(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
2015 年 5 月 7 日(07.05.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/064087 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) *H01L 21/285* (2006.01)
C22F 1/18 (2006.01) *C22F 1/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/005444

(22) 国際出願日: 2014 年 10 月 28 日(28.10.2014)

(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 2013-224656 2013 年 10 月 29 日(29.10.2013) JP

(71) 出願人: 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: 中島 信昭 (NAKASHIMA, Nobuaki); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目１番１号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 小松 透 (KOMATSU, Tooru); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目１番１号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 安藤 信 (ANDO, Makoto); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目１番１号 株式会社 東芝 知的財産室内 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.); 〒1010048 東京都千代田区神田司町二丁目８番１号 ＰＭＯ神田司町 Tokyo (JP).

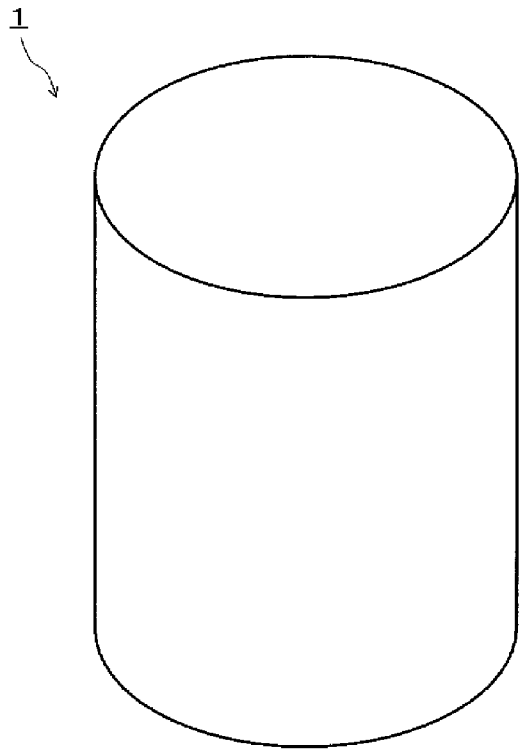
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

(54) **Title**: SPUTTERING TARGET, METHOD OF MANUFACTURING SAME, AND METHOD OF MANUFACTURING SEMICONDUCTOR ELEMENT

(54) 発明の名称 : スパッタリングターゲットおよびその製造方法、ならびに半導体素子の製造方法



(57) **Abstract**: Provided is a sputtering target that has a microcrystalline structure with a mean grain size of 250 μm or less and that is provided with a uniform random orientation. The invention comprises the following: a first forging step for performing a first kneading and forging of two or more sets; a first thermal treatment step for recrystallizing a niobium material by performing a first thermal treatment; a second forging step for performing, after the first thermal treatment step, a second kneading and forging of one or more sets; a second thermal treatment step for recrystallizing the niobium material by performing a second thermal treatment; a cold rolling step for cold-rolling the niobium material at least once; and a third thermal treatment step for recrystallizing the niobium material by performing a third thermal treatment.

(57) 要約: 平均結晶粒径２５０μｍ以下の微細結晶構造を有し、均一なランダム配向を具備するスパッタリングターゲットを提供する。２セット以上の第１のこねくり鍛造を行う第１の鍛造工程と、第１の熱処理を行うことによりニオブ素材を再結晶化させる第１の熱処理工程と、第１の熱処理工程後に、１セット以上の第２のこねくり鍛造を行う第２の鍛造工程と、第２の熱処理を行うことによりニオブ素材を再結晶化させる第２の熱処理工程と、ニオブ素材に対し冷間圧延を１回以上行う冷間圧延工程と、第３の熱処理を行うことによりニオブ素材を再結晶化させる第３の熱処理工程と、を具備する。

WO 2015/064087 A1

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:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

— 補正された請求の範囲及び説明書（条約第 19 条(1)）

明　細　書

発明の名称 ：

スパッタリングターゲットおよびその製造方法、ならびに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、およびスパッタリングターゲットの製造方法、ならびに半導体素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体素子の高集積化に伴い、Ａｌ、Ｃｕなどの金属配線幅を徐々に狭くすることが求められている。これに伴い、金属配線のエレクトロンマイグレーションを抑制すること、すなわちエレクトロマイグレーション特性の向上が要求されている。エレクトロマイグレーション特性を向上させるためには、例えば成膜後の配線用金属膜を金属結晶の最稠密面が柱状に成長するように結晶成長させることが望ましい。上記結晶成長のためには、例えば配線用金属膜の下に形成されるＴｉＮ、ＴａＮ、ＮｂＮなどのバリア膜も同様に最稠密面が柱状になるようにスパッタリングされることが望ましい。

[0003] Ｃｕ配線やＡｌ配線を使う場合、バリア膜としてＴａＮ（窒化タンタル）膜、ＮｂＮ（窒化ニオブ）膜、ＴｉＮ（窒化チタン）膜を用いることが好適である。ＴａＮ膜、ＮｂＮ膜、ＴｉＮ膜は、例えば高純度Ｔａスパッタリングターゲット、高純度Ｎｂスパッタリングターゲット、または高純度Ｔｉスパッタリングターゲット等を用いて窒素雰囲気中でスパッタリングによる成膜を行うことにより形成される。スパッタリングにより、最稠密面が柱状になるようにバリア膜を成膜するためには、ターゲット金属の結晶粒径の微細化および結晶配向性のランダム化（ランダム配向）が必要である。さらに、膜の均一性を向上させるためには、鋳造組織の残存(ゴーストグレイン)という問題を解消しなければならない。

[0004] 従来、Ｎｂスパッタリングターゲットの製造において、インゴットに対し

て冷間で絞め鍛造を行った後、冷間で据え込み鍛造を行う。さらに、熱処理を行って冷間圧延を行うことが知られている。絞め鍛造は、円柱状インゴットの直径方向に圧力を加える加工である。また、据え込み鍛造は、絞め鍛造により長軸方向に伸びたインゴットを長軸方向に薄板にするための加工である。絞め鍛造および据え込み鍛造は、どちらも一定方向から圧力を掛けて塑性変形させる加工である。一定方向からの圧力のみによる塑性変形では、平均結晶粒径が微細になると結晶方位が特定の方位に配向しやすい。

[0005] さらに、上記の従来の工程では、微細な結晶構造を有するＮｂスパッタリングターゲットを製造したとき、スパッタ面（表面）に均一なランダム配向を有する結晶構造が得られたとしても、厚さ方向については必ずしも均一なランダム配向を有する結晶構造を得られない。このため、長時間スパッタリングを行うとスパッタレートのズレなどの不具合が生じ均一な膜が得られないといった問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第３８９８０４４号明細書

特許文献2：特許第４４７３８５０号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 実施形態の一態様は、平均結晶粒径２５０μｍ以下の微細結晶構造を有し、かつ均一なランダム配向の結晶構造を有するスパッタリングターゲットを提供することを目的としている。実施形態の一態様は、平均結晶粒径２５０μｍ以下の微細結晶構造を有し、かつ均一なランダム配向の結晶構造を有するスパッタリングターゲットの製造方法を提供することを目的としている。実施形態の一態様は、平均結晶粒径２５０μｍ以下の微細結晶構造を有し、かつ均一なランダム配向の結晶構造を有する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を目的としている。

課題を解決するための手段

[0008] 実施形態のスパッタリングターゲットの製造方法は、円柱形状を有するニオブ素材の加工を行うことによりスパッタリングターゲットを製造するスパッタリングターゲットの製造方法である。上記加工は、第１の鍛造工程、第１の熱処理工程、第２の鍛造工程、第２の熱処理工程、冷間圧延工程、および第３の熱処理工程を具備する。

[0009] 第１の鍛造工程では、ニオブ素材の厚さ方向に平行な方向からニオブ素材に圧力を加えて行う冷間鍛造加工と、厚さ方向に垂直な方向からニオブ素材に圧力を加えて行う冷間鍛造加工とを有する加工を１セットの第１のこねくり鍛造としたとき、２セット以上の第１のこねくり鍛造を行う。第１の熱処理工程では、第１の鍛造工程後に、第１の熱処理を行うことによりニオブ素材を再結晶化させる。

[0010] 第２の鍛造工程では、ニオブ素材の厚さ方向に平行な方向からニオブ素材に圧力を加えて行う冷間鍛造加工と、厚さ方向に垂直な方向からニオブ素材に圧力を加えて行う冷間鍛造加工とを有する加工を１セットの第２のこねくり鍛造としたとき、第１の熱処理工程後に、１セット以上の第２のこねくり鍛造を行う。第２の熱処理工程では、第２の鍛造工程後に、第２の熱処理を行うことによりニオブ素材を再結晶化させる。

[0011] 冷間圧延工程では、第２の熱処理工程後に、ニオブ素材に対し冷間圧延を１回以上行う。第３の熱処理工程では、第３の熱処理を行うことによりニオブ素材を再結晶化させる。

[0012] 実施形態のスパッタリングターゲットは、９９．５質量％以上のニオブを含む組成と、２５０μｍ以下の平均結晶粒径を有する結晶を含む結晶構造と、を具備する。９９．５質量％以上のニオブを含む組成を有するスパッタリングターゲットをニオブスパッタリングターゲットともいう。スパッタリングターゲットの表面のＸ線回折測定により得られるＸ線回折パターンは、結晶の（１１０）面に帰属する第１のピークと、結晶の（２１１）面に帰属し、かつ第１のピークのピーク強度よりも低いピーク強度を有する第２のピー

クと、結晶の（２００）面に帰属し、かつ第２のピークのピーク強度よりも低いピーク強度を有する第３のピークとを含む。

[0013] 実施形態の半導体素子の製造方法は、上記スパッタリングターゲットを用いてスパッタリングを行うことによりニオブを含む膜を成膜する工程を具備する。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]ニオブ素材の一例を示す外観図である。

[図2]ニオブ素材の一例を示す側面図である。

[図3]ニオブ素材の一例を示す上面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、実施形態について説明する。

[0016] 実施形態のスパッタリングターゲットの製造方法では、円柱形状のニオブインゴットまたは円柱形状のニオブビレットからなるニオブ素材の加工を行うことによりスパッタリングターゲットを製造する。

[0017] 図１ないし図３は、ニオブ素材の一例を示す図である。図１は外観図であり、図２は側面図であり、図３は上面図である。図１に示すニオブ素材１は、円柱形状を具備する。ニオブ素材１の厚さＨ、直径Ｗを図２に示す。ニオブ素材１のサイズは、特に限定されないが、例えば２０～２００ｍｍの厚さＨ、１００～３００ｍｍの直径Ｗを有することにより、取扱いが容易になるため好ましい。

[0018] ニオブ素材１は、例えば電子ビーム（Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｂｅａｍ：ＥＢ）による溶解法（ＥＢ溶解法ともいう）などの鋳造により高純度化され、ニオブ純度９９．５％以上、すなわち９９．５質量％以上のニオブを含む組成を有することが好ましい。スパッタリングターゲットのニオブ純度がニオブ素材のニオブ純度に準ずるためである。例えば、ニオブ純度９９．５％以上、すなわち９９．５質量％以上のニオブを含む組成を有するスパッタリングターゲットが必要であるとき、ニオブ素材１として例えばニオブ純度９９．５％以上、すなわち９９．５質量％以上のニオブを含む組成を具備するニオ

ブ素材が用いられる。

[0019] 上記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、上記加工は、第１の鍛造工程、第１の熱処理工程、第２の鍛造工程、第２の熱処理工程、冷間圧延工程、および第３の熱処理工程と、を具備する。

[0020] 第１の鍛造工程では、２セット以上の第１のこねくり鍛造を行う。このとき、ニオブ素材１の厚さ方向に平行な方向からニオブ素材１に圧力を加えて行う冷間鍛造加工（第１の冷間鍛造加工ともいう）と、厚さ方向に垂直な方向からニオブ素材１に圧力を加えて行う冷間鍛造加工（第２の冷間鍛造加工ともいう）とを有する加工を１セットの第１のこねくり鍛造とする。厚さ方向に平行な方向とは図２における厚さＨ方向のことであり、厚さ方向に垂直な方向とは図２における直径W方向のことである。

[0021] 第１のこねくり鍛造では、異なる方向から圧力を加えることから、結晶粒径の微細化を達成し、特定の方向に結晶配向が偏ることを防ぐことができる。また、鋳造により製造されたニオブ素材１における鋳造組織の残存（ゴーストグレイン）を減少させることができる。第１のこねくり鍛造の回数（セット数）は多いほど良いが、回数が多すぎると製造コストが高くなり、また素材の割れ、シワなどが発生しやすくなる。よって、第１のこねくり鍛造の回数は２回～４回（２セット～４セット）であることが好ましい。

[0022] 第１のこねくり鍛造は上記のとおり冷間鍛造であることが好ましい。熱間で鍛造を行うと酸化により表面割れが発生してしまうおそれがある。また、結晶の粒成長が起きるので、平均結晶粒径２５０μｍ以下の微細な結晶組織が得られないおそれがある。

[0023] 第１の鍛造工程後のニオブ素材１のビッカース硬さＨｖの平均値は１００以上であることが好ましい。第１のこねくり鍛造を２セット以上行うことにより組織の均質化が図られ、ニオブ素材１の硬度が高くなる。しかしながら、後述の製造工程を考慮したとき、ビッカース硬さＨｖの平均値を１００未満にしたとしても、これ以上の効果は得られず、第１の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

上でもビッカース硬さＨｖの平均値が１００以上になるように第１のこねくり鍛造を行うことが好ましい。ビッカース硬さＨｖの測定は、例えばＪＩＳＺ２２４４：２００９「ビッカース硬さ試験－試験方法」に準じて行われる。

[0024] 直径W方向に加える圧力は、常に一定方向である必要はなく、途中で方向を変えることが好ましい。例えば、図３に示すように、１セット目の第１のこねくり鍛造では直径W方向の一つである圧力付加方向２に圧力を付加し、２セット目の第１のこねくり鍛造ではニオブ素材１の上面に沿って圧力付加方向２に垂直な方向である圧力付加方向３に圧力を付加することで、圧力を付加する方向を変えることが好ましい。なお、１セットの第１のこねくり鍛造中で圧力を付加する方向を変えることも有効である。また、直径W方向においても圧力を付加する方向を変えることにより、結晶粒径の微細化を達成し、特定の方向に結晶配向が偏ることを防ぐ効果をより得ることができる。

[0025] 第１の熱処理工程では、第１の鍛造工程後に、第１の熱処理を行うことによりニオブ素材１を再結晶化させる。第１の熱処理工程では、例えば１３００℃以上の温度で第１の熱処理を行う。

[0026] 第１の熱処理工程により第１の鍛造工程でニオブ素材１に生じた内部歪を除去し、さらにニオブ素材１を再結晶化させて均一な微細結晶構造を得ることができる。熱処理温度は例えば１３５０～１５００℃であることが好ましく、熱処理時間は例えば５～１５時間であることが好ましい。熱処理温度が１５００℃を超えるまたは熱処理時間が１５時間を超えると粒成長を伴うおそれがある。熱処理条件は、例えば１３５０～１４００℃×５～１０時間であることが好ましい。熱処理雰囲気は０．１３３Ｐａ以下の真空雰囲気であることが好ましい。酸素含有雰囲気では熱処理中に表面が酸化されるおそれがある。

[0027] 第２の鍛造工程では、第１の熱処理工程後に、１セット以上の第２のこねくり鍛造を行う。このとき、ニオブ素材１の厚さ方向に平行な方向からニオブ素材１に圧力を加えて行う冷間鍛造加工（第３の冷間鍛造加工ともいう）

と、厚さ方向に垂直な方向からニオブ素材１に圧力を加えて行う冷間鍛造加工（第４の冷間鍛造加工ともいう）とを有する加工を１セットの第２のこねくり鍛造とする。

[0028] 第２の鍛造工程において、第２のこねくり鍛造の詳細は第１のこねくり鍛造と同様であるが、第２のこねくり鍛造の回数は１セット以上であればよく、例えば１～４セットであることが好ましい。２セット以上とする場合、セット毎に直径W方向に付加する圧力方向を変えることが好ましく、例えば図３に示したように、１セット目の第２のこねくり鍛造では圧力付加方向２に圧力を付加し、２セット目の第２のこねくり鍛造ではニオブ素材１の上面に沿って圧力付加方向２に垂直な方向である圧力付加方向３に圧力を付加することで、圧力を付加する方向を変えることが好ましい。第２の鍛造工程は、上記のとおり冷間鍛造であることが好ましい。第２のこねくり鍛造により、結晶粒径の微細化をより推進することができる。

[0029] 第２の熱処理工程では、第２の鍛造工程後に第２の熱処理を行うことによりニオブ素材１を再結晶化させる。第２の熱処理工程では、例えば１３００℃以上の温度で第２の熱処理を行う。

[0030] 第２の熱処理工程により、第２の鍛造工程でニオブ素材１に生じた内部歪を除去し、さらにニオブ素材１を再結晶化させて均一な微細結晶構造を得ることができる。熱処理温度は１３５０～１５００℃、熱処理時間は５～１５時間であることが好ましい。熱処理温度が１５００℃を超えるまたは熱処理時間が１５時間を超えると粒成長を伴うおそれがある。熱処理条件は、例えば１３５０～１４００℃×５～１０時間であることが好ましい。熱処理雰囲気は０．１３３Ｐａ以下の真空雰囲気であることが好ましい。酸素含有雰囲気では熱処理中に表面が酸化されるおそれがある。

[0031] 冷間圧延工程では、ニオブ素材１に対し冷間圧延を１回以上行う。冷間圧延工程は、ニオブ素材１を板状に塑性加工する工程である。冷間圧延工程では、必要に応じ、冷間圧延を２回以上行ってもよい。冷間圧延工程により、２０ｍｍ以下の厚さ、好ましくは１０～１５ｍｍの厚さを有するようにニオ

ブ素材１を加工することが望ましい。さらに、冷間圧延工程後に切削加工を施してスパッタリングターゲットの板厚を調整する。

[0032] 第１の鍛造工程、第２の鍛造工程、および冷間圧延工程の加工率は任意である。第１の鍛造工程、第２の鍛造工程、および冷間圧延工程の少なくとも１つの工程におけるこねくり鍛造（１セットあたり）または冷間圧延において、ニオブ素材１の加工率、すなわち断面減少率および厚さ減少率の少なくとも一方は３０％以上であることが好ましい。断面減少率は、ニオブ素材１の直径W方向の断面積の減少率である。厚さ減少率はニオブ素材１の厚さＨ方向の減少率である。なお、第１の鍛造工程では、第１のこねくり鍛造を２セット以上行っている。このときの３０％以上の加工率とは、１セットあたりの加工率である。

[0033] ３０％以上の加工率を有する工程は、冷間工程であることが好ましい。例えば、第１の鍛造工程→第１の熱処理工程→第２の鍛造工程→第２の熱処理工程を行った後であると、加工率３０％以上の冷間圧延を行ったとしても内部歪の発生を抑制しやすい。加工率が低いと内部歪の発生を抑制することができる。しかしながら、各工程を何度も繰り返すことになるため、製造に時間が掛り過ぎてしまう。よって、加工率３０％以上の工程を行うことが好ましい。

[0034] なお、１つの工程の加工率の上限は８０％以下であることが好ましい。一つの工程で８０％を超える加工率でニオブ素材１を加工すると内部歪、割れ、シワなどが発生し易く、さらには熱処理後にスパッタ面の結晶が（２００）面に配向し易くなり、ランダム配向の結晶構造ではなくなる。さらに、冷間圧延において７０％を超える加工率でニオブ素材１を加工すると、熱処理後にスパッタ面の結晶が（２００）面に配向し易くなり、ランダム配向の結晶構造ではなくなる。そのため、圧延工程の加工率の上限は７０％以下であることが好ましい。

[0035] 第１、第２の鍛造工程、および冷間圧延工程の全ての工程において、加工率は３０％以上であることがより好ましい。なお、上記したようにこねくり

鍛造を２セット以上行う場合の加工率とは、１セットあたりのこねくり鍛造の加工率を示す。加工率３０％以上にするためには、例えば断面減少率または厚さ減少率の少なくとも一方を３０％以上にすればよい。さらに、第１、第２の鍛造工程の加工率のそれぞれは４０～８０％であることがより好ましく、冷間圧延工程の加工率は、４０～７０％であることがより好ましい。

[0036] 第３の熱処理工程では、冷間圧延工程後に、第３の熱処理を行うことによりニオブ素材１を再結晶化させる。第３の熱処理工程では、例えば１１００℃以上の温度で第３の熱処理を行う。熱処理条件は、例えば１１５０～１２５０℃×３～６時間であることが好ましい。熱処理雰囲気は、０．１３３Ｐａ以下の真空雰囲気であることが好ましい。酸素含有雰囲気では熱処理中に表面が酸化されるおそれがある。

[0037] 第３の熱処理工程により、冷間圧延工程によりニオブ素材１に生じた内部歪を除去すると共に、ニオブ素材１を再結晶化させることができる。第３の熱処理工程後は、必要に応じ、旋盤加工などの切削加工によりニオブ素材１の形状を整える。また、拡散接合によりバッキングプレートをニオブ素材１に接合する。以上により、スパッタリングターゲットを製造することができる。

[0038] 上記製造方法であれば、例えば平均結晶粒径２５０μｍ以下の微細な結晶構造とランダム配向の結晶構造とを両立させたスパッタリングターゲットを製造することができる。また、純度の高いニオブ素材を使うことにより、例えば、９９．５質量%以上のニオブを含む組成と、純度９９．５%以上で微細結晶構造とランダムな結晶配向の結晶構造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、鋳造組織の残存であるゴーストグレインが無い微細結晶構造を形成することができる。鋳造組織の残存であ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。スパッタリングターゲットの厚さは、たとえば６ｍｍ以上であることが好ましい。

[0039] 平均結晶粒径の測定は、例えば光学顕微鏡写真により単位面積５００μｍ

×５００μｍの拡大写真を撮り、線インターセプト法を用いて行われる。線インターセプト法では、任意の直線（長さ５００μｍ分）を引き、その線上にあるＮｂ結晶粒径の数を数え、（５００μｍ／直線５００μｍ上の結晶の数）により平均の結晶粒径を求める。この作業を３回行った平均値を平均結晶粒径とする。

[0040] 実施形態のスパッタリングターゲットの表面および内部は、ランダム配向の結晶構造を有することが好ましい。例えば、ランダム配向の結晶構造は、厚さ方向の全てに渡って維持されて設けられていることが好ましい。これにより、スパッタレートが変化することなくスパッタリングによる成膜を行うことができるため、成膜された膜の均一性を高めることができる。

[0041] 上記ランダム配向の結晶構造は、例えばＸ線回折（Ｘ‐Ｒａｙ　Ｄｉｆｆｒａｃｔｉｏｎ：ＸＲＤ）法を用いて同定される。例えば、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の条件でＸ線回折法による測定（Ｘ線回折測定）を行う。

[0042] スパッタリングターゲットのスパッタ面（表面）のＸ線回折測定（２θ）により得られるＸ線回折パターンは、結晶の（１１０）面に帰属する第１のピークと、結晶の（２１１）面に帰属する第２のピーク、結晶の（２００）面に帰属する第３のピークとを含む。

[0043] このとき、第２のピークのピーク強度は、第１のピークのピーク強度よりも低く、第３のピークのピーク強度は、第２のピークのピーク強度よりも低い。すなわち、（１１０）面、（２１１）面、（２００）面の各面のピークの相対強度が（１１０）面＞（２１１）面＞（２００）面の順で小さくなる。ランダム配向ではなく特定の結晶配向で配向された結晶構造を有しているとき、各面の相対強度比がずれる。

[0044] Ｘ線回折測定では、（２２０）面、（３１０）面、（２２２）面に帰属する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（１１０）面、（２１１）面、（２００）面に帰属するピークの強度を比較することが重要である。その理由は、これらの面に帰属するピークがＰＤＦ（Ｐｏｗｄｅ

ｒ　Ｄｉｆｆｒａｃｔｉｏｎ　Ｆｉｌｅ）データにおいて、高い強度を有する主要なピークであるためである。

[0045] 第１のピークは１００の相対強度を有し、第２のピークは１７以上４４以下の相対強度を有し、第３のピークは１３以上３５以下の相対強度を有する。すなわち、（１１０）面のピーク強度を１００としたときに、（２１１）面のピーク強度は１７ないし４４の範囲であり、（２００）面のピーク強度は１３ないし３５の範囲である。ランダム配向ではなく特定の結晶配向で配向された結晶構造を有しているとき、各面の相対強度比がずれる。

[0046] ランダム配向がスパッタリングターゲットの厚さ方向における内部に渡って維持されているため、ターゲットの深さ方向、すなわちスパッタリングターゲットの厚さ方向における内部のＸ線回折測定（２θ）により得られるＸ線回折パターンは、上記表面と同様に第１のピークと、第２のピークと、第３のピークとを含む。すなわち、スパッタ面と同様に（１１０）面、（２１１）面、（２００）面のピークの相対強度が（１１０）面＞（２１１）面＞（２００）面の順に小さくなる。

[0047] さらに、上記Ｘ線回折測定によりゴーストグレインの有無も判定することができる。ゴーストグレインが存在するとピーク強度の大小関係が「（１１０）面＞（２１１）面＞（２００）面」でない部分が形成される。また、光学顕微鏡（拡大写真）で組織写真を撮る場合、ゴーストグレインが存在すると、Ｎｂ結晶の粒界が不鮮明な組織がみられる。

[0048] 実施形態のスパッタリングターゲットでは、厚さ方向に沿ってスパッタ面のランダム配向の結晶構造が維持されている。このため、１０ｍｍ以上の厚さを有するスパッタリングターゲットを用いて長時間スパッタリングを行ったとしても、スパッタレートの変化が生じ難く、信頼性が高いスパッタリング特性を示す。また、スパッタ面の直径が３００ｍｍ以上と大型のスパッタリングターゲットであっても、平均結晶粒径２５０μｍ以下かつ均質なランダム配向の結晶構造を維持できる。このため、スパッタリングターゲットの表面のビッカース硬さＨｖが６０～１２０の範囲内であり、ビッカース硬さ

Ｈｖのばらつきが３０％以下である均一な状態を得ることができる。

[0049] すなわち、直径３００ｍｍ以上かつ厚さ１０ｍｍ以上の大型スパッタリングターゲットにおいて、平均結晶粒径２５０μｍ以下かつスパッタ面の均質なランダム配向の結晶構造を厚さ方向に沿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、成膜工程において長期間使用したとしてもスパッタレートの変化が生じにくくなり、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することができる。使用後のスパッタリングターゲットは再利用されることが多い。通常、余ったターゲットを溶解して再度インゴットにして使う。ニオブは高融点金属であるため溶解するには高温炉が必要であり、コスト負荷の要因となる。このため、残余となるターゲット部分が少ない方が好ましい。

[0050] 実施形態の半導体素子の製造方法は、スパッタリングターゲットを用いてスパッタリングする工程を有する。実施形態の半導体素子の製造方法では、スパッタリングターゲットとして上記実施形態のスパッタリングターゲットを用いる。

[0051] 例えば、実施形態の半導体素子の製造方法は、上記スパッタリングターゲットを用いてスパッタリングを行うことによりニオブを含む膜を成膜する工程を具備する。

[0052] ニオブは、窒化ニオブ（ＮｂＮ）として半導体素子のバリア膜に用いられる。このため、窒素含有雰囲気下でスパッタリング工程を行うことが好ましい。実施形態のスパッタリングターゲットであれば、長期間のスパッタリングにおける信頼性が高いことから、半導体素子の信頼性を向上させることができる。

実施例

[0053]（実施例１～５、比較例１～２）

直径Ｗ１００～３００ｍｍ×厚さＨ１００～２００ｍｍの円柱状のニオブ素材（９９．９５質量％以上のニオブを含む高純度ニオブビレット）を用意

し、表１に示す製造工程を施した。なお、表１の加工率（％）として、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、大きい方の値を記載した。上記加工率は、各工程の１回（１セット）あたりの加工率であり、回数（セット数）が２以上の実施例、比較例については１セット目の加工率と同様の加工率とした。また、回数（セット数）が２以上の実施例、比較例では、図３に示すように回毎（セット毎）に直径W方向における圧力付加方向を、第１の圧力付加方向とニオブ素材の上面に沿って第１の圧力付加方向に垂直な第２の圧力付加方向とに交互に変更して各工程を行った。また、表１には、第１の鍛造工程後のニオブ素材のビッカース硬さＨｖの平均値を示す。

[0054]

[表1]

	第1の鍛造工程		第1の鍛造工程後のビッカース硬さHvの平均値	第1の熱処理工程（温度×時間）	第2の鍛造工程		第2の熱処理工程（温度×時間）	冷間圧延工程		第3の熱処理工程（温度×時間）
	回数	加工率（%）			回数	加工率（%）		回数	加工率（%）	
実施例1	3	48	136	1350℃×10時間	1	77	1350℃×10時間	1	68	1150℃×5時間
実施例2	2	49	124	1350℃×10時間	2	77	1350℃×10時間	1	68	1150℃×5時間
実施例3	3	43	140	1350℃×10時間	1	67	1350℃×10時間	1	55	1150℃×5時間
実施例4	2	43	122	1350℃×10時間	2	67	1350℃×10時間	1	55	1150℃×5時間
実施例5	3	46	141	1350℃×10時間	1	67	1350℃×10時間	1	68	1200℃×5時間
比較例1	4	60	154	1350℃×10時間	—		—	1	75	1150℃×5時間
比較例2	1	60	84	1350℃×10時間	—		—	1	75	1150℃×5時間

[0055] 表１の製造工程を経たニオブ素材を旋盤加工して、表２に示すターゲットサイズのスパッタリングターゲットを得た。各ターゲットにおける平均結晶粒径（μｍ）、ランダム配向の有無を確認した。

[0056] スパッタ面および断面から単位面積５００μｍ×５００μｍの拡大写真（光学顕微鏡写真）を撮り、線インターセプト法（３本の直線の平均値）により平均結晶粒径を求めた。スパッタ面およびスパッタ面から厚さ方向に深さ

５ｍｍまで掘ったところから任意の測定箇所を選択し、Ｘ線回折測定（２θ）によりランダム配向の結晶構造の有無を判定した。Ｘ線Ｃｕ－Ｋα（ターゲットＣｕ）、管電圧４０ｋＶ、電流４０ｍＡ、散乱スリット０．６３ｍｍ、受光スリット０．１５ｍｍで上記Ｘ線回折測定を行った。結晶組織はいずれも再結晶化されていた。結果を表２に示す。

[0057]

[表2]

	ターゲットサイズ（直径mm×厚さmm）	平均結晶粒径（μm）	表面				深さ5mm			
			ピーク強度の大小	(110)面の相対強度	(211)面の相対強度	(200)面の相対強度	ピーク強度の大小	(110)面の相対強度	(211)面の相対強度	(200)面の相対強度
実施例1	φ320×12t	183	(110)>(211)>(200)	100	28	27	(110)>(211)>(200)	100	26	18
実施例2	φ320×12t	173	(110)>(211)>(200)	100	35	25	(110)>(211)>(200)	100	40	37
実施例3	φ425×8t	191	(110)>(211)>(200)	100	24	22	(110)>(211)>(200)	100	23	20
実施例4	φ320×12t	198	(110)>(211)>(200)	100	28	21	(110)>(211)>(200)	100	30	24
実施例5	φ425×8t	184	(110)>(211)>(200)	100	32	20	(110)>(211)>(200)	100	39	35
比較例1	φ320×12t	502	(200)>(110)>(211)	100	22	166	(200)>(110)>(211)	100	19	171
比較例2	φ320×12t	617	(200)>(110)>(211)	100	13	122	(200)>(110)>(211)	100	15	121

[0058] 次に、各実施例または比較例に係る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による成膜を行った。そのとき、スパッタリング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。結果を表３に示す。

[0059] [表3]

	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
比較例2	有り

[0060] 表２および表３から、本実施例に係るスパッタリングターゲットでは、スパッタリング後のエロージョン面に鋳造組織の残留物であるゴーストグレインが発見されず、安定したスパッタリング特性を示すことがわかる。これに対し、比較例に係るスパッタリングターゲットでは、ゴーストグレインが発見された。これは鋳造組織が残存し、スパッタ面のランダム配向がスパッタリングターゲットの厚さ方向に渡って維持されていないためである。

[0061] この結果、本実施例に係るスパッタリングターゲットは、信頼性が高いスパッタリング特性を示すことがわかる。このため、半導体素子の信頼性を向上させることが可能となる。

[0062] 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されることが可能であり、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ともに、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。

[0063] 実施形態のスパッタリングターゲットの製造方法によれば、安定したスパッタリング特性を有するスパッタリングターゲットを製造することができる。上記スパッタリングターゲットを用いて半導体素子を製造することにより

、半導体素子の信頼性を向上させることができる。また、スパッタリング後の残余を少なくすることができ、再利用のためのコストも低減することができる。

請求の範囲

[請求項1] 円柱形状を有するニオブ素材の加工を行うことによりスパッタリングターゲットを製造するスパッタリングターゲットの製造方法であって、

前記加工は、

前記ニオブ素材の厚さ方向に平行な方向から前記ニオブ素材に圧力を加えて行う第１の冷間鍛造加工と、前記厚さ方向に垂直な方向から前記ニオブ素材に圧力を加えて行う第２の冷間鍛造加工とを有する加工を１セットの第１のこねくり鍛造としたとき、２セット以上の前記第１のこねくり鍛造を行う第１の鍛造工程と、

前記第１の鍛造工程後に、第１の熱処理を行うことにより前記ニオブ素材を再結晶化させる第１の熱処理工程と、

前記ニオブ素材の厚さ方向に平行な方向から前記ニオブ素材に圧力を加えて行う第３の冷間鍛造加工と、前記厚さ方向に垂直な方向から前記ニオブ素材に圧力を加えて行う第４の冷間鍛造加工とを有する加工を１セットの第２のこねくり鍛造としたとき、前記第１の熱処理工程後に、１セット以上の前記第２のこねくり鍛造を行う第２の鍛造工程と、

前記第２の鍛造工程後に、第２の熱処理を行うことにより前記ニオブ素材を再結晶化させる第２の熱処理工程と、

前記第２の熱処理工程後に、前記ニオブ素材に対し冷間圧延を１回以上行う冷間圧延工程と、

前記冷間圧延工程後に、第３の熱処理を行うことにより前記ニオブ素材を再結晶化させる第３の熱処理工程と、を具備する、スパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項2] １３００℃以上の温度で前記第１の熱処理を行い、

１３００℃以上の温度で前記第２の熱処理を行い、

１１００℃以上の温度で前記第３の熱処理を行う、請求項１記載の

スパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項3] ０．１３３Ｐａ以下の真空雰囲気下で前記第１の熱処理、前記第２の熱処理、および前記第３の熱処理を行う、請求項１記載のスパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項4] １セットの前記第１のこねくり鍛造および前記第２のこねくり鍛造の少なくとも一方による、前記ニオブ素材の加工率が３０％以上８０％未満である、請求項１記載のスパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項5] 前記冷間圧延工程において、２回以上の前記冷間圧延を行い、

１回あたりの前記冷間圧延による、前記ニオブ素材の加工率が３０％以上７０％未満である、請求項１記載のスパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項6] 前記第１の鍛造工程後の前記ニオブ素材のビッカース硬さの平均値は、１００以上である、請求項１記載のスパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項7] 前記ニオブ素材は、９９．５質量％以上のニオブを含む、請求項１記載のスパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項8] ９９．５質量％以上のニオブを含む組成と、

２５０μｍ以下の平均結晶粒径を有する結晶を含む結晶構造と、を具備するスパッタリングターゲットであって、

前記スパッタリングターゲットの表面のＸ線回折測定により得られるＸ線回折パターンは、前記結晶の（１１０）面に帰属する第１のピークと、前記結晶の（２１１）面に帰属し、かつ前記第１のピークのピーク強度よりも低いピーク強度を有する第２のピークと、前記結晶の（２００）面に帰属し、かつ前記第２のピークのピーク強度よりも低いピーク強度を有する第３のピークとを含む、スパッタリングターゲット。

[請求項9] 前記スパッタリングターゲットの厚さ方向における内部のＸ線回折

測定により得られるＸ線回折パターンは、前記第１のピークと、前記第２のピークと、前記第３のピークとを含む、請求項８記載のスパッタリングターゲット。

[請求項10] 前記スパッタリングターゲットの表面および内部は、ランダム配向の前記結晶構造を有する、請求項９記載のスパッタリングターゲット。

[請求項11] 前記第１のピークは、１００の第１の相対強度を有し、

前記第２のピークは、１７以上４４以下の第２の相対強度を有し、

前記第３のピークは、１３以上３５以下の第３の相対強度を有する、請求項８記載のスパッタリングターゲット。

[請求項12] ６ｍｍ以上の厚さを有する、請求項８記載のスパッタリングターゲット。

[請求項13] 前記スパッタリングターゲットのビッカース硬さのばらつきは、３０％以下である、請求項８記載のスパッタリングターゲット。

[請求項14] 請求項８記載のスパッタリングターゲットを用いてスパッタリングを行うことによりニオブを含む膜を成膜する工程を具備する、半導体素子の製造方法。

[請求項15] 窒素含有雰囲気下で前記スパッタリングを行う、請求項１４記載の半導体素子の製造方法。

補正された請求の範囲
[2015年3月26日(26.03.2015)国際事務局受理]

［請求項１］ （補正後）円柱形状を有するニオブ素材の加工を行うことによりスパッタリングターゲットを製造するスパッタリングターゲットの製造方法であって、

前記加工は、

前記ニオブ素材の厚さ方向に平行な方向から前記ニオブ素材に圧力を加えて行う第１の冷間鍛造加工と、前記厚さ方向に垂直な方向から前記ニオブ素材に圧力を加えて行う第２の冷間鍛造加工とを有する加工を１セットの第１のこねくり鍛造としたとき、２セット以上の前記第１のこねくり鍛造を行う第１の鍛造工程と、

前記第１の鍛造工程後に、１３００℃以上の温度で第１の熱処理を行うことにより前記ニオブ素材を再結晶化させる第１の熱処理工程と、

前記ニオブ素材の厚さ方向に平行な方向から前記ニオブ素材に圧力を加えて行う第３の冷間鍛造加工と、前記厚さ方向に垂直な方向から前記ニオブ素材に圧力を加えて行う第４の冷間鍛造加工とを有する加工を１セットの第２のこねくり鍛造としたとき、前記第１の熱処理工程後に、１セット以上の前記第２のこねくり鍛造を行う第２の鍛造工程と、

前記第２の鍛造工程後に、１３００℃以上の温度で第２の熱処理を行うことにより前記ニオブ素材を再結晶化させる第２の熱処理工程と、

前記第２の熱処理工程後に、前記ニオブ素材に対し冷間圧延を１回以上行う冷間圧延工程と、

前記冷間圧延工程後に、１１００℃以上の温度で第３の熱処理を行うことにより前記ニオブ素材を再結晶化させる第３の熱処理工程と、を具備し、

１セットの前記第１のこねくり鍛造、１セットの前記第２のこねくり鍛造、および１回の前記冷間圧延の少なくとも一つにおける前記ニオブ素材の加工率は３０％以上８０％以下である、スパッタリングターゲットの製造方法。

補正された用紙（条約第19条）

[請求項２]　（削除）

[請求項３]　０．１３３Ｐａ以下の真空雰囲気下で前記第１の熱処理、前記第２の熱処理、および前記第３の熱処理を行う、請求項１に記載のスパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項４]　（削除）

[請求項５]　前記冷間圧延工程において、２回以上の前記冷間圧延を行い、

１回あたりの前記冷間圧延による、前記ニオブ素材の加工率が３０％以上７０％未満である、請求項１記載のスパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項６]　前記第１の鍛造工程後の前記ニオブ素材のビッカース硬さの平均値は、１００以上である、請求項１記載のスパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項７]　前記ニオブ素材は、９９．５質量％以上のニオブを含む、請求項１記載のスパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項８]　（補正後）　請求項１記載のスパッタリングターゲットの製造方法を用いて製造されたスパッタリングターゲットであって、

９９．５質量％以上のニオブを含む組成と、

２５０μｍ以下の平均結晶粒径を有する結晶を含む結晶構造と、を具備し、

前記スパッタリングターゲットの表面および厚さ方向における内部のＸ線回折測定により得られるＸ線回折パターンは、前記結晶の（１１０）面に帰属する第１のピークと、前記結晶の（２１１）面に帰属し、かつ前記第１のピークのピーク強度よりも低いピーク強度を有する第２のピークと、前記結晶の（２００）面に帰属し、前記第２のピークのピーク強度よりも低いピーク強度を有する第３のピークとを含み、

前記スパッタリングターゲットの前記表面および前記内部は、ランダム配向である前記結晶構造を有する、スパッタリングターゲット。

[請求項９]　（削除）

[請求項10]　（削除）

[請求項11] 前記第１のピークは、１００の第１の相対強度を有し、
前記第２のピークは、１７以上４４以下の第２の相対強度を有し、
前記第３のピークは、１３以上３５以下の第３の相対強度を有する、請求項８記載のスパッタリングターゲット。

[請求項12] ６ｍｍ以上の厚さを有する、請求項８記載のスパッタリングターゲット。

[請求項13] 前記スパッタリングターゲットのビッカース硬さのばらつきは、３０％以下である、請求項８記載のスパッタリングターゲット。

[請求項14] 請求項８記載のスパッタリングターゲットを用いてスパッタリングを行うことによりニオブを含む膜を成膜する工程を具備する、半導体素子の製造方法。

[請求項15] 窒素含有雰囲気下で前記スパッタリングを行う、請求項１４に記載の半導体素子の製造方法。

条約第１９条（１）に基づく説明書

１．補正の根拠

補正後の請求項１は、補正前の請求項１における第１ないし第３の熱処理の温度と、１セットの第１のこねくり鍛造、１セットの第２のこねくり鍛造、および１回の冷間圧延の少なくとも一つにおけるニオブ素材の加工率とを限定したものである。当該補正は、出願時の明細書の段落［００２５］、［００２９］、［００３２］、［００３４］、［００３６］に基づくものである。

補正後の請求項８は、補正後の請求項１の従属項とするために補正前の請求項８に「請求項１記載のスパッタリングターゲットを用いて製造されたスパッタリングターゲットであって」の記載を追加し、さらに補正前の請求項８にスパッタリングターゲットの内部のＸ線回折パターンを限定し、「スパッタリングターゲットの表面および内部は、ランダム配向である結晶構造を有する」構成を追加したものである。当該補正は、出願時の明細書の段落［００３８］－［００４６］に基づくものである。

２．国際調査報告及び国際調査機関の見解書に対して

文献１（ＪＰ２００９－１０８４１２Ａ）、文献２（ＪＰ２００７－０７７５０７Ａ）、文献３（ＪＰ２００３－１７１７５９Ａ）、文献４（ＷＯ２０１１／１１１３７３Ａ１）、文献５（ＪＰ２００９－５２８９２２Ａ）、文献６（ＪＰ２００４－２４４６６４Ａ）、および文献７（ＪＰ２００８－２４０１１２Ａ）には、補正後の請求項１のスパッタリングターゲットの製造方法における「第１の鍛造工程」と、「第１の熱処理工程」と、「第２の鍛造工程」と、「第２の熱処理工程」と、「冷間圧延工程」と、「第３の熱処理工程」とを具備することについて開示されていない。

文献１には、補正後の請求項１のスパッタリングターゲットの製造方法と同様な「第１の冷間鍛造工程および第２の冷間鍛造工程において圧力を加える方向を変えること」、および「各工程における加工率」について少なくとも記載されていない。

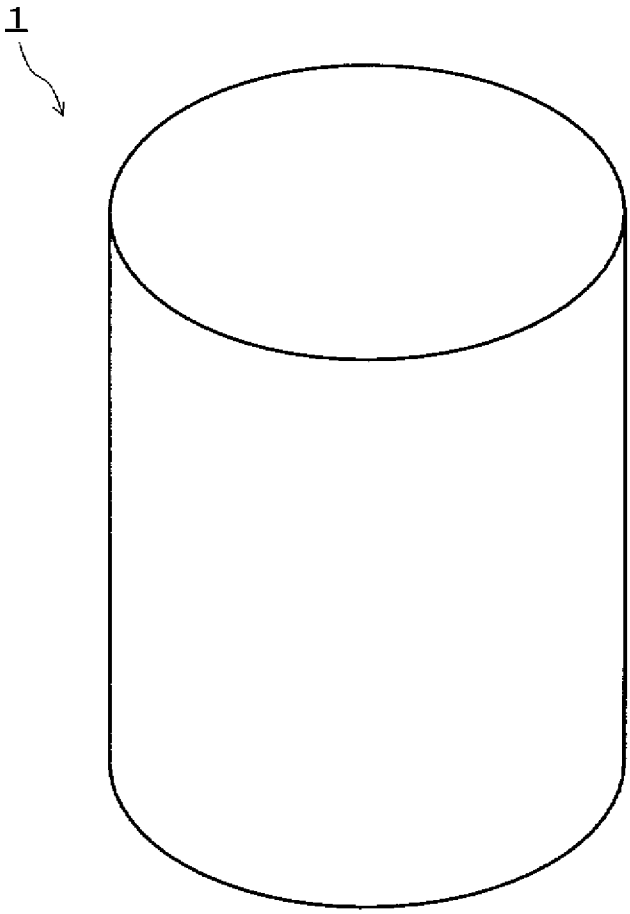
文献２および文献３のそれぞれは、補正後の請求項１のスパッタリングターゲットの製造方法と明らかに構成が異なる。

文献４には、補正後の請求項１のスパッタリングターゲットの製造方法と同様な「第２の熱処理工程後に冷間圧延工程を行うこと」および「第３の熱処理工程」について少なくとも記載されていない。

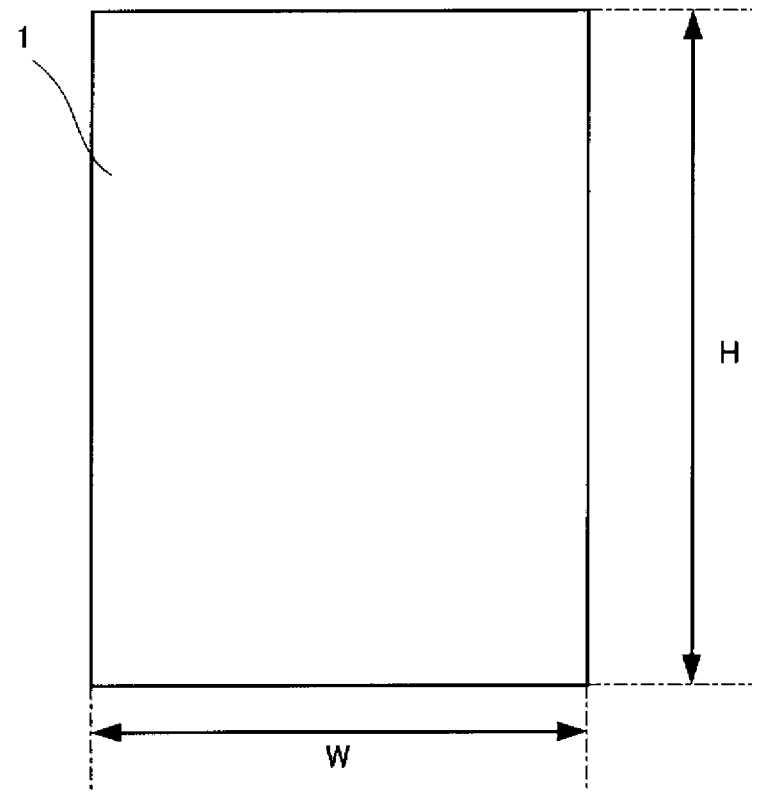
文献５ないし文献７のそれぞれは、補正後の請求項１のスパッタリングターゲットの製造方法と明らかに構成が異なる。

以上のように、補正後の請求項１のスパッタリングターゲットの製造方法は、文献１ないし文献７に開示されていない「ニオブ素材の厚さ方向に平行な方向からニオブ素材に圧力を加えて行う第１の冷間鍛造加工と、厚さ方向に垂直な方向からニオブ素材に圧力を加えて行う第２の冷間鍛造加工とを有する加工を１セットの第１のこねくり鍛造としたとき、２セット以上の第１のこねくり鍛造を行う第１の鍛造工程」と、「第１の鍛造工程後に、１３００℃以上の温度で第１の熱処理を行うことによりニオブ素材を再結晶化させる第１の熱処理工程」と、「ニオブ素材の厚さ方向に平行な方向からニオブ素材に圧力を加えて行う第３の冷間鍛造加工と、厚さ方向に垂直な方向からニオブ素材に圧力を加えて行う第４の冷間鍛造加工とを有する加工を１セットの第２のこねくり鍛造としたとき、２セット以上の第２のこねくり鍛造を行う第２の鍛造工程」と、「第２の鍛造工程後に、１３００℃以上の温度で第２の熱処理を行うことによりニオブ素材を再結晶化させる第２の熱処理工程」と、「第２の熱処理工程後に、ニオブ素材に対し冷間圧延を１回以上行う冷間圧延工程」と、「冷間圧延工程後に、１１００℃以上の温度で第３の熱処理を行うことによりニオブ素材を再結晶化させる第３の熱処理工程」と、を具備し、「１セットの第１のこねくり鍛造、１セットの第２のこねくり鍛造、および１回の冷間圧延の少なくとも一つにおけるニオブ素材の加工率は３０％以上８０％未満である」という特別な技術的特徴を有する。よって、補正後の請求項１、および削除した請求項２、４、９、１０を除く請求項３、５－８、１１－１５に係る発明は、新規性および進歩性を有し、かつ明細書により十分裏付けがされている。

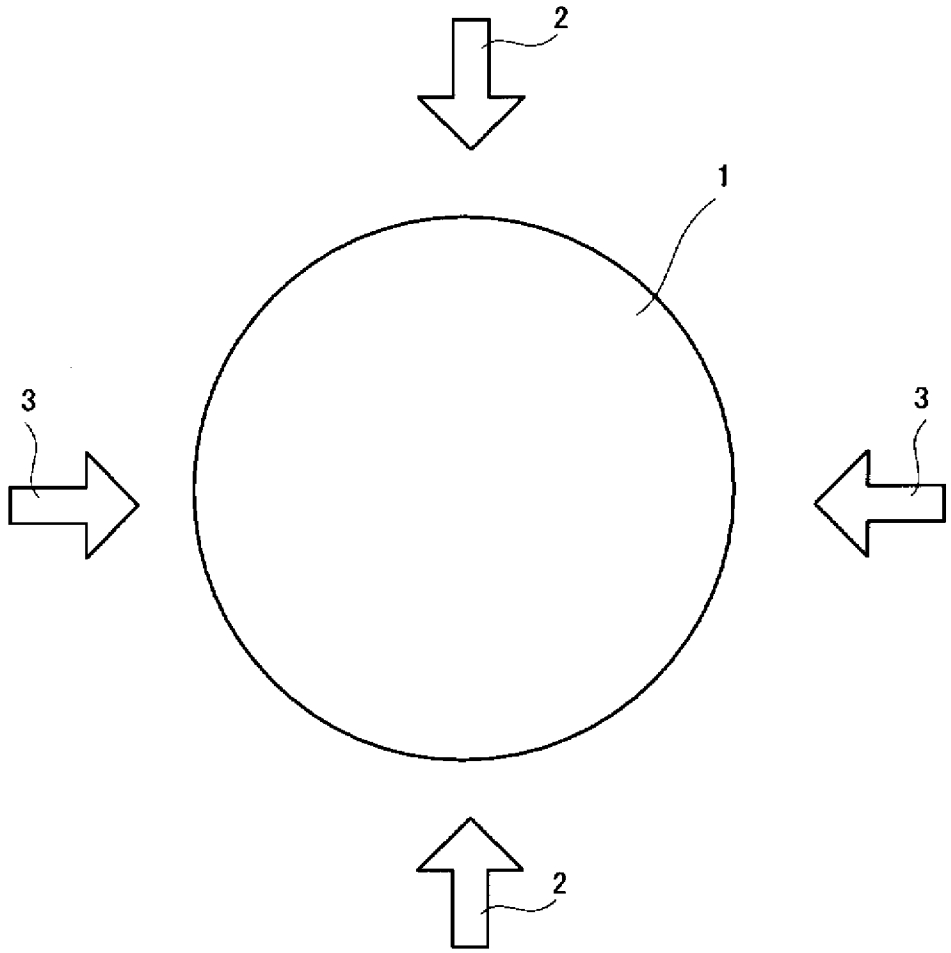
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/005444

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C14/34(2006.01)i, *C22F1/18*(2006.01)i, *H01L21/285*(2006.01)i, *C22F1/00*(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)
C23C14/34, C22F1/18, H01L21/285, C22F1/00

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2009-108412 A (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 21 May 2009 (21.05.2009), paragraphs [0015], [0023], [0025], [0029] (Family: none)	1,2,7 3-6 8-15
Y	JP 2007-77507 A (Toshiba Corp.), 29 March 2007 (29.03.2007), paragraphs [0029] to [0031] (Family: none)	3
Y	JP 2003-171759 A (Toshiba Corp.), 20 June 2003 (20.06.2003), paragraphs [0028] to [0031] (Family: none)	3

☒ 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
21 January 2015 (21.01.15)	03 February 2015 (03.02.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/005444

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/111373 A1 (Toshiba Corp.), 15 September 2011 (15.09.2011), claim 1; paragraphs [0012], [0013], [0018], [0019] & US 2013/0001069 A1 & CN 102791905 A	4-6
X Y	JP 2009-528922 A (Cabot Corp.), 13 August 2009 (13.08.2009), paragraphs [0001], [0049], [0050] & US 2007/0209741 A1 & US 2013/0149553 A1 & FR 2900584 A & KR 10-2008-0098414 A & CN 101374611 A	8-13 14,15
X Y	JP 2004-244664 A (Toshiba Corp.), 02 September 2004 (02.09.2004), claims 1, 4; paragraph [0024]; table 1; examples 1 to 5 (Family: none)	8-13 14,15
Y	JP 2008-240112 A (Toshiba Corp.), 09 October 2008 (09.10.2008), paragraph [0055] & US 2008/0242087 A1	14,15
A	JP 2007-302996 A (Ulvac Materials, Inc.), 22 November 2007 (22.11.2007), claim 1; example 1 & US 2007/0240795 A1	1-15

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／００５４４４

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, C22F1/18(2006.01)i, H01L21/285(2006.01)i, C22F1/00(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C23C14/34, C22F1/18, H01L21/285, C22F1/00

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	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamⅢ)

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
X Y A	JP 2009-108412 A (日鉱金属株式会社) 2009.05.21, 【0015】、【0023】、【0025】、【0029】（ファミリーなし）	1,2,7 3-6 8-15
Y	JP 2007-77507 A (株式会社東芝) 2007.03.29, 【0029】-【0031】（ファミリーなし）	3
Y	JP 2003-171759 A (株式会社東芝) 2003.06.20, 【0028】-【0031】(ファミリーなし)	3

☑　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	国際調査報告の発送日
２１．０１．２０１５	０３．０２．２０１５

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　５３７１
安齋　美佐子
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	WO 2011/111373 A1 (株式会社東芝) 2011.09.15, 【請求項 1】、【0012】、【0013】、【0018】、【0019】 & US 2013/0001069 A1 & CN 102791905 A	4-6
X	JP 2009-528922 A (キャボット　コーポレイション) 2009.08.13,	8-13
Y	【0001】、【0049】、【0050】 & US 2007/0209741 A1 & US 2013/0149553 A1 & FR 2900584 A & KR 10-2008-0098414 A & CN 101374611 A	14, 15
X	JP 2004-244664 A (株式会社東芝) 2004.09.02, 【請求項 1】、【請求	8-13
Y	項 4】、【0024】、【表 1】、実施例 1-5 (ファミリーなし)	14, 15
Y	JP 2008-240112 A (株式会社東芝) 2008.10.09, 【0055】 & US 2008/0242087 A1	14, 15
A	JP 2007-302996 A (アルバックマテリアル株式会社) 2007.11.22, 【請求項 1】、実施例 1 & US 2007/0240795 A1	1-15