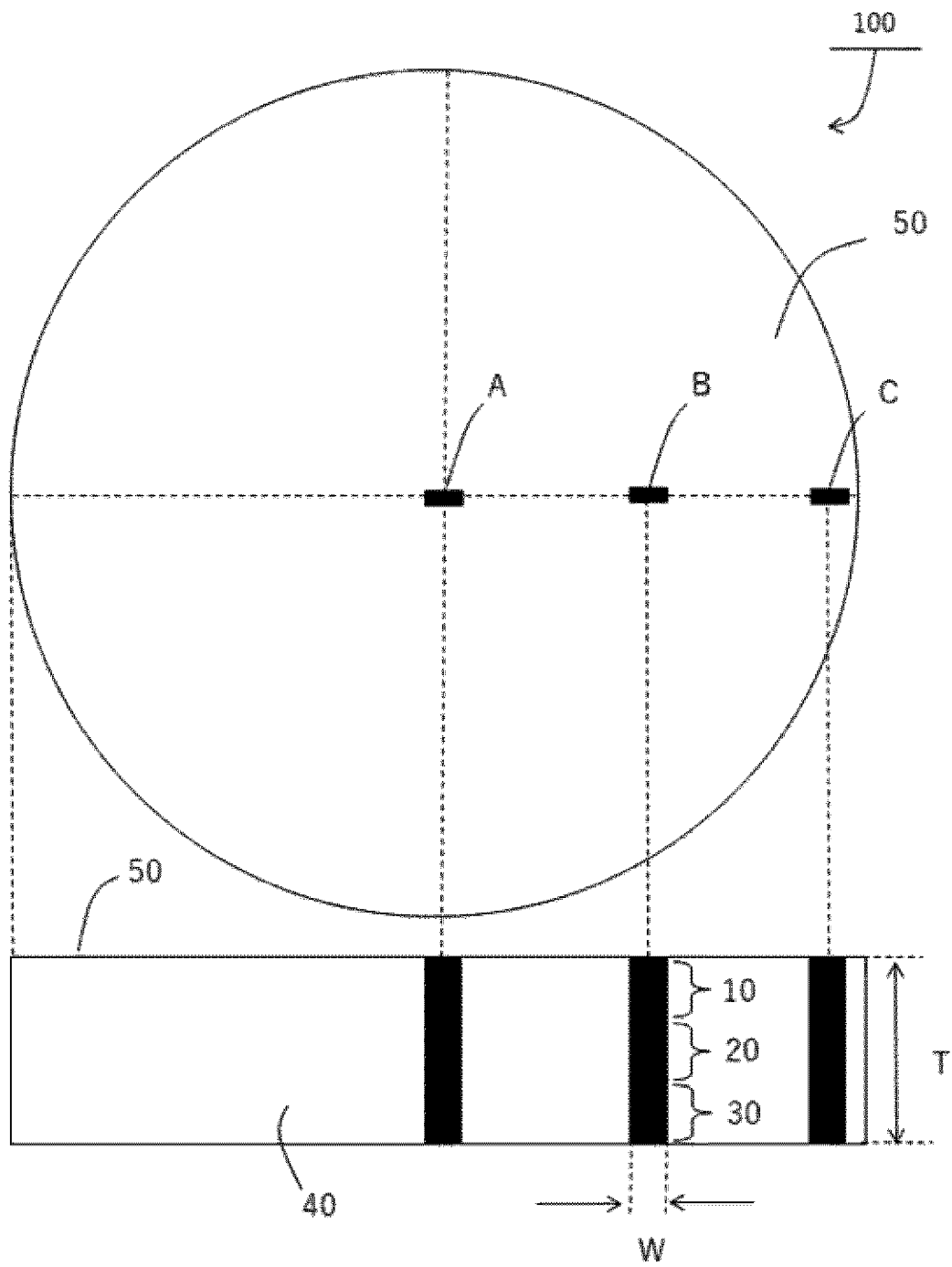
【請求項5】 前記上部、中央部、及び下部の平均結晶粒径がそれぞれ30～100 μm である、請求項1～4のいずれか一項に記載のニオブスパッタ

リングターゲット。

[請求項6] 前記上部、中央部、及び下部の平均結晶粒径について、下記式（４）に示される変化率が１．０以下である、請求項１～５のいずれか一項に記載のニオブスパッタリングターゲット。

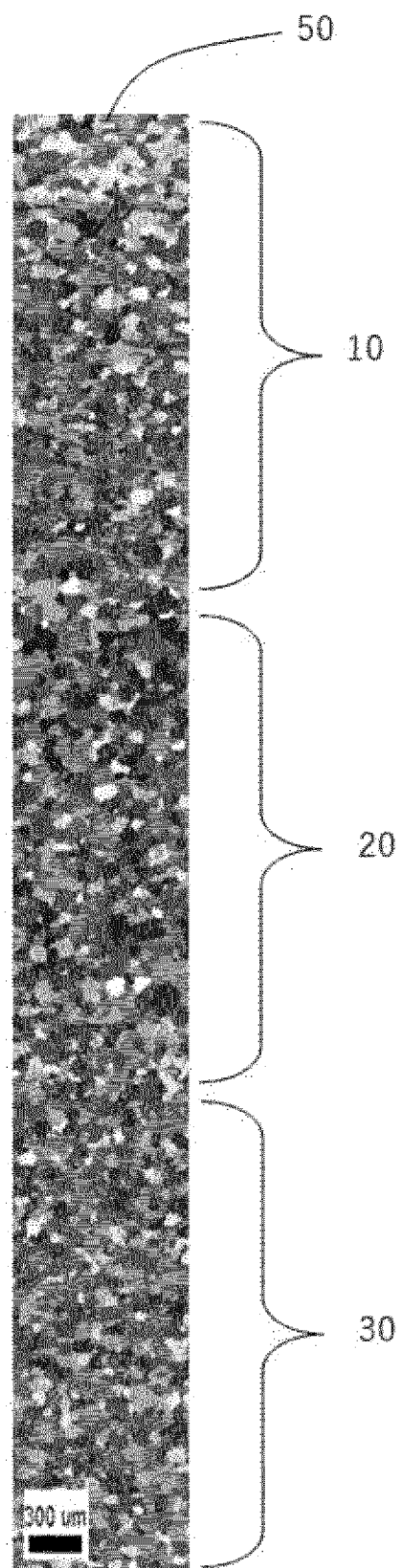
変化率＝〔最大値－最小値〕／最小値・・・式（４）

[図1]



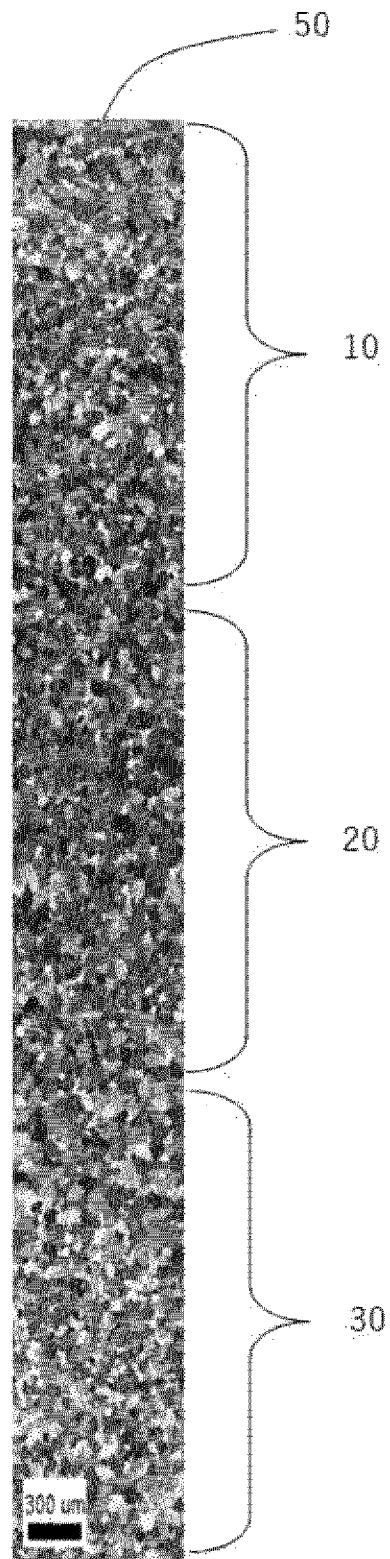
[図2]

実施例1

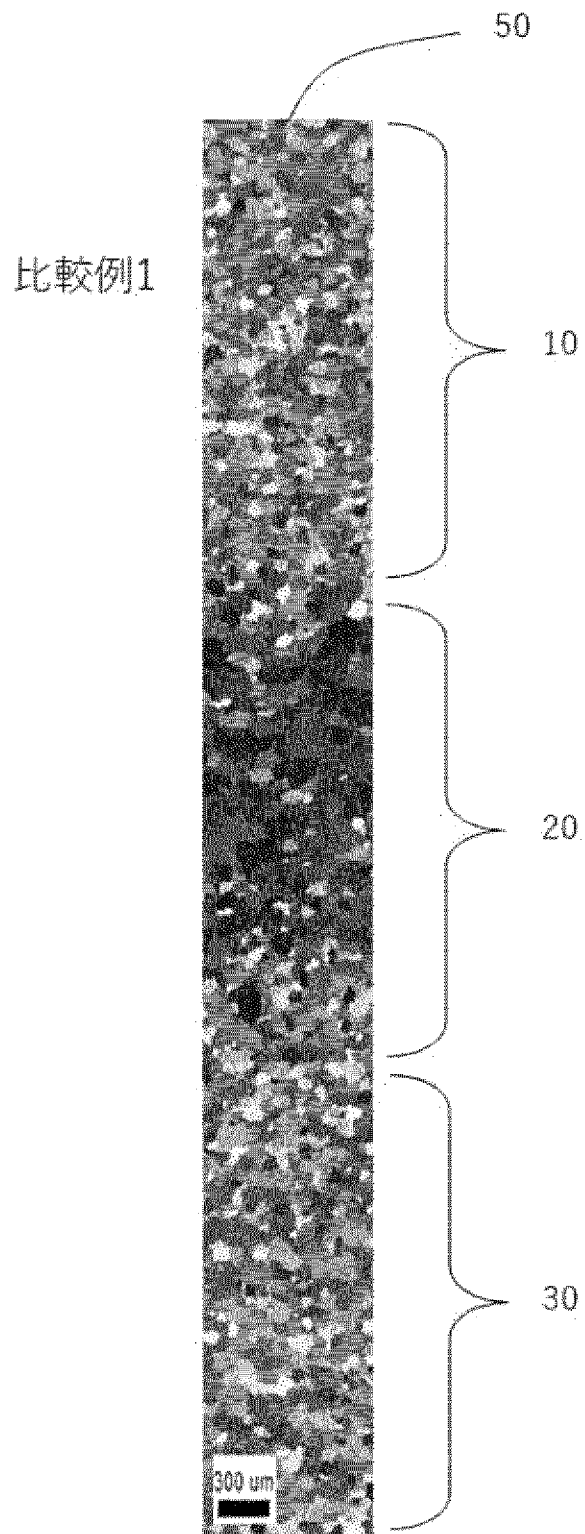


[図3]

実施例2



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/003024

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C23C14/34 (2006.01) i

FI: C23C14/34A

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)

Int.Cl. C23C14/34

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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.
A	JP 2004-511651 A (CABOT CORPORATION) 15.04.2004 (2004-04-15), entire text, all drawings	1-6
A	JP 2018-519413 A (TOSOH SMD, INC.) 19.07.2018 (2018-07-19), entire text, all drawings	1-6

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 13.03.2020	Date of mailing of the international search report 31.03.2020
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/003024

JP 2004-511651 A	15.04.2004	US 6863750 B2 entire text, all drawings US 2005/0263217 A1 WO 2001/096620 A2 AU 9621301 A TW 587101 B CN 1449452 A KR 10-2003-0001543 A AT 412782 T EP 1287172 A2
JP 2018-519413 A	19.07.2018	US 2018/0080120 A1 entire text, all drawings WO 2016/164269 A1 TW 201704492 A CN 107466328 A KR 10-2017-0134365 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23C 14/34(2006.01)i FI: C23C14/34 A														
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）） C23C14/34														
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020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												
A	JP 2004-511651 A（キャボット コーポレイション）15.04.2004（2004 - 04 - 15） 全文，全図	1-6												
A	JP 2018-519413 A（トーソー エスエムディー，インク．）19.07.2018（2018 - 07 - 19） 全文，全図	1-6												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 13.03.2020	国際調査報告の発送日 31.03.2020													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 宮崎 園子 4G 9277 電話番号 03-3581-1101 内線 3416													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/003024

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2004-511651	A	15.04.2004	US	6863750	B2	
				全文, 全図			
				US	2005/0263217	A1	
				WO	2001/096620	A2	
				AU	9621301	A	
				TW	587101	B	
				CN	1449452	A	
				KR	10-2003-0001543	A	
				AT	412782	T	
				EP	1287172	A2	
JP	2018-519413	A	19.07.2018	US	2018/0080120	A1	
				全文, 全図			
				WO	2016/164269	A1	
				TW	201704492	A	
				CN	107466328	A	
				KR	10-2017-0134365	A	