

明 細 書

発明の名称：

スパッタリング用チタンターゲット及びその製造方法、並びにチタン含有薄膜の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、スパッタリング用チタンターゲット及びその製造方法、並びにチタン含有薄膜の製造方法に関する。詳細には、本開示は、半導体デバイスなどの各種電子デバイス中の各種薄膜（例えば、電極、ゲート、配線、素子、絶縁膜、保護膜）を形成するためのスパッタリング源として用いられるスパッタリング用チタンターゲット及びその製造方法、並びにチタン含有薄膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体デバイスの小型化及び高集積化に伴い、半導体デバイス中の各種薄膜についても、より一層薄く且つ微細化することが求められている。薄膜材料としては、モリブデン、タングステン、チタンなどがあるが、これらの中でもチタンは、優れた強度、加工性及び耐食性を有することから利用されることが多くなっている。また、薄膜の形成方法としては、スパッタリングが通常用いられており、スパッタリング源（薄膜材料）としてチタンターゲットが用いられている。

[0003] スパッタリングでは、真空中で不活性ガス（例えば、Arガス）を導入しながら基板とチタンターゲットとの間に高電圧を印加し、イオン化したAr⁺などのイオンをチタンターゲットに衝突させ、その衝突エネルギーでチタン原子を放出させて基板上に堆積させることによってチタン含有薄膜を形成することができる。このときチタン含有薄膜として窒化チタン薄膜を形成する場合には、アルゴンガスと窒素ガスとの混合ガスが用いられる。

[0004] 最近では、生産効率を上げるために、スパッタリングの中でも特に高速スパッタリング（ハイパワースパッタリング）が要求されている。しかしなが

ら、従来のチタンターゲットは、高速スパッタリングのような高負荷条件下で亀裂が入ったり、割れたりすることがあり、安定したスパッタリングを妨げる要因となっていた。

また、スパッタリング時にはパーティクル及びノジュールが発生し易いという問題もあることから、チタンターゲット中の不純物の低減などが行われているが、不純物の低減には限界があるため、この問題の根本的な解決には至っていない。

[0005] そこで、特許文献1には、上記の問題を解決するために、純度を5 N 5 (99.9995%)以上とし、表面にマクロ模様が存在せず、再結晶組織の平均結晶粒径を10 μ m以下にしたチタンターゲットが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第6077102号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1のチタンターゲットは、純度が高いため、スパッタリング時のパーティクルの発生を抑制することができる。しかしながら、特許文献1のチタンターゲットは、再結晶組織の平均結晶粒径が最小で8 μ m程度であるのが実情である。再結晶組織の平均結晶粒径が大きいと、バーンイン後に表面にパーティクルが溜まり易くなったり、ノジュールが生じ易くなったりするため、将来的に要求される技術水準を考慮すると、再結晶組織の結晶粒径を微細化してパーティクル及びノジュールの発生の抑制効果をより一層向上させることが望まれる。

また、より高い負荷条件でのスパッタリングも将来的に想定されているため、特許文献1のチタンターゲットであっても、スパッタリング時の亀裂又は割れの発生を抑制する効果が十分であるといえない。

[0008] 本発明の実施形態は、上記のような問題を解決するためになされたもので

あり、スパッタリング時の亀裂又は割れだけでなく、パーティクル及びノジュールの発生も抑制することが可能なスパッタリング用チタンターゲット及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記のような問題を解決すべく鋭意研究した結果、スパッタリング時のスパッタリング用チタンターゲットの亀裂又は割れが、スパッタリング用チタンターゲットの強度と関連しており、再結晶組織の平均結晶粒径を $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることにより、スパッタリング用チタンターゲットの強度を高めてスパッタリング時の亀裂又は割れを抑制し得ることを見出した。

また、本発明者らは、スパッタリング時のパーティクル及びノジュールの発生が、再結晶組織の平均結晶粒径と関連しており、再結晶組織の平均結晶粒径を $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることにより、パーティクル及びノジュールの発生を抑制し得ることを見出した。

さらに、本発明者らは、製造条件を最適化することにより、スパッタリング用チタンターゲットの再結晶組織の平均結晶粒径を $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下に制御し得ることを見出した。

[0010] 本発明の実施形態は、上記のような知見に基づいて完成するに至ったものである。

すなわち、本発明の実施形態に係るスパッタリング用チタンターゲットは、平均結晶粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の再結晶組織を有する。

また、本発明の実施形態に係るスパッタリング用チタンターゲットの製造方法は、切断したチタンインゴットを大ひずみ加工して加工板を得る工程と、前記加工板を30%以上の圧延率で冷間圧延して圧延板を得る工程と、前記圧延板を320℃以下の温度で熱処理する工程とを含む。

さらに、本発明の実施形態に係るチタン含有薄膜の製造方法は、前記スパッタリング用チタンターゲットをスパッタリング源として用いる。

発明の効果

[0011] 本発明の実施形態によれば、スパッタリング時の亀裂又は割れだけでなく、パーティクル及びノジュールの発生も抑制することが可能なスパッタリング用チタンターゲット及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例2及び比較例1～3のチタンターゲットの光学顕微鏡写真（500倍）を比較した図である。

[図2]実施例1及び2のチタンターゲットのSEM画像写真（10000倍）を比較した図である。

[図3]比較例1、2、4及び5のチタンターゲットの光学顕微鏡写真（500倍）を比較した図である。

[図4]比較例6～8のチタンターゲットの光学顕微鏡写真（200倍）を比較した図である。

[図5]比較例4、9及び10のチタンターゲットの光学顕微鏡写真（100倍）を比較した図である。

[図6]実施例1及び2のチタンターゲットの、電子線後方散乱解析（EBSD）によって得られた結晶粒界像である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の好適な実施形態について具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されて解釈されるべきものではなく、本発明の要旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて、種々の変更、改良などを行うことができる。各実施形態に開示されている複数の構成要素は、適宜の組み合わせにより、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し、異なる実施形態の構成要素を適宜組み合わせてもよい。

[0014] 本発明の実施形態に係るスパッタリング用チタンターゲット（以下、「チタンターゲット」と略すことがある。）は、平均結晶粒径が1 μm 以下の再結晶組織を有する。

ここで、本明細書における「平均結晶粒径」とは、JIS G0551：

2013の切断法に準拠し、チタンターゲットの表面（スパッタリング面）において結晶粒内を横切る試験線の1結晶粒当たりの平均線分長から求められるものを意味する。この方法における結晶粒の観察には、EBSD測定（領域 $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ 、倍率10000倍）などを用いることができる。

[0015] チタンターゲットの初期の表面は平滑であるが、チタンターゲットの特性を安定させるための動作（すなわち、バーンイン）後に、チタンターゲットの表面が粗くなる。このバーンイン後のチタンターゲットの表面は、再結晶組織の平均結晶粒径が大きいほど粗くなるため、チタンターゲットの表面にパーティクルが溜まったり、ノジュールが生じたりし易くなる。従来のチタンターゲットは、再結晶組織の平均結晶粒径が最小で $8\mu\text{m}$ 程度であるため、本発明の実施形態に係るチタンターゲットは、従来のチタンターゲットに比べて、スパッタリング時のパーティクル及びノジュールの発生を抑制する効果が高い。

[0016] また、チタンターゲットは、再結晶組織の平均結晶粒径が小さいほど強度が高くなる。実際、ホールペッチ（Hall-Petch）則に従うと、結晶粒径が小さくなるほど降伏応力（強度）が上昇することが知られている。本発明の実施形態に係るチタンターゲットは、従来のチタンターゲットに比べて、再結晶組織の平均結晶粒径が小さいため、チタンターゲットの強度を高めることができる。その結果、本発明の実施形態に係るチタンターゲットは、従来のチタンターゲットに比べて、スパッタリング時の亀裂又は割れを抑制する効果が高くなる。

[0017] 本発明の実施形態に係るチタンターゲットのビッカース硬さは、特に限定されないが、好ましくは 140Hv 以上、より好ましくは $140\text{Hv}\sim 250\text{Hv}$ 、さらに好ましくは $150\text{Hv}\sim 200\text{Hv}$ である。ここで、本明細書における「チタンターゲットのビッカース硬さ」とは、チタンターゲットの表面（スパッタリング面）において、JIS Z2244:2009のビッカース硬さ試験に準拠した方法によって求められるものを意味する。

[0018] 上記のような本発明の実施形態による効果を安定して得る観点から、再結

晶組織の平均結晶粒径は、好ましくは $0.9\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.1\mu\text{m}\sim 0.8\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.2\mu\text{m}\sim 0.7\mu\text{m}$ である。

[0019] 本発明の実施形態に係るチタンターゲットは、再結晶組織の平均結晶粒径を小さくすることによって、スパッタリング時のパーティクル及びノジュールの発生を抑制する効果を高めているため、その純度は特に限定されない。しかしながら、この効果は、チタンターゲットの純度を高めることで、より一層向上させることができる。したがって、本発明の実施形態に係るチタンターゲットの純度は、好ましくは 4N ($99.99\text{質量}\%$) 以上、より好ましくは $4\text{N}5$ ($99.995\text{質量}\%$) 以上、さらに好ましくは 5N ($99.999\text{質量}\%$) 以上、最も好ましくは $5\text{N}5$ ($99.9995\text{質量}\%$) 以上である。

ここで、チタンターゲットの純度が 4N ($99.99\text{質量}\%$) 以上とは、グロー放電質量分析法 (GDMS) にて組成分析したときに、チタンターゲットに含有されるチタン以外の元素 (例えば、 Na 、 Al 、 Si 、 K 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Zr など) の合計量が $0.01\text{質量}\%$ (100質量ppm) 未満であることを意味する。

[0020] 上記のような特徴を有する本発明の実施形態に係るチタンターゲットは、切断したチタンインゴットを大ひずみ加工して加工板を得る工程 (以下、「大ひずみ加工工程」と略すことがある。) と、加工板を 30% 以上の圧延率で冷間圧延して圧延板を得る工程 (以下、「圧延工程」と略すことがある。) と、圧延板を 320°C 以下の温度で熱処理する工程 (以下、「熱処理工程」と略すことがある。) とを含む方法によって製造することができる。これら以外の工程については、特に限定されず、公知の方法に準じて行えばよい。

[0021] 再結晶組織の結晶粒径は、再結晶前のひずみ量が大きいほど小さくなる傾向にあるため、鍛造工程では、大ひずみ加工 (「巨大ひずみ加工」とも称される) を行うことで結晶粒径の微細化を行う。大ひずみ加工としては、特に限定されず、多軸鍛造法、ECAP法、HPT法、ARB法などが挙げられ

る。その中でも、大ひずみ加工としては、加工速度、ひずみの均一性、サイズ可変性、新たな設備投資の必要性、コストなどの観点から、多軸鍛造法を用いることが好ましい。また、多軸鍛造法は、複数の軸方向に対して鍛造し、サイクル数を増加させることによって大ひずみを加える手法であるため、こねくり鍛造などと比較すると、軸を変えながら鍛造するために揉み割れが発生し難いという利点もある。

また、大ひずみ加工工程では、再結晶前のひずみ量が比較的小さい場合であっても、加工温度を低くすることにより、再結晶組織の結晶を小さくすることができる。そのため、加工温度は、加工板の総ひずみ量 ($\Delta \varepsilon$) に応じて調整することが望ましい。例えば、加工板の総ひずみ量が2程度である場合、加工温度を室温程度とすることにより、再結晶組織の結晶を小さくすることができる。

[0022] 大ひずみ加工工程における加工温度は、特に限定されないが、ひずみを安定的に蓄積させる観点から、好ましくは500℃以下、より好ましくは室温～450℃、さらに好ましくは200℃～400℃である。加工温度が高すぎる場合、加工中に動的再結晶によってひずみが緩和する結果、熱処理工程後の再結晶組織の平均結晶粒径が大きくなる傾向がある。

大ひずみ加工工程で得られる加工板の総ひずみ量 ($\Delta \varepsilon$) は、特に限定されないが、再結晶組織の結晶粒径を安定的に低減させる観点から、好ましくは2以上、より好ましくは3超過15以下、さらに好ましくは5超過13以下である。加工板の総ひずみ量が少なすぎる場合、最終的に得られるチタンターゲットの再結晶組織の平均結晶粒径が大きくなる傾向にある。

ここで、本明細書において「大ひずみ加工工程で得られる加工板の総ひずみ量 ($\Delta \varepsilon$)」は、例えば、大ひずみ加工が多軸鍛造である場合、下記の式によって表すことができる。

[0023]

[数1]

$$\Delta\varepsilon = - \sum_{k=1}^{3n} \ln\left(\frac{h_k}{h_{0k}}\right)$$

[0024] 式中、 n は多軸鍛造のサイクル数、 h_{0k} は、 k 回目の加工前の材料の長手方向の厚み、 h_k は、 k 回目の加工前に材料の長手方向であった部分の加工後の厚みである。ここで、多軸鍛造のサイクル数は、3つの軸方向（ x 方向、 y 方向及び z 方向）のプレスを経た合計3回プレスしたときを1サイクルとする。

加工板の総ひずみ量は、例えば、大ひずみ加工が多軸鍛造である場合、多軸鍛造のサイクル数及び1プレスあたりのひずみ量を調整することによって制御することができる。例えば、1プレスあたりのひずみ量を0.2、サイクル数を15に調整することにより、鍛造板の総ひずみ量を9に制御することができる。

[0025] 大ひずみ加工工程で用いられるチタンインゴットは、特に限定されず、当該技術分野において公知の方法を用いて製造することができる。しかしながら、スパッタリング時のパーティクル及びノジュールの発生を抑制する効果をより一層向上させる観点からは、チタンインゴットの純度は、好ましくは4N（99.99質量%）以上、より好ましくは4N5（99.995質量%）以上、さらに好ましくは5N（99.999質量%）以上、最も好ましくは5N5（99.9995質量%）以上である。ここで、チタンインゴットの純度が4N（99.99質量%）以上とは、グロー放電質量分析法（GDMS）にて組成分析したときに、チタン以外の元素（例えば、Na、Al、Si、K、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zrなど）の合計量が0.01質量%（100質量ppm）未満であることを意味する。

なお、5N5（99.9995質量%）以上という高純度のチタンターゲットを製造する場合には、熔融塩電解法で得られた高純度チタン材をEB（電子ビーム）溶解して冷却凝固させることによって高純度のチタンインゴッ

トを得ることができる。ここで、熔融塩電解の雰囲気は不活性雰囲気にする
こと、電解時には初期カソード電流密度を低電流密度である 0.6 A/cm^2
以下にすること、及び電解温度を $600^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ にすることが好ましい
。

[0026] 次に、圧延工程では、大ひずみ加工工程で得られた加工板を冷間圧延する。
加工板を冷間圧延した場合、圧延率が小さすぎると、熱処理工程後の再結
晶組織の平均結晶粒径が大きくなる傾向にあることを実験によって見出した。
そこで、本発明の実施形態では、再結晶組織の平均結晶粒径を $1 \mu\text{m}$ 以下
に制御する観点から、冷間圧延の圧延率を 30% 以上に規定した。冷間圧延
の圧延率が 30% 未満であると、再結晶組織の平均結晶粒径が $1 \mu\text{m}$ を超え
てしまい、本発明の実施形態による効果が得られない。また、冷間圧延の圧
延率は、再結晶組織の平均結晶粒径を安定的に制御する観点から、好ましく
は 50% 以上、より好ましくは 60% 以上、さらに好ましくは 70% 超過で
ある。冷間圧延の圧延率の上限は、特に限定されないが、好ましくは 95%
、より好ましくは 90% である。

冷間圧延時の各種条件（例えば、パス数、ロール速度）は、使用する装置
に応じて、所定の圧延率が得られるように適宜設定すればよく特に限定され
ない。また、冷間圧延時の温度は、一般的な範囲であれば特に限定されず、
一般的に室温である。

[0027] 次に、熱処理工程では、圧延工程で得られた圧延板を熱処理する。圧延板
を熱処理した場合、熱処理温度が低いほど、結晶粒径が微細化する傾向にあ
ることを実験によって見出した。そこで、本発明の実施形態では、再結晶組
織の平均結晶粒径を $1 \mu\text{m}$ 以下に制御する観点から、圧延板の熱処理温度を
 320°C 以下に規定した。圧延板の熱処理温度が 320°C を超えると、再結
晶組織の平均結晶粒径が $1 \mu\text{m}$ を超えてしまい、本発明の実施形態による効
果が得られない。また、圧延板の熱処理温度は、再結晶組織の平均結晶粒径
を安定的に制御する観点から、好ましくは $250^\circ\text{C} \sim 320^\circ\text{C}$ 、より好まし
くは $260^\circ\text{C} \sim 320^\circ\text{C}$ である。

なお、熱処理時間は、圧延板のサイズなどに応じて適宜設定すればよく、特に限定されないが、一般的に20分～60分、好ましくは30分～50分である。

[0028] 熱処理工程で得られた熱処理板（チタンターゲット）は、面加工などの加工処理が行われた後、バックングプレートと拡散接合して用いられる。

上記のようにして製造されたチタンターゲットは、平均結晶粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の再結晶組織を有しているため、スパッタリング時の亀裂又は割れだけでなく、パーティクル及びノジュールの発生も抑制することができる。そのため、このチタンターゲットは、チタン含有薄膜を形成するためのスパッタリング源として有用であり、特に、より高い負荷条件での高速スパッタリング（ハイパワースパッタリング）に用いるのに適している。

実施例

[0029] 以下、実施例及び比較例により本発明の実施形態を詳細に説明するが、これらによって本発明が限定されるものではない。

（実施例1）

純度4N5（99.995質量%）のチタンインゴットを切断して大ひずみ加工を行った。大ひずみ加工としては、400℃の鍛造温度、サイクル数を15サイクルとして多軸鍛造を行った。得られた鍛造板（加工板）の総ひずみ量（ $\Delta\varepsilon$ ）は9であった。次に、鍛造板を、パス数を16、ロール速度を10m／分に設定し、85%の圧延率で室温にて冷間圧延して圧延板を得た。次に、圧延板を、270℃の温度で40分間熱処理して熱処理板（チタンターゲット）を得た。

[0030] （実施例2）

熱処理温度を300℃に変えたこと以外は実施例1と同様の条件にてチタンターゲットを得た。

（実施例3）

純度3N5（99.95質量%）のチタンインゴットを用いたこと以外は実施例1と同様の条件にてチタンターゲットを得た。

(実施例4)

純度4N85(99.9985質量%)のチタンインゴットを用いると共に、熱処理温度を320℃に変えたこと以外は実施例1と同様の条件にてチタンターゲットを得た。

(実施例5)

純度5N5(99.9995質量%)のチタンインゴットを用いたこと以外は実施例1と同様の条件にてチタンターゲットを得た。

[0031] (比較例1)

熱処理温度を350℃に変えたこと以外は実施例1と同様の条件にてチタンターゲットを得た。

(比較例2)

熱処理温度を400℃に変えたこと以外は実施例1と同様の条件にてチタンターゲットを得た。

(比較例3)

熱処理温度を455℃に変えたこと以外は実施例1と同様の条件にてチタンターゲットを得た。

(比較例4)

鍛造板を、パス数を16、ロール速度を10m/分に設定し、70%の圧延率で室温にて冷間圧延して圧延板を得たこと以外は比較例1と同様の条件にてチタンターゲットを得た。

(比較例5)

鍛造板を、パス数を16、ロール速度を10m/分に設定し、70%の圧延率で室温にて冷間圧延して圧延板を得たこと以外は比較例2と同様の条件にてチタンターゲットを得た。

[0032] (比較例6)

純度4N5のチタンインゴットを切断し、600℃の鍛造温度、サイクル数を15サイクルとして多軸鍛造を行った。得られた鍛造板の総ひずみ量は9であった。次に、鍛造板を455℃の温度で40分間熱処理してチタンタ

ターゲットを得た。

(比較例 7)

鍛造温度を 400℃、サイクル数を 5 に変えて、総ひずみ量が 3 の鍛造板を作製したこと以外は、比較例 6 と同様の条件にてチタンターゲットを得た。

(比較例 8)

鍛造温度を 400℃に変えたこと以外は、比較例 6 と同様の条件にてチタンターゲットを得た。

[0033] (比較例 9)

鍛造温度を 600℃、サイクル数を 15 として多軸鍛造を行い、総ひずみ量が 9 の鍛造板を得たこと以外は、比較例 4 と同様の条件にてチタンターゲットを得た。

(比較例 10)

鍛造温度を 400℃、サイクル数を 5 として多軸鍛造を行い、総ひずみ量が 3 の鍛造板を得たこと以外は、比較例 4 と同様の条件にてチタンターゲットを得た。

[0034] 上記の実施例及び比較例で得られたチタンターゲットについて、上記で説明した方法に従って再結晶組織の平均結晶粒径を求める共に、チタン以外の元素の量をグロー放電質量分析法 (GDMS) によって測定した。再結晶組織の平均結晶粒径の結果を製造条件と共に表 1 に示す。また、グロー放電質量分析法による結果を表 2 に示す。

[0035]

[表1]

	大ひずみ加工工程			圧延工程			熱処理工程		平均結晶粒径 (μm)	ビッカース 硬さ (Hv)
	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	サイクル 数(回)	$\Delta\epsilon$	圧延率 (%)	パス数 (回)	ロール速度 (m/分)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (分)		
実施例1	400	15	9	85	16	10	270	40	0.38	180.0
実施例2	400	15	9	85	16	10	300	40	0.70	160.2
実施例3	400	15	9	85	16	10	270	40	0.30	195.8
実施例4	400	15	9	85	16	10	320	40	0.95	149.3
実施例5	400	15	9	85	16	10	270	40	0.41	178.8
比較例1	400	15	9	85	16	10	350	40	2.58	126.5
比較例2	400	15	9	85	16	10	400	40	3.16	124.9
比較例3	400	15	9	85	16	10	455	40	8.70	106.5
比較例4	400	15	9	70	16	10	350	40	3.30	120.9
比較例5	400	15	9	70	16	10	400	40	4.40	116.7
比較例6	600	15	9	—	—	—	455	40	*1	99.9
比較例7	400	5	3	—	—	—	455	40	*1	106.6
比較例8	400	15	9	—	—	—	455	40	*2	118.0
比較例9	600	15	9	70	16	10	350	40	5.76	105.6
比較例10	400	5	3	70	16	10	350	40	4.77	118.2
(備考) *1) 再結晶していない箇所が多いため、再結晶組織の平均結晶粒径を求めることができなかった。 *2) 再結晶が不十分であったが、形成された一部の再結晶組織の平均結晶粒径を求めたところ21.70 μm であった。										

[0036]

[表2]

元素	実施例					比較例									
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ag	<0.02	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Al	1.0	1.0	3.3	1.7	0.2	0.8	0.4	1.4	1.5	0.8	1.0	1.0	0.8	0.6	0.9
As	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Au	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
B	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ba	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Be	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Bi	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
C	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Ca	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Cd	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Cl	<0.1	<0.1	1.5	0.1	<0.01	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Co	<0.01	<0.1	<0.1	<0.1	<0.01	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Cr	0.1	0.1	0.3	0.1	0.7	<0.1	0.1	<0.1	0.1	<0.1	0.2	<0.1	0.1	0.1	0.1
Cu	0.4	0.4	2.7	0.2	0.5	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2
Fe	5.7	5.7	48.4	3.7	0.3	5.9	5.6	4.1	5.2	5.9	5.1	3.8	6.3	5.6	4.7
Ga	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Ge	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
H	1.0	1.0	2.0	1.0	<1	1.0	2.0	1.0	2.0	1.0	2.0	2.0	4.0	2.0	3.0
Hf	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Hg	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
In	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
K	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Li	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Mg	0.03	<0.1	0.3	<0.1	<0.01	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Mn	0.1	0.1	1.7	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1
Mo	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
N	<10	<10	20	<10	<10	10	<10	<10	<10	10	<10	10	10	<10	10
Na	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Nb	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ni	0.7	0.7	1.6	0.4	<0.1	0.6	0.9	0.4	0.7	0.6	0.8	0.5	1.0	0.9	0.7
O	160	160	260	160	100	160	180	160	180	160	160	180	160	180	180
P	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Pb	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Pd	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Rh	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
S	<10	<10	<10	3.0	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Sb	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Se	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Si	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Sn	0.2	0.2	0.6	0.2	0.8	0.3	0.4	0.2	0.4	0.3	0.3	0.2	0.2	0.4	0.3
Sr	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ta	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Te	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0005	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
Th	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0005	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
U	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0005	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
V	<0.01	<0.1	0.7	<0.1	0.03	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
W	<0.01	<0.1	<0.1	<0.1	<0.01	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Zn	<0.02	<0.1	<0.1	<0.1	<0.05	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Zr	0.04	<1	<1	<1	0.06	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
合計量	8.27	8.2	59.63	6.3	2.59	7.8	7.8	6.2	8.1	7.8	7.6	5.6	8.5	7.8	7.0

※ガス成分(H, N, O, S, Cl)の量は合計量から除外した。単位は質量ppmである。

[0037] 表1に示されるように、大ひずみ加工の後、圧延工程において30%以上

の圧延率で冷間圧延を行い、熱処理工程において320℃以下の温度で熱処理を行うことで製造された実施例1～5のチタンターゲットは、再結晶組織の平均結晶粒径が1 μm以下となった。これに対して比較例1～10のチタンターゲットは、圧延工程及び熱処理工程の少なくとも1つの条件が適切でなかったため、再結晶組織の平均結晶粒径が1 μmを超えるか又は再結晶組織が十分に形成されなかった。

また、実施例1～5のチタンターゲットは、比較例1～10のチタンターゲットに比べて、ビッカース硬さが高かった。

さらに、表2に示されるように、実施例1～5のチタンターゲットは、含有されるチタン以外の元素の合計量が100質量ppm未満であり、4N以上の純度を有していることが確認された。

[0038] 次に、実施例及び比較例で得られた幾つかのチタンターゲットの表面について、光学顕微鏡及びSEMを用いた観察を行った。

実施例2及び比較例1～3のチタンターゲットの光学顕微鏡写真（500倍）を比較した図を図1に示す。また、実施例1及び2のチタンターゲットのSEM画像写真（10000倍）を比較した図を図2に示す。なお、図1において、右上の数字は、再結晶組織の平均結晶粒径である。

図1及び2からわかるように、熱処理工程における熱処理温度が低くなるにつれて再結晶組織の結晶粒径が微細化する傾向にあった。

[0039] 図3は、比較例1、2、4及び5のチタンターゲットの光学顕微鏡写真（500倍）を比較した図を示す。

図3からわかるように、圧延工程における圧延率が高くなるにつれて再結晶組織の結晶粒径が微細化する傾向にあった。また、熱処理工程における熱処理温度が低くなるにつれて再結晶組織の結晶粒径が微細化する傾向にあった。

[0040] 図4は、比較例6～8のチタンターゲットの光学顕微鏡写真（200倍）を比較した図を示す。

図4からわかるように、冷間圧延を行わない場合、大ひずみ加工工程にお

いて鍛造板の総ひずみ量 ($\Delta \varepsilon$) が少なくなるにつれて、再結晶組織が不均一になるとともに、再結晶組織の結晶粒径が粗大化する傾向にあった。また、大ひずみ加工工程において鍛造温度 (加工温度) が高くなるにつれて、再結晶組織の結晶粒径が粗大化する傾向にあった。

[0041] 図5は、比較例4、9及び10のチタンターゲットの光学顕微鏡写真 (100倍) を比較した図を示す。

図5からわかるように、冷間圧延を行った場合でも、大ひずみ加工工程において鍛造板の総ひずみ量 ($\Delta \varepsilon$) が少なくなるにつれて、再結晶組織が形成されていない部分が生じ易くなる傾向にあった。また、大ひずみ加工工程において加工温度が高くなるにつれて、再結晶組織の結晶粒径が粗大化するとともに、再結晶組織が形成されていない部分が生じ易くなる傾向にあった。

[0042] 次に、実施例1及び2のチタンターゲットの表面組織の結晶粒界について、電子線後方散乱解析 (EBSD) によって観察した。その結果である結晶粒界像を図6に示す。なお、EBSDには、日本電子 (JEOL) 社製、JSM-7001F、TTL S型電界放出走査電子顕微鏡に、OIM6.0-CCD/BS型結晶方位解析装置を組み合わせた装置を用いた。観察は、 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ の任意の表面領域を選択し、倍率を10000倍に設定して行った。

図6からわかるように、実施例1及び2のチタンターゲットは、大角粒界と小角粒界とが共存した再結晶組織を有することがわかった。ここで、大角粒界とは方位差 15° 以上の粒界を意味し、小角粒界とは方位差 15° 未満の粒界を意味する。

産業上の利用可能性

[0043] 本発明の実施形態によれば、スパッタリング時の亀裂又は割れだけでなく、パーティクル及びノジュールの発生も抑制することが可能なスパッタリング用チタンターゲット及びその製造方法を提供することができる。そのため、本発明の実施形態に係るスパッタリング用チタンターゲットは、半導体デ

バイスなどの各種電子デバイス中の各種薄膜（例えば、電極、ゲート、配線、素子、絶縁膜、保護膜）を形成するためのスパッタリング源として利用することができ、特に、より高い負荷条件での高速スパッタリング（ハイパワースパッタリング）に用いるのに適している。