

(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
2017年9月28日(28.09.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/164302 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
C22C 1/02 (2006.01) C22F 1/18 (2006.01)
C22C 14/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/011696
- (22) 国際出願日: 2017年3月23日(23.03.2017)
- (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 2016-062545 2016年3月25日(25.03.2016) 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: 小田 国博(ODA Kunihiro); 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 J X 金属株式会社 磯原工場内 Ibaraki (JP). 浅野 孝幸(ASANO Takayuki); 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 J X 金属株式会社 磯原工場内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 小越 勇, 外(OGOSHI Isamu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門2丁目9番14号 発明会館5階 小越国際特許事務所 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, 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, 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))



WO 2017/164302 A1

(54) Title: Ti-Nb ALLOY SPUTTERING TARGET AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: Ti-Nb合金スパッタリングターゲット及びその製造方法

(57) Abstract: A sputtering target containing 0.1-30 at% Nb, the remainder comprising Ti and unavoidable impurities, the Ti-Nb alloy sputtering target characterized by having an oxygen content of 400 wppm or less. The present invention is easily worked due to having a low oxygen content and low hardness, and has good surface quality, and therefore has the excellent effect that the occurrence of particles during sputtering can be suppressed.

(57) 要約: Nbを0.1~30at%含有し、残余がTi及び不可避免的不純物からなるスパッタリングターゲットであって、酸素含有量が400wtppm以下であることを特徴とするTi-Nb合金スパッタリングターゲット。本発明は、酸素含有量が低く、低硬度のため加工が容易であって良好な表面性状を有することから、スパッタ時においてパーティクルの発生を抑制することができるという優れた効果を有する。

明 細 書

発明の名称：

T i - N b 合金スパッタリングターゲット及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体集積回路の配線におけるバリア層の形成に適した T i - N b 合金スパッタリングターゲット及びその製造方法に関し、特に、溶解法で作製した T i - N b 合金スパッタリングターゲット及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 大規模集積回路（L S I）における配線幅の微細化は鈍化傾向があるものの、依然として微細化による高集積化、低消費電力化が求められており、物理気相成長法等の蒸着技術の進歩も相まって、その流れは現在も続いている。一方、素子を構成する材料については大きな技術革新のないまま、改良を重ねる形で主要材料に合金元素を添加する等に留まり、2000年頃に導入された C u 配線および拡散バリア材の T a は、今もなお主流となっている。またゲート電極の周辺においても、T i、N i 合金、Wなどが主な材料として踏襲されている。中でも、T i は、L S I を構成する材料として歴史が古く、A l 配線の拡散バリア材として使用され、また、ゲート電極のサリサイド用、あるいはメタルゲート材として各所に使用されていた。

[0003] C u 配線用バリア材として、T a はその原料の高価さ故に、製造のコスト高を招いており、比較的安価な N b や、A l 配線用バリア材として実績のある T i などの代替材料が常々検討されている。しかし、配線微細化が進むにつれ、その要求特性が厳しくなる最中、T a を超える特性が得られていないのが現状である。

ところが近年、C o 材料を C u 配線ライナー材として使用する動きが加速して、対になる T a も材料変更の可能性がでてきた。さらに、メタルゲート用の純 T i 材料も、細線化による耐熱性が求められ、N i から N i P t への移

行と同じように合金添加の機運が高まっている。Tiにおける合金添加元素はAlやNbなどが実用化、又は試験レベルで評価されているが、比較的早い時期から検討されていたTaについても再度検討されるようになってきている。

[0004] これまで、Ti-Nb合金は、Nbの高い融点故、溶解法による合金化が難しく、また得られる合金インゴットが高硬度なため塑性加工が難しく、粉末冶金法による作製が一般的であった。しかし、粉末冶金法は成形が容易である一方で、原料表面積の大きさから酸素含有量が高く、スパッタ法による成膜した膜質に問題がある場合が多いため、量産化には至っていない。

以下に、LSI用拡散バリア層としてのTi合金に関する先行技術を提示する。特許文献1～3には、絶縁膜と導電層（配線）との間にチタン合金からなるバリア膜を形成することが開示されている。また、特許文献4～6には、Ti合金スパッタリングターゲットが開示されている。

しかし、特許文献4、6は粉末冶金法によるターゲットであり、上述の酸素含有量に起因する特性劣化という問題がある。特許文献5は、溶解鑄造法で作製したTi合金スパッタリングターゲットを開示するが、この技術は、超高融点Nbと800℃近い融点差を持つTi材料とを真空スカル溶解で溶解することを示唆するのみであり、その溶解の均一性に関する問題点や、原料選定による酸素含有量に関する問題点等について認識はなく、ターゲットの特性改善に関する言及は一切なされていない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2001-110751号公報

特許文献2：特開2008-98284号公報

特許文献3：特開2010-123586号公報

特許文献4：特開平1-290766号公報

特許文献5：特表2004-506814号公報

特許文献6：特許第5701879号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、スパッタリングの際に発生するパーティクルを抑制することができるTi-Nb合金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。特に、ターゲットの酸素濃度を低減することで、ビッカース硬度を低下させることができると共に、スパッタリングの際に酸素に起因するパーティクルの発生量を低減することができるTi-Nb合金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

[0007] 原料形状や溶解条件を適切に調整することで、酸素濃度を下げることができ、低硬度のTi-Nb合金を作製することができるとの知見を得た。この知見に基づいて、本願は、以下の発明を提供する。

1) Nbを0.1~30at%含有し、残余がTi及び不可避免的不純物からなるスパッタリングターゲットであって、酸素含有量が400wtppm以下であることを特徴とするTi-Nb合金スパッタリングターゲット。

2) 酸素含有量のばらつきが20%以内であることを特徴とする上記1)記載のTi-Nb合金スパッタリングターゲット。

3) ビッカース硬さが400Hv以下であることを特徴とする上記1)又は2)記載のTi-Nb合金スパッタリングターゲット。

4) ビッカース硬さのばらつきが10%以内であることを特徴とする上記3)記載のTi-Nb合金スパッタリングターゲット。

5) 表面粗さRaが1.0μm以下であることを特徴とする上記1)~4)のいずれかーに記載のTi-Nb合金スパッタリングターゲット。

6) 純度が4N以上であることを特徴とする上記1)~5)のいずれかーに記載のTi-Nb合金スパッタリングターゲット

7) 相対密度が99.9%以上であることを特徴とする上記1)~6)のいずれかーに記載のTi-Nb合金スパッタリングターゲット。

8) 厚さ1mm以上5mm以下、10mm角以上50mm角以下のTi材と

、厚さ0.5 mm以上2 mm以下、幅2 mm以上50 mm以下のNb材を用意し、次に、前記Ti材を真空溶解炉に投入して溶解した後、Nb材を添加してTi-Nbを合金化し、次に、この合金溶湯を坩堝にて鑄造してインゴットを作製し、得られたTi-Nb合金インゴットをターゲット形状に塑性加工することを特徴とするTi-Nb合金スパッタリングターゲットの製造方法。

9) Ti材を真空溶解炉に投入して溶解した後、Nb材を複数回に分けて添加することを特徴とする上記8)記載のTi-Nb合金スパッタリングターゲットの製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明は、溶解鑄造で作製したTi-Nbスパッタリングターゲットにおいて、その酸素濃度を低減することで、ターゲットの硬度を低下させることができると共に、スパッタリングの際に酸素に起因するパーティクルの発生量を低減することができる。また硬度の低下は、ターゲットの加工性や切削性を向上させることができ、良好な表面性状が得られるので、ターゲット表面の加工跡などに起因する異常放電を抑制することができるという優れた効果を有する。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]スパッタリングターゲットの各種測定箇所を示す図である。

[図2]スパッタリングターゲットの純度測定箇所を示す図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明は、溶解鑄造法で作製されるTi-Nb合金スパッタリングターゲットであり、その構成成分は、Nb:0.1~30 at%、残余:Ti及び不可避免的不純物からなるものである。本発明のスパッタリングターゲットにおいて、Nb含有量が0.1 at%未満であると、Ti膜の膜質(密着性、耐熱性)改善効果が得られず、一方、Nb含有量が30 at%を超えると、溶解中のNbに溶け残りが発生し材料の均質化が困難となる。そのため、Nb含有量はこの範囲とする。

[0011] 本発明のスパッタリングターゲットは溶解鑄造法によって作製するため、粉末焼結法に比べて、酸素含有量を低減させることができるが、本発明では、さらに原料形状を調整することで、さらなる酸素低減を可能とし、具体的には、酸素含有量を400wtppm以下まで達成可能としている。これにより、ターゲットの低硬度化と、酸素を起因とするスパッタ時のパーティクル発生を抑制することが可能となる。

[0012] また、本発明は、上記酸素含有量のばらつきを20%以内とすることができる。酸素濃度のばらつきが20%超であると、ターゲット面内の硬度もばらつき、均一な表面性状が得られないため、好ましくない。酸素含有量のばらつきを抑えるために、高融点金属材料であるNb（融点：2469℃）の投入原料をできる限り細かくする必要があるが、原料を細かくし過ぎると表面に吸着する酸素が増加してしまうため、投入原料のサイズの調整が非常に重要である。本発明では、後述のようにサイズを厳密に制御することによって、酸素含有量とそのばらつきの相反する問題を解決している。

[0013] 酸素含有量のばらつきは、図1の通り、ターゲットの面内9箇所（中心1箇所、直行する2本の直径上の、半径の1/2の位置4箇所及び外周より10mm内側の位置4箇所）から採取した小片（0.5～1g）について、LECO法を用いてそれぞれの酸素含有量を測定する。そして、以下の式から、酸素含有量のばらつきを算出する。

$$\text{式：酸素含有量のばらつき（\%）} = (\text{最大値} - \text{最小値}) / \text{平均値} \times 100$$

[0014] 本発明のTi-Nb合金スパッタリングターゲットは、ビッカース硬さが400HV以下であることが好ましい。より好ましくは300HV以下、さらに好ましくは200HV以下である。ビッカース硬さが低いほど、塑性加工や切削加工等が容易になり、ターゲットの仕上げ形状を良好なものとすることができる。そして良好な表面性状は、スパッタ時のパーティクルの発生を抑制することができるという優れた効果を有する。

[0015] 金属又は合金は通常、純度が高くなるほど硬度が低下するため、低硬度の材

料を得るためには、精製能力を上げて不純物を低減することが考えられる。しかし、そのような場合、精製プロセスが増えて生産コストが増加するという問題がある。また、酸素は、ガス成分であって他の金属不純物と異なり、通常の精製プロセスでは、その低減に限界がある。本発明は、ターゲット（原料）中の酸素に着目し、純度4N～5Nであっても、酸素濃度を極力低減することにより、高硬度ターゲットを実現するものである。

[0016] 前記Ti-Nb合金スパッタリングターゲットのビッカース硬さは、ターゲット面内において、そのばらつきが10%以内であることが好ましい。ビッカース硬さの面内のばらつきが10%超であると、場所によって表面性状が変化して、均一な成膜が困難になるおそれがある。本発明においてビッカース硬さのばらつきは、図1の通り、ターゲットの面内9箇所（中心1箇所、直行する2本の直径上の、半径の1/2の位置4箇所及び外周より10mm内側の位置4箇所）から採取した小片（5～10g）について、JIS Z 2244のビッカース硬度試験方法を用いてそれぞれの硬度を測定する。そして、以下の式から、硬度のばらつきを算出する。

$$\text{式：ビッカース硬度のばらつき（\%）} = (\text{最大値} - \text{最小値}) / \text{平均値} \times 100$$

[0017] また、本発明は、スパッタリングターゲットの表面粗さRaが1.0μm以下であることが好ましい。先述の通り、本発明は、そのTi-Nb合金ターゲットの硬度を低くすることができるので、切削加工を容易に行うことが可能となり、表面粗さRa1.0μm以下の優れた表面性状を有するターゲットを作製することができる。そして、これにより成膜特性を向上させることができる。

なお、本発明の表面粗さは、図1の通り、ターゲットの面内9箇所（中心1箇所、直行する2本の直径上の、半径の1/2の位置4箇所及び外周より10mm内側の位置4箇所）について、JIS B 0601の表面性状の測定方法を用いてそれぞれの表面粗さを測定し、平均する。

[0018] 本発明は、純度が4N（99.99%）以上5N（99.999%）以下で

あることが好ましい。ここで、純度4Nとは、グロー放電質量分析法（GDMS）にて分析し、Na、Al、Si、K、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zrの合計値が100ppm未満であることを意味する。不純物が多く含まれると膜質を低下させて、所望の膜特性が得られないことがあるためである。また、Ti-Nb合金は、純度と硬度が比例する関係にあり、純度を高くすることで硬度を低下させることができる。本発明において純度は、図2の通りインゴット（ターゲット材）のトップ面又はボトム面から内側10mmの部位を2mm厚でスライスして円盤状サンプルを作製し、そのサンプルの中心から小片（2mm×2mm×15mm）を採取して、GDMS分析し、上記不純物含有量を測定する。

なお、Nb原料は、一般にTa不純物を除去することが難しいため、Taを含んだ純度表記をすると2N程度となることがあるが、Taの存在はバリア用途の特性を阻害することはないため、Nb純度は、上記のようにTaを除いた金属不純物から算出することができる。

[0019] 本発明のTi-Nb合金スパッタリングターゲットは、鑄造で作製するため、粉末を焼結して作製した場合に比べて、密度が高くなる。粉末を焼結して作製した場合、その焼結体（ターゲット材）の相対密度は97%程度であるが、本発明の場合、相対密度99.9%以上を達成することができる。このような高密度ターゲットは、パーティクルの抑制に寄与することができる。本発明における相対密度は、以下の式で表されるように、アルキメデス法によって評価されるTi-Nbの測定評価密度の、Ti-Nbの理論密度に対する割合で示すものである。

$$\text{式：相対密度（\%）} = (\text{アルキメデス密度} / \text{理論密度}) \times 100$$

ここで、Ti-Nbの理論密度は、ターゲット中のNb原子の割合をN（%）とした場合、以下の式によって表される。

$$\text{式：理論密度（g/cm}^3\text{）} = (4787 - 45.04 \times N) / (1061 - 0.227 \times N)$$

[0020] 本発明のTi-Nb合金スパッタリングターゲットは、次の方法で作製する

ことができる。まず、純度4 N以上のTi原料と純度4 N以上のNb原料とを、所望の原子比率になるような量を用意する。このとき、原料の表面積が大きいと酸素濃度が高くなるため、表面積が小さい原料を使用することが好ましい。特に、Ti材は厚み1 mm以上5 mm以下、10 mm角以上50 mm角以下のタイル状にすることが好ましく、Nb材は厚さ0.5 mm以上2 mm以下、幅2 mm以上50 mm以下、長さは適宜選択する板状あるいはリボン状の形状とすることが好ましい。このような形状の原料は、各々の金属材料のインゴットを切削、研削して作製される端材を、一定のサイズに調整することで作製することができる。なお、その後は付着した汚れを除去するために、洗浄、脱脂、必要に応じて、酸洗を行う。

[0021] 次に、原料を $\phi 150\text{ mm} \times 200\text{ mm L}$ の水冷銅坩堝を備えた真空スカル溶解炉に投入して、溶解する。このとき、Nb原料については、Ti原料のみの溶解を確認した後、複数回に分けて追い添加する。これは、Nbの含有量が0.1~3 at%までは、Ti材料と同時投入しても溶解可能であるが、Nbの含有量が3~30 at%の範囲においては、上述の複数回追い添加によるNb材料投入を行うことで溶解材料（材料中の酸素も含め）の均一性を良好に保つことが可能となるためである。

このようにして、低Nb組成の溶解合成を促進させ、Nb融点 2469°C よりもはるかに低い溶解温度で溶湯の流動性を維持させることも可能となり、Nbの融点付近の高温に曝されたTi（融点 1668°C ）が飛散、揮発することなく、組成を精密に制御することができる。

[0022] 次に、狙い組成に対して準備した原料をすべて溶解して合成させたTi-Nb合金の溶湯を水冷銅坩堝中で冷却して、Ti-Nb合金インゴットを作製する。その後、このインゴットを $700\sim 1200^{\circ}\text{C}$ で熱間鍛造を行い、その後、 $700\sim 1000^{\circ}\text{C}$ で熱間圧延を行う。必要に応じて、二次鍛造、二次圧延を行うことも可能である。上記工程によって、本発明は特に制限されるものではなく、形状や組織調整のため、鍛造、圧延の回数や温度は、適宜選択することができる。

[0023] 次に、この塑性加工したTi-Nb合金の表面を切削、研磨などの機械加工をして、所望の表面性状に仕上げる。以上の工程を経て、本発明の特徴を備えたTi-Nb合金スパッタリングターゲットを製造することができる。そして、このようなターゲットは、スパッタ時のパーティクルの発生を抑制することができると共に、形成した膜の密着性及び耐熱性を向上させることができる。

実施例

[0024] 以下、実施例に基づいて説明する。なお、本実施例はあくまで理解を容易にするための一例であり、この例によって何ら制限されるものではない。すなわち、本発明は特許請求の範囲によってのみ制限されるものであり、本発明で説明する実施例以外の種々の変形を包含するものである。

[0025] (実施例1)

30mm角、2mm厚さのTi原料(純度4N以上)と、10mm幅、50mm長さ1mm厚さのリボン状Nb原料(Ta除く純度4N以上)を用意し、これらをTiが99.9at%、Nbが0.1at%となるように秤量して、溶解炉に投入した。次に、これをTi材が溶解するような出力で真空スカル溶解して、Ti-Nb合金とした後、この合金溶湯を水冷銅坩堝中で冷却した。次に、このTi-Nb合金インゴットを700℃で熱間鍛造した後、700℃で熱間圧延を施した。その後、この塑性加工したTi-Nb合金を切削、研磨などの機械加工をして、所望の表面性状に仕上げた。

[0026] 以上の工程によって得られたスパッタリングターゲットについて、酸素含有量、相対密度、ビッカース硬さ、表面粗さについて調べた。その結果、酸素含有量380wtppm(ばらつき:18%)、相対密度100%、ビッカース硬さ150Hv(ばらつき:10%)、表面粗さRa0.4μmであった。スパッタリングの条件は、投入電力15kw、Arガス流量を8sccmとし、75kWhrのプレススパッタリングを実施した後、12インチ径のシリコン基板上に15秒間成膜した。基板上に付着した0.1μm以上の大きさのパーティクル数は3個であった。また、形成した膜について耐熱試験

(700℃で加熱)を行った結果、剥離等は見られず、良好な密着性、耐熱性を示した。

[0027] (実施例2)

30mm角、2mm厚さのTi原料(純度4N以上)と、10mm幅、50mm長さ1mm厚さのリボン状Nb原料(Ta除く純度4N以上)を用意し、これらをTiが98at%、Nbが2at%となるように秤量して、溶解炉に投入した。次に、これをTi材が溶解するような出力で真空スカル溶解して、Ti-Nb合金とした後、この合金溶湯を水冷銅坩堝中で冷却した。次に、このTi-Nb合金インゴットを700℃で熱間鍛造した後、700℃で熱間圧延を施した。その後、この塑性加工したTi-Nb合金を切削、研磨などの機械加工をして、所望の表面性状に仕上げた。

[0028] 以上の工程によって得られたスパッタリングターゲットについて、酸素含有量、相対密度、ビッカース硬さ、表面粗さについて調べた。その結果、酸素含有量350wtppm(ばらつき:18%)、相対密度100%、ビッカース硬さ180Hv(ばらつき:10%)、表面粗さRa0.4μmであった。スパッタリングの条件は、投入電力15kw、Arガス流量を8sccmとし、75kWhrのプレススパッタリングを実施した後、12インチ径のシリコン基板上に15秒間成膜した。基板上に付着した0.1μm以上の大きさのパーティクル数は3個であった。また、形成した膜について耐熱試験(700℃で加熱)を行った結果、剥離等は見られず、良好な密着性、耐熱性を示した。

[0029] (実施例3)

50mm角、5mm厚さのTi原料(純度4N以上)および10mm幅、50mm長さ、1mm厚さのリボン状Nb原料(Ta除く純度4N以上)を用意し、これらをTiが97at%、Nbが3at%となるように秤量して準備した。溶解炉にはまずTi材を投入し、Nb材は追い添加用の原料投入機構へセットした。次に、これをTi材が溶解するような出力で真空スカル溶解して、Ti原料の溶解を確認後、10回に分けてNb材を添加した。Ti

-Nb合金とした後、この合金溶湯を水冷銅坩堝中で冷却した。次に、このTi-Nb合金インゴットを1200℃で熱間鍛造した後、1000℃で熱間圧延を施した。その後、この塑性加工したTi-Nb合金を切削、研磨などの機械加工をして、所望の表面性状に仕上げた。

[0030] 以上の工程によって得られたスパッタリングターゲットについて、酸素含有量、相対密度、ビッカース硬さ、表面粗さについて調べた。その結果、酸素含有量330wtppm（ばらつき：17%）、相対密度100%、ビッカース硬さ190Hv（ばらつき：8%）、表面粗さRa0.4μmであった。このようにして得られたターゲットをスパッタ装置に取り付け、スパッタリングを行った。なお、スパッタリングの条件は実施例1と同一とした。基板上に付着した0.1μm以上の大きさのパーティクル数は5個であった。また、形成した膜について耐熱試験（700℃で加熱）を行った結果、剥離等は見られず、良好な密着性、耐熱性を示した。

[0031] （実施例4）

50mm角、5mm厚さのTi原料（純度4N以上）および10mm幅、50mm長さ、1mm厚さのリボン状Nb原料（Ta除く純度4N以上）を用意し、これらをTiが90at%、Nbが10at%となるように秤量して準備した。溶解炉にはまずTi材を投入し、Nb材は追い添加用の原料投入機構へセットした。次に、これをTi材が溶解するような出力で真空スカル溶解して、Ti原料の溶解を確認後、10回に分けてNb材を添加した。Ti-Nb合金とした後、この合金溶湯を水冷銅坩堝中で冷却した。次に、このTi-Nb合金インゴットを1200℃で熱間鍛造した後、1000℃で熱間圧延を施した。その後、この塑性加工したTi-Nb合金を切削、研磨などの機械加工をして、所望の表面性状に仕上げた。

[0032] 以上の工程によって得られたスパッタリングターゲットについて、酸素含有量、相対密度、ビッカース硬さ、表面粗さについて調べた。その結果、酸素含有量260wtppm（ばらつき：15%）、相対密度100%、ビッカース硬さ220Hv（ばらつき：8%）、表面粗さRa0.5μmであった

。このようにして得られたターゲットをスパッタ装置に取り付け、スパッタリングを行った。なお、スパッタリングの条件は実施例1と同一とした。基板上に付着した0.1 μm 以上の大きさのパーティクル数は9個であった。また、形成した膜について耐熱試験(700°Cで加熱)を行った結果、剥離等は見られず、良好な密着性、耐熱性を示した。

[0033] (実施例5)

50mm角、5mm厚さのTi原料(純度4N以上)および10mm幅、50mm長さ、1mm厚さのリボン状Nb原料(Ta除く純度4N以上)を用意し、これらをTiが80at%、Nbが20at%となるように秤量して準備した。溶解炉にはまずTi材を投入し、Nb材は追い添加用の原料投入機構へセットした。次に、これをTi材が溶解するような出力で真空スカル溶解して、Ti原料の溶解を確認後、10回に分けてNb材を添加した。Ti-Nb合金とした後、この合金溶湯を水冷銅坩堝中で冷却した。次に、このTi-Nb合金インゴットを1200°Cで熱間鍛造した後、1000°Cで熱間圧延を施した。その後、この塑性加工したTi-Nb合金を切削、研磨などの機械加工をして、所望の表面性状に仕上げた。

[0034] 以上の工程によって得られたスパッタリングターゲットについて、酸素含有量、相対密度、ビッカース硬さ、表面粗さについて調べた。その結果、酸素含有量200wtppm(ばらつき:9%)、相対密度100%、ビッカース硬さ360Hv(ばらつき:8%)、表面粗さRa0.7 μm であった。このようにして得られたターゲットをスパッタ装置に取り付け、スパッタリングを行った。なお、スパッタリングの条件は実施例1と同一とした。基板上に付着した0.1 μm 以上の大きさのパーティクル数は7個であった。また、形成した膜について耐熱試験(700°Cで加熱)を行った結果、剥離等は見られず、良好な密着性、耐熱性を示した。

[0035] (実施例6)

50mm角、5mm厚さのTi原料(純度4N以上)および10mm幅、50mm長さ、1mm厚さのリボン状Nb原料(Ta除く純度4N以上)を用

意し、これらをTiが70at%、Nbが30at%となるように秤量して準備した。溶解炉にはまずTi材を投入し、Nb材は追い添加用の原料投入機構へセットした。次に、これをTi材が溶解するような出力で真空スカル溶解して、Ti原料の溶解を確認後、10回に分けてNb材を添加した。Ti-Nb合金とした後、この合金溶湯を水冷銅坩堝中で冷却した。次に、このTi-Nb合金インゴットを1200℃で熱間鍛造した後、1000℃で熱間圧延を施した。その後、この塑性加工したTi-Nb合金を切削、研磨などの機械加工をして、所望の表面性状に仕上げた。

[0036] 以上の工程によって得られたスパッタリングターゲットについて、酸素含有量、相対密度、ビッカース硬さ、表面粗さについて調べた。その結果、酸素含有量160wtppm（ばらつき：6%）、相対密度100%、ビッカース硬さ390Hv（ばらつき：7%）、表面粗さRa0.8μmであった。このようにして得られたターゲットをスパッタ装置に取り付け、スパッタリングを行った。なお、スパッタリングの条件は実施例1と同一とした。基板上に付着した0.1μm以上の大きさのパーティクル数は6個であった。また、形成した膜について耐熱試験（700℃で加熱）を行った結果、剥離等は見られず、良好な密着性、耐熱性を示した。

[0037] （比較例1）

60mm角、10mm厚さの、Ti原料（純度4N以上）とNb原料（Ta除き純度4N以上）を用意し、これらをTiが99.9at%、Nbが0.1at%となるように秤量して、溶解炉に投入した。溶解炉にはまずTi材を投入し、Nb材は追い添加用の原料投入機構へセットした。次に、これをTi材が溶解するような出力で真空スカル溶解して、Ti原料の溶解を確認後、角型のNb材を一度に添加した。その後、この合金溶湯を水冷銅坩堝中で冷却した。次に、このTi-Nb合金インゴットを700℃で熱間鍛造した後、700℃で熱間圧延を施したが、Nb材の溶け残りにより鍛造中あるいは圧延中に割れを生じ、ターゲット材への加工ができなかった。なお、この材料を分析したところ、組成が0.1~0.4at%の範囲でばら

つき、また、相対密度の測定が不能な他、酸素含有量360wtppm（ばらつき：20%）、ビッカース硬さ220Hv（ばらつき23%）となった。

[0038]（比較例2）

60mm角、10mm厚さの、Ti原料（純度4N以上）とNb原料（Ta除く純度4N以上）を用意し、これらをTiが90at%、Nbが10at%となるように秤量して準備した。溶解炉にはまずTi材を投入し、Nb材は追い添加用の原料投入機構へセットした。次に、これをTi材が溶解するような出力で真空スカル溶解して、Ti原料の溶解を確認後、角型のNb材を一度に添加した。次に、このTi-Nb合金インゴットを1000℃で熱間鍛造した後、1000℃で熱間圧延を施した。しかし、Nb材の溶け残りが見られ、鍛造中あるいは圧延中に軽度の割れを発生した。

なお、この材料を分析したところ、組成が5~40at%の範囲でばらつき、また、相対密度の測定が不能な他、酸素含有量280wtppm（ばらつき：30%）、ビッカース硬さ220Hv（ばらつき：30%）となった。

[0039]（比較例3）

30mm角、2mm厚さの、Ti原料（純度4N以上）とNb原料（Ta除く純度4N以上）を用意し、これらをTiが70at%、Nbが30at%となるように秤量して、溶解炉に投入した。溶解炉にはまずTi材を投入し、Nb材は追い添加用の原料投入機構へセットした。次に、これをTi材が溶解するような出力で真空スカル溶解して、Ti原料の溶解を確認後、角型のNb材を一度に添加した。次に、これをNb材が溶解するような出力で真空スカル溶解したが、Ti材の飛散が激しく、Tiは減量し、所定の組成から逸脱してしまった。

なお、この材料を分析したところ、組成が8~75at%の範囲でばらつき、また、相対密度の測定が不能な他、酸素含有量220wtppm（ばらつき：31%）、ビッカース硬さ330Hv（ばらつき：30%）となった。

[0040]（比較例4）

Ti粉末とNb粉末とを70:30の原子組成比になるよう準備し、これらを混合した後、真空ホットプレスにより1300℃の温度で2時間保持し焼結させた。その後、このTi-Nb合金焼結体を研削、研磨などの機械加工をして、所望の表面性状に仕上げた。

以上の工程によって得られたスパッタリングターゲットについて、酸素含有量、相対密度、ビッカース硬さ、表面粗さについて調べた。その結果、酸素含有量1500wtppm（ばらつき：25%）、相対密度98%、ビッカース硬さ450Hv（ばらつき：16%）、表面粗さRa1.2μmであった。このようにして得られたターゲットをスパッタ装置に取り付け、スパッタリングを行った。なお、スパッタリングの条件は実施例1と同一とした。基板上に付着した0.1μm以上の大きさのパーティクル数は1200個であった。また、形成した膜について耐熱試験（700℃で加熱）を行った結果、剥離が観察された。

[0041]（比較例5）

Ti原料とNb原料を90:10の原子組成比になるよう準備し、これらをアトマイズ処理によって粉末化したのちに真空ホットプレスにより1300℃の温度で2時間保持し焼結させた。その後、このTi-Nb合金焼結体を研削、研磨などの機械加工をして、所望の表面性状に仕上げた。

以上の工程によって得られたスパッタリングターゲットについて、酸素含有量、相対密度、ビッカース硬さ、表面粗さについて調べた。その結果、酸素含有量800wtppm（ばらつき：15%）、相対密度98%、ビッカース硬さ420Hv（ばらつき：10%）、表面粗さRa1.0μmであった。このようにして得られたターゲットをスパッタ装置に取り付け、スパッタリングを行った。なお、スパッタリングの条件は実施例1と同一とした。基板上に付着した0.1μm以上の大きさのパーティクル数は350個であった。また、形成した膜について耐熱試験（700℃で加熱）を行った結果、剥離が観察された。

[0042] 以上の結果を表1に示す。

[表1]

組成	製造方法	母原料の形態、添加方法	ターゲットの状態	組成範囲 (wt%)	酸素含有量 (wtppm)	酸素ばらつき (%)	相対密度 (%)	ヒックマース数 (Hk)	ぼろつき (Hk)	表面粗さ (μm)	ハーフ径 (0.1μm以上)	耐熱剥離結果
実施例1	Ti-0.1at%Nb 溶解精造法	リボン状Nbを一度に添加	良好	0.09~0.10	360	18	100	150	10	0.4	3	剥離等なし
実施例2	Ti-2at%Nb 溶解精造法	リボン状Nbを一度に添加	良好	1.9~2.1	350	18	100	180	10	0.4	3	剥離等なし
実施例3	Ti-5at%Nb 溶解精造法	リボン状Nbを10回に分けて添加	良好	2.9~3.1	350	17	100	180	8	0.4	5	剥離等なし
実施例4	Ti-10at%Nb 溶解精造法	リボン状Nbを10回に分けて添加	良好	9.9~10.2	280	15	100	320	9	0.5	6	剥離等なし
実施例5	Ti-20at%Nb 溶解精造法	リボン状Nbを10回に分けて添加	良好	19.8~20.2	200	9	100	350	8	0.7	7	剥離等なし
実施例6	Ti-30at%Nb 溶解精造法	リボン状Nbを10回に分けて添加	良好	29.8~30.1	180	6	100	390	7	0.8	6	剥離等なし
比較例1	Ti-0.1at%Nb 溶解精造法	角型Nbを一度に添加	Taの溶け残り、任意不可	0.1~0.4	360	20	-	220	23	-	-	-
比較例2	Ti-10at%Nb 溶解精造法	角型Nbを一度に添加	Taの溶け残り、塑性加工中に経度の割れ	6~40	280	30	-	220	30	-	-	-
比較例3	Ti-30at%Nb 溶解精造法	角型Nbを一度に添加	溶解後組成ずれ	9~73	220	31	-	330	30	-	-	-
比較例4	Ti-30at%Nb 粉末冶金法	混合粉末	粉末冶金	29.8~30.1	1500	25	96	450	16	1.2	1200	剥離
比較例5	Ti-10at%Nb 粉末冶金法	合金アトマイズ粉	粉末冶金	9.9~10.1	900	16	98	420	10	1.0	350	剥離

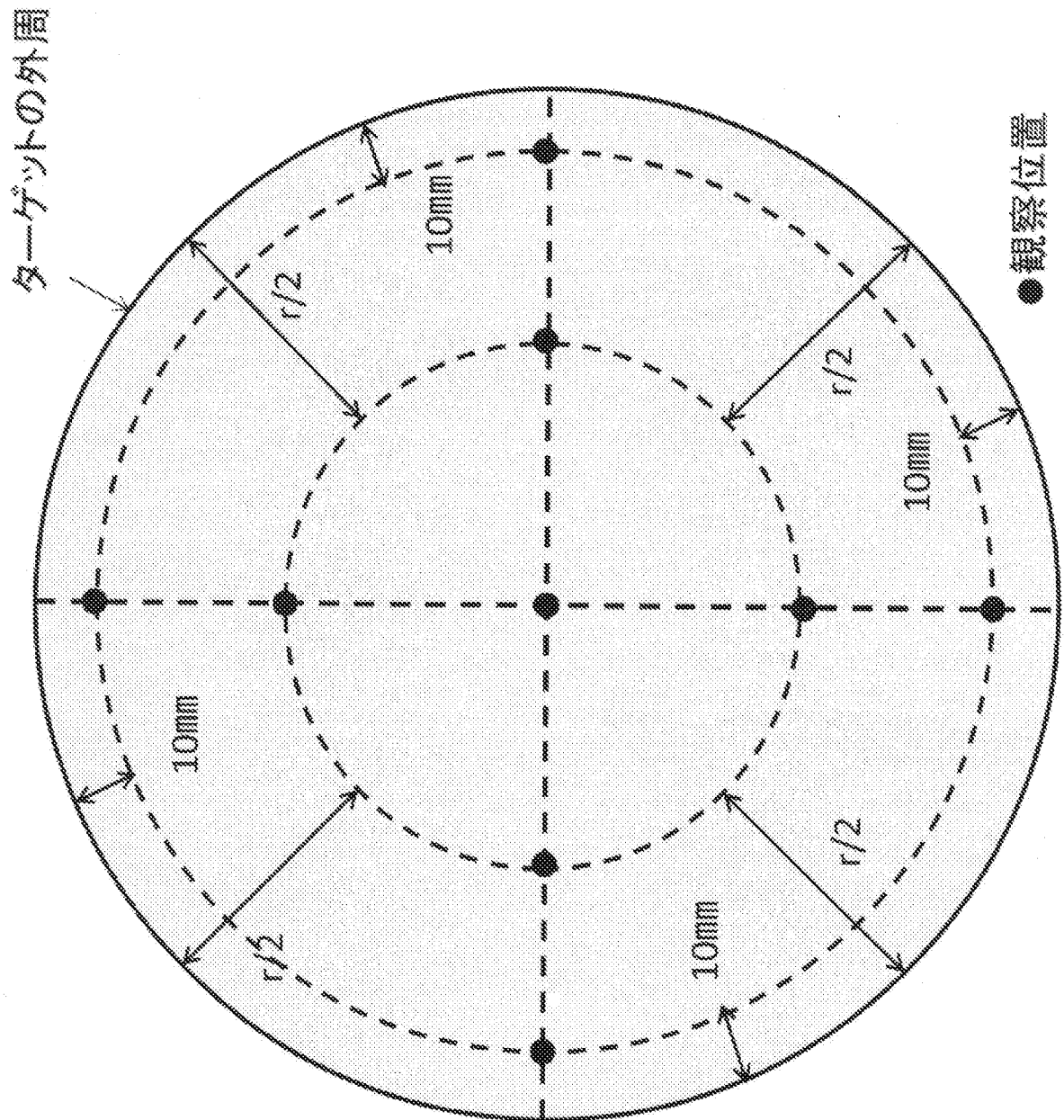
産業上の利用可能性

[0043] 本発明は、Ti-Nb合金タンタルスパッタリングターゲットにおいて、酸素含有量が低く、低硬度のため加工が容易であって良好な表面性状を有することから、スパッタ時においてパーティクルの発生を抑制することができるという優れた効果を有する。本発明は、半導体集積回路の素子配線用の薄膜形成に適したTi-Nb合金スパッタリングとして有用である。

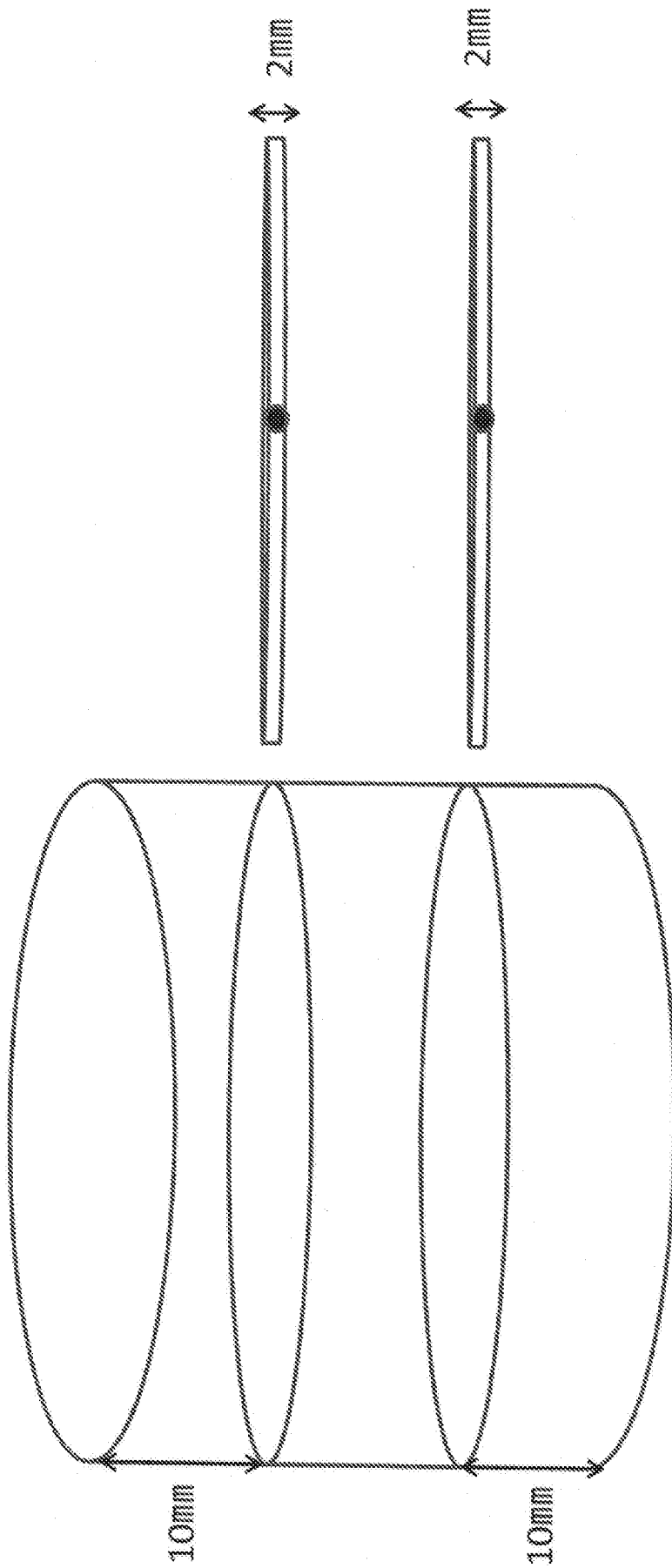
請求の範囲

- [請求項1] Nbを0.1～30at%含有し、残余がTi及び不可避免の不純物からなるスパッタリングターゲットであって、酸素含有量が400wtppm以下であることを特徴とするTi-Nb合金スパッタリングターゲット。
- [請求項2] 酸素含有量のばらつきが20%以内であることを特徴とする請求項1記載のTi-Nb合金スパッタリングターゲット。
- [請求項3] ビッカース硬さが400Hv以下であることを特徴とする上記1)又は2)記載のTi-Nb合金スパッタリングターゲット。
- [請求項4] ビッカース硬さのばらつきが10%以内であることを特徴とする請求項3記載のTi-Nb合金スパッタリングターゲット。
- [請求項5] 表面粗さRaが1.0 μ m以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のTi-Nb合金スパッタリングターゲット。
- [請求項6] 純度が4N以上であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載のTi-Nb合金スパッタリングターゲット
- [請求項7] 相対密度が99.9%以上であることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載のTi-Nb合金スパッタリングターゲット。
- [請求項8] 厚さ1mm以上5mm以下、10mm角以上50mm角以下のTi材と、厚さ0.5mm以上2mm以下、幅2mm以上50mm以下のNb材を用意し、次に、前記Ti材を真空溶解炉に投入して溶解した後、Nb材を添加してTi-Nbを合金化し、次に、この合金溶湯を水冷銅坩堝にて鑄造してインゴットを作製し、得られたTi-Nb合金インゴットをターゲット形状の塑性加工することを特徴とするTi-Nb合金スパッタリングターゲットの製造方法。
- [請求項9] Ti材を真空溶解炉に投入して溶解した後、Nb材を複数回に分けて添加することを特徴とする請求項8記載のTi-Nb合金スパッタリングターゲットの製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/011696

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C14/34(2006.01)i, C22C1/02(2006.01)i, C22C14/00(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n, C22F1/18(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, C22C1/02, C22C14/00, C22F1/00, C22F1/18

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JST7580(JDreamIII), CPlus/REGISTRY(STN), Japio-GPG/FX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2012-507626 A (Toso SMD, Inc.), 29 March 2012 (29.03.2012), claims; paragraphs [0012], [0015] & US 2011/0214987 A1 paragraphs [0020], [0023]; claims	1, 3, 6-7 2, 4-5, 8-9
A	WO 2010/110412 A1 (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 30 September 2010 (30.09.2010), & US 2012/0024192 A1 & EP 2412844 A1 & CN 102365385 A	1-9
A	JP 2013-194276 A (Citizen Holdings Co., Ltd.), 30 September 2013 (30.09.2013), & US 2015/0044453 A1 & EP 2829632 A1 & CN 104204277 A	1-9

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 16 June 2017 (16.06.17)	Date of mailing of the international search report 27 June 2017 (27.06.17)
--	---

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

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, C22C1/02(2006.01)i, C22C14/00(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n, C22F1/18(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, C22C1/02, C22C14/00, C22F1/00, C22F1/18

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 /JST7580 (JDreamIII)、CAplus/REGISTRY (STN)、Japio-GPG/FX

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 A	JP 2012-507626 A (トソー エスエムディー, インク.) 2012.03.29, 請求項、[0012]、[0015] & US 2011/0214987 A1, [0020], [0023], claims	1, 3, 6-7 2, 4-5, 8-9
A	WO 2010/110412 A1 (J X日鉱日石金属株式会社) 2010.09.30, & US 2012/0024192 A1 & EP 2412844 A1 & CN 102365385 A	1-9

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

16.06.2017

国際調査報告の発送日

27.06.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 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)

吉野 涼

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

5371

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
A	JP 2013-194276 A (シチズンホールディングス株式会社) 2013.09.30, & US 2015/0044453 A1 & EP 2829632 A1 & CN 104204277 A	1-9