(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
2011 年 9 月 15 日(15.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/111373 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/001345

(22) 国際出願日: 2011 年 3 月 8 日(08.03.2011)

(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 2010-055100 2010 年 3 月 11 日(11.03.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 東芝 **(KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA)** [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目１番１号 Tokyo (JP). 東芝マテリアル株式会社 **(TOSHIBA MATERIALS CO., LTD.)** [JP/JP]; 〒2358522 神奈川県横浜市磯子区新杉田町８番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中島 信昭 **(NAKASHIMA, Nobuaki)** [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目１番１号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP). 佐野 孝 **(SANO, Takashi)** [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目１番１号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人サクラ国際特許事務所 **(SAKURA PATENT OFFICE, p.c.)**; 〒1010046 東京都千代田区神田多町二丁目１番地 神田東山ビル 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

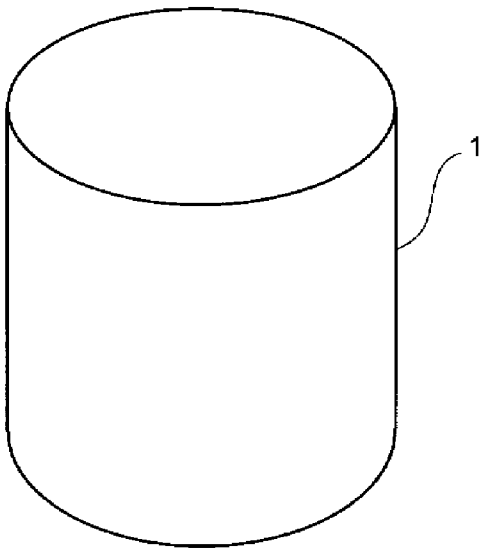
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) **Title**: SPUTTERING TARGET, METHOD FOR PRODUCING SAME AND METHOD FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称 : スパッタリングターゲットとその製造方法、および半導体素子の製造方法

[図1]



(57) **Abstract**: According to one embodiment, two or more sets of kneading and forging are carried out, where one set is a cold forging process for a cylindrically shaped titanium material in a direction parallel to the thickness and a direction perpendicular to the thickness of that material. After heating to a temperature of 700°C to recrystallize the titanium material, two or more sets of kneading and forging are carried out, where one set is a cold forging process for the cylindrically shaped titanium material in a direction parallel to the thickness and a direction perpendicular to the thickness of that material. Furthermore, after cold rolling of the titanium material, the titanium material is heat treated by heating to a temperature of 300°C or higher.

(57) 要約: １つの実施形態によれば、円柱形状のチタン材に厚さ方向に平行な方向と垂直な方向の冷間鍛造加工を１セットとするこねくり鍛造が２セット以上施される。チタン材を再結晶化のために７００℃以上の温度に加熱した後、厚さ方向に平行な方向と垂直な方向の冷間鍛造加工を１セットとするこねくり鍛造が２セット以上施される。さらに、チタン材を冷間圧延した後、３００℃以上の温度に加熱して熱処理する。

WO 2011/111373 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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とその製造方法、および半導体素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明の実施形態は、スパッタリングターゲットとその製造方法、および半導体素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体素子の高集積化に伴って、ＡｌやＣｕ等からなる金属配線の幅は狭くなっている。このため、エレクトロマイグレーション（ＥＭ）耐性の向上が要求されている。ＥＭ耐性を向上させるためには、配線用の金属膜をスパッタリングにより成膜する際に、金属結晶の最稠密面を柱状に成長させることが望ましい。そのためには、金属配線の下地として形成されるＴｉＮやＴａＮからなるバリア膜も、同様に最稠密面が柱状に成長するように、スパッタリングにより成膜することが望ましい。

[0003] Ａｌ配線に対するバリア膜としては、ＴｉＮ（窒化チタン）膜が好適である。ＴｉＮ膜は、例えば高純度Ｔｉからなるスパッタリングターゲットを、窒素雰囲気中でスパッタすることにより得ている。バリア膜の最稠密面が柱状になるようにスパッタ成膜するためには、スパッタリングターゲットを構成する金属の結晶粒径を微細化したり、また結晶配向をランダム化することが求められる。さらに、スパッタ膜の均一性を向上させるためには、例えば鋳造組織の残存（ゴーストグレイン）を解消することが求められる。

[0004] 従来のチタンターゲットにおいては、不純物量や熱伝導率を制御したり、また結晶方位を制御することで特性の向上を図っている。例えば、スパッタ膜の均一性を高めるために、高純度化すると共に、熱伝導率を高めたチタンターゲットが知られている。また、成膜速度を高めるために、結晶を特定の方位に配向させたチタンターゲットが知られている。一方、チタンターゲットは、直径が３００ｍｍを超えたり、厚さが８ｍｍ以上になる等、大型化す

る傾向にある。これはシリコンウエハの大型化に伴うものである。このような大型のチタンターゲットにおいても、結晶粒径や結晶の配向状態の制御性を高めることが求められている。また、スパッタレートの安定性を高めることが求められている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平９－１７６８４４号公報

特許文献2：特開平１０－２４５６７０号公報

発明の概要

[0006] 本発明が解決しようとする課題は、微細な結晶構造を有すると共に、結晶配向がランダム配向のチタンターゲットを再現性よく得ることを可能にしたスパッタリングターゲットの製造方法、そのような製造方法を適用したスパッタリングターゲット、さらにはそのようなスパッタリングターゲットを用いた半導体素子の製造方法を提供することにある。

[0007] 実施形態のスパッタリングターゲットの製造方法は、円柱形状のチタン素材に、その厚さ方向に対して平行な方向と垂直な方向の冷間鍛造加工を１セットとするこねくり鍛造を２セット以上施す第１のこねくり鍛造工程と、第１のこねくり鍛造工程を経たチタン材を７００℃以上の温度に加熱して再結晶化させる第１の熱処理工程と、第１の熱処理工程を経たチタン材を、その厚さ方向に対して平行な方向と垂直な方向の冷間鍛造加工を１セットとするこねくり鍛造を２セット以上施す第２のこねくり鍛造工程と、第２のこねくり鍛造工程を経たチタン材を冷間圧延する冷間圧延工程と、冷間圧延工程を経たチタン材を３００℃以上の温度に加熱して熱処理する第２の熱処理工程と、第２の熱処理工程を経たチタン材を加工してスパッタリングターゲットを作製する工程とを具備している。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]実施形態の製造方法で使用する円柱形状のチタン素材を示す斜視図であ

る。

[図2]図１に示すチタン素材の正面図である。

[図3]図１に示すチタン素材に対する加工方向を示す平面図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、実施形態のスパッタリングターゲットとその製造方法について説明する。まず、図１に示すように、チタン素材として円柱形状を有するチタン材１を用意する。チタン材１は、チタンインゴットまたはチタンビレットからなる。図２に示すように、円柱形状のチタン材１は、直径Wと厚さＨとを有する。チタン材１のサイズは特に限定されるものではないが、厚さＨは２０～２００ｍｍの範囲であることが好ましく、直径Wは１００～３００ｍｍの範囲であることが好ましい。このようなサイズのチタン材１は取扱いやすい。

[0010] チタン材１は、電子ビーム（ＥＢ）溶解法等を適用した鋳造法により作製されたインゴットやビレットであることが好ましい。チタン材１の純度（チタン純度）は９９．９９％以上（４Ｎ以上）でことが好ましい。スパッタリングターゲット（チタンターゲット）の純度はチタン材１の純度に準ずるため、純度が９９．９９％以上のスパッタリングターゲットを製造する場合には、純度が９９．９９％以上のチタン材１を使用することが好ましい。純度が９９．９９９％以上（５Ｎ以上）のスパッタリングターゲットを製造する場合には、純度が９９．９９９％以上のチタン材１を使用することが好ましい。

[0011] この実施形態のスパッタリングターゲットの製造方法においては、まず円柱形状のチタン材１に、その厚さ方向に対して平行な方向と垂直な方向の冷間鍛造加工を１セットとするこねくり鍛造を２セット以上施す第１のこねくり鍛造工程を行う。チタン材１の厚さ方向に平行な方向とは図２の厚さＨ方向であり、厚さ方向に垂直な方向とは図２の直径W方向である。厚さＨ方向への冷間鍛造と直径W方向への冷間鍛造とを備えるこねくり鍛造を１セットとしたとき、これを２セット以上行うものとする。

[0012] こねくり鍛造は、異なる方向から圧力を加えるため、チタン材１の結晶粒径を微細化することができると共に、結晶方位が特定の方向に偏ることが抑制される。さらに、鋳造により製造されたチタン材１の鋳造組織の残存、いわゆるゴーストグレインの発生を抑制することができる。こねくり鍛造の回数は多いほどよいが、あまり回数が多いと製造コストが増大するだけでなく、素材の割れやシワ等の発生が生じやすくなる。このため、こねくり鍛造の回数は２～４セットとすることが好ましい。

[0013] 第１のこねくり鍛造工程を経たチタン材１のビッカース硬さ（平均値）はＨｖ１７０以上であることが好ましい。こねくり鍛造を２セット以上行うことで組織の均質性が向上し、チタン材１の硬度が上がる。後工程を考慮したとき、チタン材１のビッカース硬さをＨｖ１７０未満にしても、それ以上の効果は得られず、こねくり鍛造工程を無駄に行うことになる。従って、第１のこねくり鍛造のセット数を制御する上で、第１のこねくり鍛造工程はチタン材１のビッカース硬さがＨｖ１７０以上になるように行うことが好ましい。

[0014] 直径W方向への冷間鍛造加工は、常に一定方向に圧力を加えるのではなく、例えば図３に示すように、１セット目は矢印Ｘの方向に圧力を加え、２セット目は矢印Ｙの方向に圧力を加える等、圧力を加える方向を変えることが好ましい。１セットの中で圧力を加える方向を変えることも有効である。直径W方向への冷間鍛造加工において、圧力を加える方向を変えることによっても、チタン材１の結晶粒径の微細化効果と結晶方位の偏りの抑制効果を高めることができる。第１のこねくり鍛造工程は、冷間鍛造により実施される。熱間鍛造を行うと、酸化により表面割れが発生しやすい。さらに、結晶の粒成長が起きるため、微細な結晶組織を得ることができない。

[0015] 次に、第１のこねくり鍛造工程を経たチタン材１を７００℃以上の温度に加熱して再結晶化させる第１の熱処理工程を行う。第１の熱処理工程を行うことによって、第１のこねくり鍛造工程でチタン材１に生じた内部歪が除去され、さらに再結晶化させて均一な微細結晶構造が得られる。第１の熱処理

工程は、７００～１０００℃の範囲の温度で０．５～１０時間保持することにより行うことが好ましい。熱処理温度が１０００℃を超えると、もしくは熱処理時間が１０時間を超えると、粒成長が生じるおそれがある。熱処理温度は８００～９００℃の範囲がより好ましい。熱処理時間は１～５時間の範囲がより好ましい。熱処理時の雰囲気は０．１３３Ｐａ以下の真空雰囲気が好ましい。酸素含有雰囲気では、熱処理中にチタン材１の表面が酸化されるおそれがある。

[0016] 次に、第１の熱処理工程を経たチタン材１にこねくり鍛造を施す第２のこねくり鍛造工程を行う。第２のこねくり鍛造工程においても、第１のこねくり鍛造工程と同様に、厚さＨ方向および直径W方向への冷間鍛造加工を１セットとするこねくり鍛造を２セット以上行う。第２のこねくり鍛造工程もこねくり鍛造を２～４セット行うことが好ましい。また、１セット目と２セット目で直径W方向に付加する圧力方向を変えることが好ましい。第２のこねくり鍛造工程も冷間鍛造により実施される。第２のこねくり鍛造工程によって、結晶粒径の微細化をより推進することができる。

[0017] 次に、第２のこねくり鍛造工程を経たチタン材１を冷間圧延する冷間圧延工程を行う。冷間圧延工程はチタン素材１を板状に塑性加工する工程である。冷間圧延工程は必要に応じて２回以上行ってもよい。冷間圧延工程によって、チタン材１の板厚を２０ｍｍ以下、さらには１０～１５ｍｍにすることが好ましい。冷間圧延工程で調製した板厚を有するチタン材１に切削加工等を施して、所望の板厚を有するスパッタリングターゲットとする。第２のこねくり鍛造工程と冷間圧延工程との間で熱処理工程は行わない方がよい。第２のこねくり鍛造工程で均質化されたチタン材１をそのまま冷間圧延することが好ましい。

[0018] 第１のこねくり鍛造工程、第２のこねくり鍛造工程、および冷間圧延工程における加工率は任意であるが、第１のこねくり鍛造工程、第２のこねくり鍛造工程、および冷間圧延工程から選ばれる少なくとも１つの工程は、加工率が４０％以上となるように実施することが好ましい。第１および第２のこ

ねくり鍛造工程における加工率とは、円柱状のチタン素材１の直径W方向の断面積の減少率（断面減少率）、または円柱状のチタン素材１の厚さＨ方向の減少率（厚さ減少率）であり、いずれも１セットあたりの断面積または厚さの減少率（加工率）を示すものである。冷間圧延工程における加工率とは、円柱状のチタン素材１の厚さＨ方向の減少率（厚さ減少率）である。

[0019] 加工率が４０％以上の工程は冷間工程である。例えば、第１のこねくり鍛造工程→第１の熱処理工程→第２のこねくり鍛造工程を行った後であると、加工率が４０％以上の冷間圧延を行ったとしても、内部歪の発生を抑制できる。加工率が低いと内部歪の発生は抑制できるものの、各工程を何度も繰り返すことなり、製造時間や製造コストが増加する。このため、いずれかの工程で加工率を４０％以上とすることが好ましい。加工率が４０％以上の工程は、第１のこねくり鍛造工程、第２のこねくり鍛造工程、および冷間圧延工程のいずれか１つの工程であってもよいし、いずれか２つの工程であってもよいし、また全ての工程であってもよい。加工率の上限は８０％以下が好ましい。１つの工程の加工率が８０％を超えると、内部歪、割れ、シワ等が発生しやすくなる。

[0020] 次に、冷間圧延工程を経たチタン材１を３００℃以上の温度に加熱して熱処理する第２の熱処理工程を行う。第２の熱処理工程は、３００～６００℃の範囲の温度で２～５時間保持することにより行うことが好ましい。熱処理温度は４００～６００℃の範囲がより好ましい。また、熱処理時の雰囲気は０．１３３Ｐａ以下の真空雰囲気が好ましい。酸素含有雰囲気では、熱処理中に板状のチタン材の表面が酸化されるおそれがある。第２の熱処理工程を行うことによって、第２のこねくり鍛造工程および冷間圧延工程により生じた内部歪を除去し、さらに再結晶化させて均一な微細結晶構造が得られる。具体的には、平均結晶粒径が１５μｍ以下の微細な結晶構造を有するチタン材が得られる。

[0021] この後、第２の熱処理工程を経た板状のチタン材を機械加工してスパッタリングターゲットを作製する。板状のチタン材の機械加工は、旋盤加工等の

切削加工により実施される。このような機械加工を実施し、板状のチタン材の形状を所望のターゲット形状に整えることによって、目的とするスパッタリングターゲットが得られる。得られたスパッタリングターゲットは、拡散接合によりバッキングプレートと接合される。

[0022] この実施形態の製造方法によれば、第１および第２のこねくり鍛造工程で結晶粒径を微細化すると共に、結晶方位の偏りを抑制しているため、平均結晶粒径が１５μｍ以下の微細な結晶構造とランダムな結晶配向とを両立させたスパッタリングターゲット（チタンターゲット）を再現性よく得ることができる。さらに、純度が高いチタン素材を使用することによって、純度が９９．９９％以上で微細結晶構造とランダム配向とを有するスパッタリングターゲットを得ることができる。また、鋳造組織が残存したゴーストグレインのない微細な結晶構造を得ることができる。ゴーストグレインが存在すると、部分的にランダム配向ではない部分ができてしまう。

[0023] 特に、厚さが１０ｍｍ以上の厚いスパッタリングターゲットや、直径が３００ｍｍ以上の大型のスパッタリングターゲットにおいても、平均結晶粒径が１５μｍ以下の微細な結晶構造を得ることができ、かつ結晶配向をランダム配向とすることができる。さらに、実施形態の製造方法によれば、スパッタ面のビッカース硬さがＨｖ９０～１１０で、かつビッカース硬さのばらつきが３％以下のスパッタリングターゲットが得られる。すなわち、こねくり鍛造と熱処理を組合せることで、均質な状態を得ることができる。つまり、こねくり鍛造でビッカース硬さがＨｖ１７０以上と硬くなったチタン材を、熱処理で柔らかくする（Ｈｖ９０～１１０）ことができる。このような工程を繰り返すことによって、微細でかつ均質な組織を有するスパッタリングターゲットが得られる。

[0024] 平均結晶粒径は線インターセプト法により測定する。線インターセプト法は以下のようにして実施される。まず、測定対象部の拡大写真を光学顕微鏡写真により撮影する。拡大写真は単位面積５００μｍ×５００μｍの部分を拡大する写真とする。このような拡大写真に任意の直線（長さ５００μｍ分

）を引き、その線上にあるＴｉ結晶粒の数を数え、「５００μｍ／直線５００μｍ上の結晶粒の数」により平均の結晶粒径を求める。このような作業を３回実施し、それらの測定値の平均値を平均結晶粒径とする。

[0025] この実施形態のスパッタリングターゲットは、スパッタ面の結晶配向がランダム配向であり、さらにランダム配向はスパッタリングターゲットの厚さ方向全域にわたって維持されているため、スパッタリング時におけるスパッタレートの変化を抑制することができる。従って、均一な成膜を行うことが可能となる。また、この実施形態のスパッタリングターゲットを用いて、例えば窒素雰囲気中でスパッタリングして窒化チタン（ＴｉＮ）膜を成膜する場合、最稠密面を柱状に成長させることができる。このような窒化チタン膜は、半導体素子の配線層（ＡｌＩ配線等）のバリア膜等に好適である。

[0026] ランダムな結晶配向は、Ｘ線回折法（ＸＲＤ）により測定することができる。ランダム配向のチタンターゲットは、スパッタ面のＸ線回折（２θ）を測定したとき、チタンの（１００）面からの回折ピークの相対強度$I_{(100)}$とチタンの（００２）面からの回折ピークの相対強度$I_{(002)}$とチタンの（１０１）面からの回折ピークの相対強度$I_{(101)}$とが、$I_{(101)} > I_{(002)} > I_{(100)}$の順で小さくなる。このような条件を満足しているときに、チタンターゲットがランダム配向であることを確認できる。特定の方位に結晶配向しているときは、各結晶面の相対強度比の順番がずれる。

[0027] さらに、この実施形態のスパッタリングターゲットは、結晶のランダム配向が厚さ方向にわたっても維持されているため、深さ方向にスパッタ面と平行な部分のＸ線回折（２θ）を測定したときにおいても、各結晶面の相対強度比の順番は同様になる。すなわち、深さ方向のＸ線回折を測定したとき、チタンの（１００）面からの回折ピークの相対強度$I_{(100)}$とチタンの（００２）面からの回折ピークの相対強度$I_{(002)}$とチタンの（１０１）面からの回折ピークの相対強度$I_{(101)}$とが$I_{(101)} > I_{(002)} > I_{(100)}$の順で小さくなる。

[0028] Ｘ線回折法では、（１００）面、（００２）面、（１０１）面以外の結晶面のピークも検出されるが、ランダム配向か否かを判断するには、（１００

）面、（００２）面、（１０１）面の各ピークの相対強度を比較することが重要である。その理由は、これらの結晶面のピークはＰＤＦデータの強度が高いほうから主要の３ピークであるためである。なお、Ｘ線回折法の測定条件は、Ｃｕターゲット、管電圧４０ｋＶ、管電流４０ｍＡ、散乱スリット０．６３ｍｍ、受光スリット０．１５ｍｍとする。

[0029] また、スパッタリングターゲット（チタンターゲット）におけるゴーストグレインの有無に関しても、上記したＸ線回折法により判断することができる。ゴーストグレインが存在すると、「$I_{(101)} > I_{(002)} > I_{(100)}$」の条件を満たさない部分が存在することになる。ゴーストグレインの有無は、光学顕微鏡による拡大写真からも判断することができる。光学顕微鏡による拡大写真（組織写真）において、ゴーストグレインが存在するとＴｉ結晶粒の粒界が不鮮明な組織が認められる。

[0030] この実施形態のスパッタリングターゲット（チタンターゲット）は、スパッタ面のランダム配向が厚さ方向にわたって維持されている。このため、厚さが１０ｍｍ以上の厚いスパッタリングターゲットを長時間スパッタしたとしても、スパッタレートの変化が起きにくく、信頼性の高いスパッタ特性を示す。また、スパッタ面の直径が３００ｍｍ以上の大型のスパッタリングターゲットであっても、１５μｍ以下の平均結晶粒径と均質なランダム配向とを維持することができる。このため、スパッタ面のビッカース硬さがＨｖ９０～１１０で、かつビッカース硬さのばらつきが３％以下の均一な状態を得ることができる。

[0031] さらに、上記した厚いスパッタリングターゲットや大型のスパッタリングターゲットにおいても、平均結晶粒径が１５μｍ以下の微細な結晶構造と均質なランダム配向とを厚さ方向にわたって維持することができる。その上で、ゴーストグレインの残存をなくすことができる。このため、成膜工程でスパッタリングターゲットを長期間使用した場合においても、スパッタレートの変化が起きにくい。従って、スパッタリングターゲットの厚さが２ｍｍ程度になるまで安定したスパッタリングを提供できる。スパッタリングターゲ

ットの残余の部分は再利用されるが、残余の部分が多いと再溶解のためのコストが増加する。このため、残余となるターゲット部分は少ない方が好ましい。

[0032] この実施形態の半導体素子の製造方法は、上述した実施形態のスパッタリングターゲットを用いて、チタンを含む薄膜をスパッタ成膜する工程を具備する。成膜工程は、例えばスパッタリングターゲット（チタンターゲット）を窒素中でスパッタリングすることによって、窒化チタン膜を成膜する工程である。この実施形態のスパッタリングターゲットを用いて成膜した窒化チタン膜は、半導体素子のバリア膜として好適である。この実施形態のスパッタリングターゲットによれば、長期間使用した場合においても信頼性を維持することができるため、半導体素子の信頼性を向上させることが可能となる。

実施例

[0033] 次に、実施例およびその評価結果について述べる。

[0034] （実施例１～５、比較例１）

直径Wが１００～３００ｍｍ、厚さＨが１００～２００ｍｍのチタン素材（純度９９．９９質量%以上の高純度チタンビレット）を用意し、表１に条件を示すスパッタリングターゲットの製造工程を実施した。なお、表１のこねくり鍛造工程の加工率は、直径W方向の断面減少率、および厚さＨ方向の厚さ減少率のうち、大きい方の値を示す。第１および第２のこねくり鍛造工程は、断面減少率および厚さ減少率の少なくとも一方が表１に示す加工率となるように実施した。

[0035]

[表1]

	第１の こねくり鍛造		第１の 熱処理	第２の こねくり鍛造		冷間圧延		第２の 熱処理
	回数	加工率 (%)		回数	加工率 (%)	回数	加工率 (%)	
実施例１	2	40	800℃ ×6h	2	30	1	45	350℃ ×4h
実施例２	2	50	800℃ ×4h	2	50	1	50	400℃ ×3h
実施例３	3	50	850℃ ×3h	2	70	2	60	450℃ ×3h
実施例４	2	30	900℃ ×2h	3	50	3	70	500℃ ×3h
実施例５	4	30	800℃ ×5h	2	50	2	50	450℃ ×4h
比較例１	1	30	800℃ ×3h	1	30	1	50	600℃ ×4h

[0036] 表１に示す製造工程により得たチタン材を旋盤加工して、表２にサイズを示すチタンターゲットを作製した。各ターゲットの平均結晶粒径を測定し、さらにランダム配向の有無を確認した。平均結晶粒径は前述した方法により測定した。その結果を表２に示す。ランダム配向の有無に関しては、スパッタ面とスパッタ面から深さ１０ｍｍまで掘った部分とでＸ線回折を実施し、各測定箇所における（１００）面、（００２）面、（１０１）面からの回折ピークの相対強度を測定することにより判定した。各結晶面からの回折ピークの相対強度の順番を表２に示す。チタンターゲットはいずれも再結晶組織を有していた。

[0037]

[表2]

	ターゲットのサイズ [直径×厚さ] (mm)	平均結晶粒径 (μm)	X線回折(相対強度比の順番)	
			スパッタ面	深さ 10mm
実施例 1	320×13	7	(101)>(002)>(100)	(101)>(002)>(100)
実施例 2	320×18	8	(101)>(002)>(100)	(101)>(002)>(100)
実施例 3	400×15	8	(101)>(002)>(100)	(101)>(002)>(100)
実施例 4	400×15	9	(101)>(002)>(100)	(101)>(002)>(100)
実施例 5	450×12	10	(101)>(002)>(100)	(101)>(002)>(100)
比較例 1	320×13	12	(002)>(101)>(100)	(002)>(101)>(100)

[0038] 次に、実施例および比較例に係るチタンターゲット（スパッタリングターゲット）に拡散接合によりバッキングプレートを接合した後、窒素雰囲気中でスパッタリングを行って窒化チタン膜を成膜した。そのとき、スパッタ後のエロージョン面のゴーストグレインの有無を確認した。その結果を表３に示す。

[0039] [表3]

	スパッタ後のゴーストグレインの有無
実施例 1	無し
実施例 2	無し
実施例 3	無し
実施例 4	無し
実施例 5	無し
比較例 1	有り

[0040] 実施例１～５によるチタンターゲットは、いずれもゴーストグレインを有しておらず、残厚が２ｍｍになるまで安定したスパッタ特性を示した。比較例のチタンターゲットは深さ５ｍｍでゴーストグレインが確認された。この結果から、実施例に係るチタンターゲットは信頼性の高いスパッタ特性を示すことが分かる。従って、実施例のチタンターゲットを使用して半導体素子のバリア膜（ＴｉＮ膜）を形成することによって、半導体素子の信頼性を向上させることが可能となる。さらに、再使用（最溶解）するチタン量を減ら

すことができるため、実施例のチタンターゲットは材料効率の点でも優れている。

[0041] なお、本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施し得るものであり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれると共に、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

請求の範囲

[請求項1] 円柱形状のチタン素材に、前記チタン素材の厚さ方向に対して平行な方向と垂直な方向の冷間鍛造加工を１セットとするこねくり鍛造を、２セット以上施す第１のこねくり鍛造工程と、

前記第１のこねくり鍛造工程を経たチタン材を、７００℃以上の温度に加熱して再結晶化させる第１の熱処理工程と、

前記第１の熱処理工程を経たチタン材を、前記チタン材の厚さ方向に対して平行な方向と垂直な方向の冷間鍛造加工を１セットとするこねくり鍛造を、２セット以上施す第２のこねくり鍛造工程と、

前記第２のこねくり鍛造工程を経たチタン材を、冷間圧延する冷間圧延工程と、

前記冷間圧延工程を経たチタン材を、３００℃以上の温度に加熱して熱処理する第２の熱処理工程と、

前記第２の熱処理工程を経たチタン材を機械加工してスパッタリングターゲットを作製する工程と

を具備することを特徴とするスパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項2] 請求項１記載のスパッタリングターゲットの製造方法において、

前記第１のこねくり鍛造工程、前記第２のこねくり鍛造工程、および前記冷間圧延工程から選ばれる少なくとも１つの工程は、加工率が４０％以上となるように実施されることを特徴とするスパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項3] 請求項２記載のスパッタリングターゲットの製造方法において、

前記加工率は４０％以上８０％以下であることを特徴とするスパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項4] 請求項１記載のスパッタリングターゲットの製造方法において、

前記第１のこねくり鍛造工程は、断面減少率および厚さ減少率の少なくとも一方が４０％以上となるように実施されることを特徴とするスパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項5] 請求項１記載のスパッタリングターゲットの製造方法において、

前記第２のこねくり鍛造工程は、断面減少率および厚さ減少率の少なくとも一方が４０％以上となるように実施されることを特徴とするスパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項6] 請求項１記載のスパッタリングターゲットの製造方法において、

前記冷間圧延工程は、厚さ減少率が４０％以上となるように実施されることを特徴とするスパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項7] 請求項１記載のスパッタリングターゲットの製造方法において、

前記第１のこねくり鍛造工程を経たチタン材のビッカース硬さがＨｖ１７０以上であることを特徴とするスパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項8] 請求項１記載のスパッタリングターゲットの製造方法において、

前記冷間圧延工程を２回以上行うことを特徴とするスパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項9] 請求項１記載のスパッタリングターゲットの製造方法において、

前記スパッタリングターゲットのチタンの純度が９９．９９質量％以上であることを特徴とするスパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項10] 請求項１記載のスパッタリングターゲットの製造方法において、

前記スパッタリングターゲットの平均結晶粒径が１５μｍ以下であることを特徴とするスパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項11] 請求項１記載のスパッタリングターゲットの製造方法において、

前記スパッタリングターゲットの結晶配向がランダム配向であることを特徴とするスパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項12] 純度が９９．９９質量％以上で、かつ平均結晶粒径が１５μｍ以下のチタン材からなり、スパッタ面を有するスパッタリングターゲットであって、

前記スパッタ面のＸ線回折を測定したとき、前記スパッタ面は（１００）面からの回折ピークの相対強度$I_{(100)}$と（００２）面からの回

折ピークの相対強度$I_{(002)}$と（１０１）面からの回折ピークの相対強度$I_{(101)}$とが$I_{(101)}>I_{(002)}>I_{(100)}$の条件を満足することを特徴とするスパッタリングターゲット。

[請求項13] 請求項１２記載のスパッタリングターゲットにおいて、

前記スパッタ面の結晶配向がランダム配向であることを特徴とするスパッタリングターゲット。

[請求項14] 請求項１２記載のスパッタリングターゲットにおいて、

厚さが１０ｍｍ以上であることを特徴とするスパッタリングターゲット。

[請求項15] 請求項１２記載のスパッタリングターゲットにおいて、

直径が３００ｍｍ以上であることを特徴とするスパッタリングターゲット。

[請求項16] 請求項１２記載のスパッタリングターゲットにおいて、

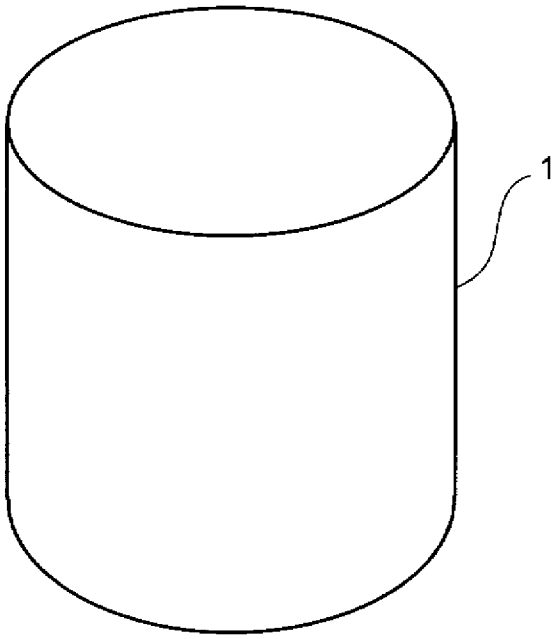
前記スパッタリングターゲットの深さ方向に前記スパッタ面と平行な部分のＸ線回折を測定したとき、（１００）面からの回折ピークの相対強度$I_{(100)}$と（００２）面からの回折ピークの相対強度$I_{(002)}$と（１０１）面からの回折ピークの相対強度$I_{(101)}$とが$I_{(100)}<I_{(002)}<I_{(101)}$の条件を満足することを特徴とするスパッタリングターゲット。

[請求項17] 請求項１２記載のスパッタリングターゲットを用いて、チタンを含む薄膜をスパッタ成膜する工程を具備することを特徴とする半導体素子の製造方法。

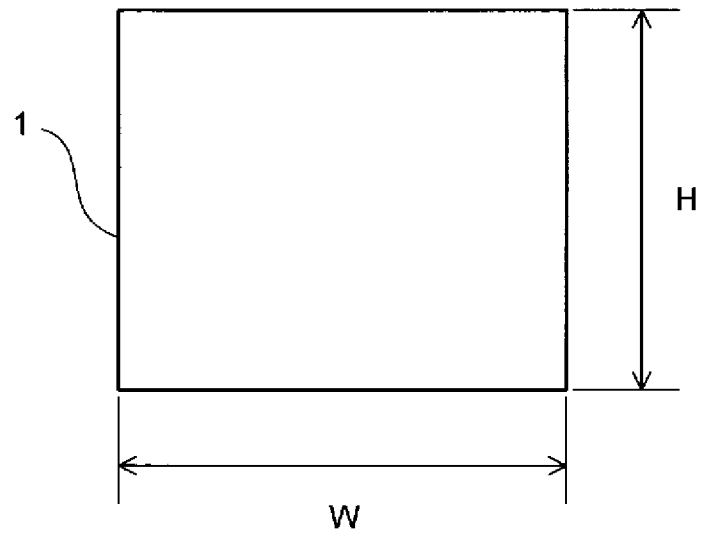
[請求項18] 請求項１７記載の半導体素子の製造方法において、

前記薄膜は金属配線層のバリア膜として用いられる窒化チタン膜であることを特徴とする半導体素子の製造方法。

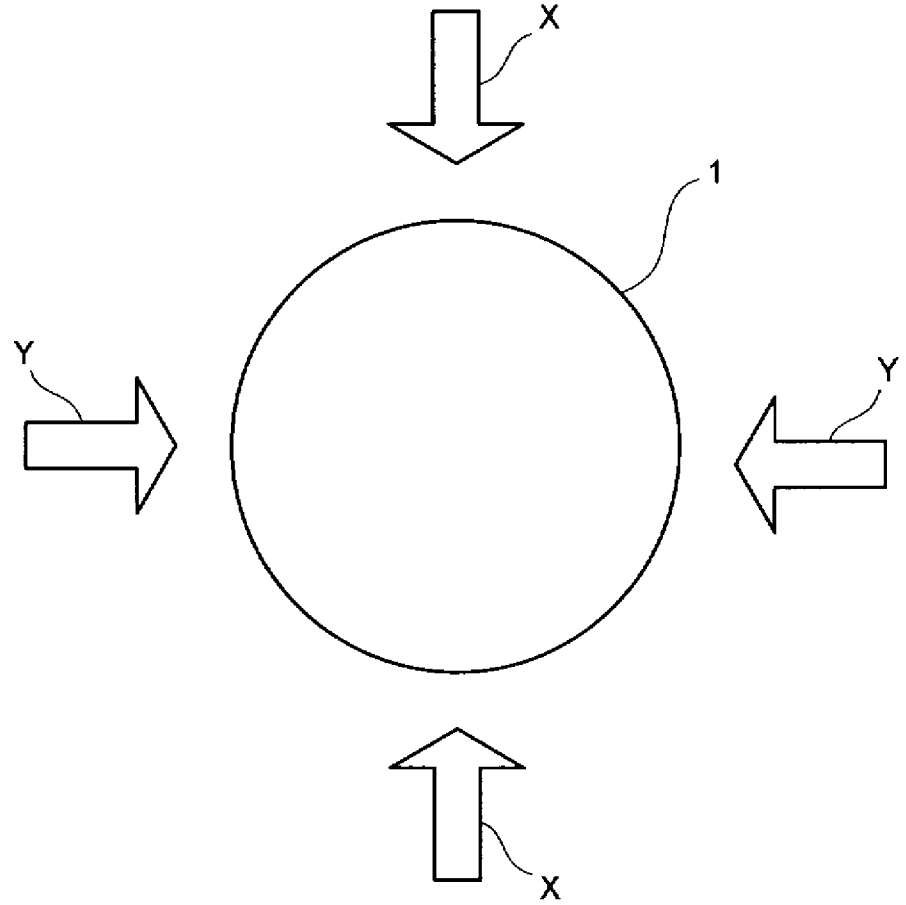
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/001345

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C14/34(2006.01)i

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)
C23C14/34

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 1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY(STN), JSTPlus/JST7580(JDreamII)

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 9-143704 A (Hitachi Metals, Ltd.), 03 June 1997 (03.06.1997), claims 1, 3; paragraphs [0007], [0026] (Family: none)	12-18 1-11
Y A	WO 2005/045090 A1 (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 19 May 2005 (19.05.2005), paragraphs [0014], [0051] & US 2007/0023281 A1 & EP 1681368 A1 & EP 2253730 A2 & WO 2005/045090 A1 & KR 10-2006-0097044 A & CN 1871372 A & CN 101857950 A	12-18 1-11

☒ 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	Date of mailing of the international search report
09 June, 2011 (09.06.11)	21 June, 2011 (21.06.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/001345

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	JP 2000-234167 A (Tokyo Tungsten Co., Ltd.), 29 August 2000 (29.08.2000), claim 1; paragraph [0024] (Family: none)	12-18 1-11
Y A	JP 2002-220659 A (Praxair S.T. Technology Inc.), 09 August 2002 (09.08.2002), paragraphs [0004], [0012] & US 2001/0023726 A1 & KR 10-2001-0015222 A	12-18 1-11
A	JP 8-333676 A (Vacuum Metallurgical Co., Ltd.), 17 December 1996 (17.12.1996), entire text (Family: none)	1-18
A	JP 10-245670 A (Japan Energy Corp.), 14 September 1998 (14.09.1998), entire text (Family: none)	1-18
A	JP 2003-253411 A (Toho Titanium Co., Ltd.), 10 September 2003 (10.09.2003), entire text (Family: none)	1-18

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／００１３４５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C23C14/34(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１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）

CAplus/REGISTRY(STN), JSTPlus/JST7580(JDreamII)

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 9-143704 A（日立金属株式会社）1997.06.03, 請求項１、請求項３、【０００７】、【００２６】（ファミリーなし）	12-18 1-11
Y A	WO 2005/045090 A1（日鉱金属株式会社）2005.05.19, 【００１４】、【００５１】 & US 2007/0023281 A1 & EP 1681368 A1 & EP 2253730 A2 & WO 2005/045090 A1 & KR 10-2006-0097044 A & CN 1871372 A & CN 101857950 A	12-18 1-11

☑　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の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 ０９．０６．２０１１	国際調査報告の発送日 ２１．０６．２０１１
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　３７６７ 武石　卓 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

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 A	JP 2000-234167 A (東京タングステン株式会社) 2000.08.29, 請求項１、【００２４】 (ファミリーなし)	12-18 1-11
Y A	JP 2002-220659 A (プラクスエアー　エス　ティー　テクノロジー　インコーポレーテッド) 2002.08.09, 【０００４】、【００１２】 & US 2001/0023726 A1 & KR 10-2001-0015222 A	12-18 1-11
A	JP 8-333676 A (真空冶金株式会社) 1996.12.17, 全文 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 10-245670 A (株式会社ジャパンエナジー) 1998.09.14, 全文 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2003-253411 A (東邦チタニウム株式会社) 2003.09.10, 全文 (ファミリーなし)	1-18