

(12)

# Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 9286/2018  
(86) PCT-Anmeldenummer: PCT/JP18033273  
(22) Anmeldetag: 07.09.2018  
(45) Veröffentlicht am: 15.10.2022

(51) Int. Cl.: **B22F 3/12** (2006.01)  
**B22F 3/15** (2006.01)  
**B22F 3/18** (2006.01)  
**C22C 1/04** (2006.01)  
**C22C 27/04** (2006.01)  
**C23C 14/14** (2006.01)  
**C23C 14/34** (2006.01)

(30) Priorität:  
10.11.2017 JP 2017217737 beansprucht.  
(56) Entgegenhaltungen:  
US 2015023837 A1  
EP 2907891 A1  
JP H0776771 A

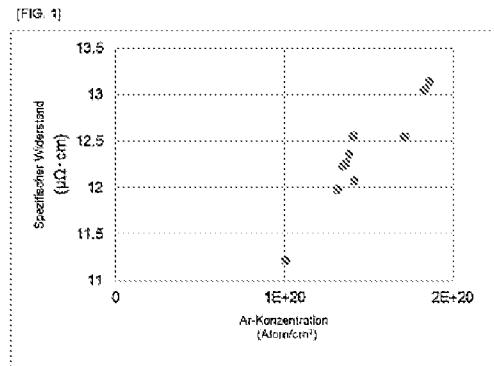
(73) Patentinhaber:  
JX NIPPON MINING & METALS  
CORPORATION  
105-8417 Tokyo (JP)

(72) Erfinder:  
Sogawa Shinji  
3191535 (JP)  
Dasai Takafumi  
3191535 (JP)  
Nakasumi Seiji  
3191535 (JP)

(74) Vertreter:  
SONN Patentanwälte OG  
1010 Wien (AT)

## (54) Wolfram-Sputtering-Target und Verfahren zu seiner Herstellung

(57) Ein Wolfram-Sputtering-Target wird vorgesehen, das in der Lage ist, einen Wolframfilm mit einem geringen spezifischen Widerstand zu bilden, wenn der Wolframfilm unter Verwendung des Wolfram-Sputtering-Targets gebildet wird. Ein Wolfram-Sputtering-Target, wobei eine Reinheit von Wolfram 5 N (99,999 Gew.-%) oder mehr beträgt, und eine Verunreinigung von Kohlenstoff und eine Verunreinigung von Sauerstoff, die im Wolfram enthalten sind, jeweils 10 ppm, bezogen auf das Gewicht, oder weniger betragen, und eine mittlere Wolframkristall-Korngröße mehr als 100 µm beträgt.



## Beschreibung

### TECHNISCHES GEBIET

#### Gebiet der Erfindung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Wolfram-Sputtering-Target und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

### TECHNISCHER HINTERGRUND

**[0002]** In den letzten Jahren wurden mit der Zunahme der höheren Integration von VLSI Untersuchungen durchgeführt, um Materialien mit einem niedrigeren elektrischen spezifischen Widerstand als Elektrodenmaterialien und Verdrahtungsmaterialien zu verwenden. Unter diesen Umständen wird Wolfram mit hoher Reinheit, das einen niedrigen spezifischen Widerstand aufweist sowie thermisch und chemisch stabil ist, als Elektrodenmaterial und Verdrahtungsmaterial verwendet.

**[0003]** Das Elektrodenmaterial und Verdrahtungsmaterial für die VLSI werden im Allgemeinen durch ein Sputtering-Verfahren und ein CVD-Verfahren hergestellt. Das Sputtering-Verfahren weist einen relativ einfachen Ausrüstungsaufbau und Betrieb auf, und es ist leichter, einen Film zu bilden, und es hat geringe Kosten. Daher wird es verbreiteter verwendet als das CVD-Verfahren.

**[0004]** Hohe Reinheit und hohe Dichte sind für Wolfram-Sputtering-Targets erforderlich, in den letzten Jahren sind jedoch weiter, in Bezug auf Filme, die durch Sputtering-Elektrodenmaterialien und -Verdrahtungsmaterialien für VLSI unter Verwendung eines Wolfram-Sputtering-Targets gebildet werden, Materialien mit einem niedrigeren elektrischen spezifischen Widerstand erforderlich.

**[0005]** In dieser Hinsicht offenbart die Patentliteratur 1 ein Wolfram-Sinterkörper-Sputtering-Target, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinheit von Wolfram 5 N (99,999 Gew.-%) oder mehr beträgt, und der Kohlenstoff als Verunreinigung, die in dem Wolfram enthalten ist, 5 ppm, bezogen auf das Gewicht, oder weniger beträgt. Durch die Bildung eines Films unter Verwendung eines solchen Wolfram-Sinterkörper-Sputtering-Targets kommt es zu einem ausgezeichneten Effekt, dass, in dem Wolframfilm, eine stabilisierte Reduktion des elektrischen spezifischen Widerstands erzielt werden kann.

**[0006]** Wie im Vorstehenden beschreiben, gelingt der Patentliteratur 1 durch die Erhöhung der Reinheit eines Wolfram-Sputtering-Targets die Reduktion des spezifischen Widerstands eines Wolframfilms, der durch Sputtering gebildet wird.

**[0007]** Patentliteratur 2 beschreibt ein Wolfram-Sputtering-Target sowie eine Herstellung desselben mittels HP- und anschließendem HIP-Verfahren u. a. bei 1.850 °C für 5 Stunden, wobei Wolframpulver mit einer Reinheit von mindestens 99,999 % zum Einsatz kommt. Das Endprodukt hat eine relative Dichte von 99,1 %, einen mittleren Korndurchmesser von 173 µm, einen Kohlenstoffgehalt von weniger als 1 Gew.-ppm und einen Sauerstoffgehalt von 30 Gew.-ppm.

**[0008]** Patentliteratur 3 beschreibt ebenfalls ein Wolfram-Sputtering-Target sowie eine Herstellung desselben mittels HP- und anschließendem HIP-Verfahren, wobei Wolframpulver zum Einsatz kommt. Die Reinheit des Wolfram beträgt mindestens 99,999 %. Das durch Verfahrensvariationen erzielte Endprodukt hat einen Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt von jeweils mindestens 20 Gew.-ppm sowie eine mittlere Korngröße von über 100 µm.

**[0009]** Die Senkung des Widerstands des Wolframfilms unter Nutzung der hohen Reinheit erreicht jedoch ihre Grenze. Daher ist es notwendig, andere Maßnahmen zu unternehmen, um den Widerstand weiter zu reduzieren.

## LITERATURLISTE

### Patentliteratur

[Patentliteratur 1] Japanisches Patent Nr. 5944482

[Patentliteratur 2] US 2015/0023837 A1

[Patentliteratur 3] EP 2 907 891 A1

## KURZFASSUNG DER ERFINDUNG

### Von der Erfindung zu lösendes Problem

**[0010]** Daher ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Wolfram-Sputtering-Target vorzusehen, das in der Lage ist, einen Wolframfilm mit einem niedrigen spezifischen Widerstand zu bilden, wenn der Wolframfilm unter Verwendung des Wolfram-Sputtering-Targets gebildet wird.

### Mittel zur Lösung des Problems

**[0011]** Beim Vornehmen eines Sputterings auf einem Wolfram-Sputtering-Target kann ein Verfahren zur Bildung eines Films berücksichtigt werden, wobei ein Edelgas, das durch Ar oder Kr dargestellt wird, bei einer hohen Geschwindigkeit zum Kollidieren gebracht wird, und das abgestoßene Wolframelement auf einer Substratfläche, wie einem Silicium- (Si-) Wafer dampfabgeschieden wird, um eine vorherbestimmte Dicke aufzuweisen. Ein Edelgas, wie Ar, wird jedoch auf der Substratfläche zusammen mit dem Wolframelement während der Filmbildung fixiert, und als Ergebnis kann ein Wolframfilm mit eingeschlossenem Ar oder dgl. gebildet werden. Ein solcher Wolframfilm tendiert dazu, einen höheren spezifischen Widerstand aufzuweisen als ein Wolframfilm, bei dem Ar nicht aufgenommen wurde.

**[0012]** Daher ist zur Reduktion der Menge an aufgenommenen Edelgasatomen ein Verfahren zur Verwendung von Kr-Gas denkbar, das einen größeren Atomradius aufweist. Da Kr-Gas jedoch teurer ist als Ar-Gas, führt es zu einer Erhöhung der Produktionskosten. Daher ist eine Verbesserung des Wolfram-Sputtering-Targets selbst äußerst zweckmäßig.

**[0013]** Auf der Basis der obigen Feststellungen sieht die vorliegende Erfindung ein Wolfram-Sputtering-Target vor, bei dem ein Edelgas, wie Ar oder Kr, kaum in einen Wolframfilm während der Filmbildung aufgenommen wird. Dadurch wird es möglich, einen Wolframfilm mit einer geringeren Menge an eingeschlossenem Ar und dgl. zu bilden, und einen Wolframfilm mit einem niedrigeren spezifischen Widerstand zu bilden.

**[0014]** Ferner haben es die Erfinder der vorliegenden Erfindung ermöglicht, einen Wolframfilm mit niedrigerem spezifischen Widerstand zu bilden, indem die mittlere Korngröße des Wolfram-Sputtering-Targets auf einen Bereich von mehr als 100 µm gesteuert wird.

**[0015]** Demgemäß wird die vorliegende Erfindung wie folgt spezifiziert:

**[0016]** (1) Wolfram-Sputtering-Target, wobei eine Reinheit von Wolfram 5 N (99,999 Gew.-%) oder mehr beträgt, und eine Verunreinigung von Kohlenstoff und eine Verunreinigung von Sauerstoff, die im Wolfram enthalten sind, jeweils 10 ppm, bezogen auf das Gewicht, oder weniger betragen, und eine mittlere Wolframkristall-Korngröße mehr als 100 µm beträgt, wobei eine relative Dichte 99,5 % oder mehr beträgt.

**[0017]** (3) Verfahren zur Herstellung eines Wolfram-Sputtering-Targets, bei welchem Wolfram-pulver durch ein Heißpress- (HP-) Verfahren gebildet wird und dann durch ein isostatisches Heißpress- (HIP-) Verfahren verdichtet wird, wobei

**[0018]** eine Temperatur in dem isostatischen Heißpressverfahren 1800 °C oder mehr beträgt, und eine Sinterzeit 5,5 Stunden oder mehr beträgt.

**[0019]** (4) Verfahren zur Herstellung eines Wolfram-Sputtering-Targets, bei welchem Wolfram-pulver durch ein Heißpress- (HP-) Verfahren gebildet wird und dann durch ein Walzverfahren

verdichtet wird, wobei

**[0020]** eine Temperatur in dem Walzverfahren 1200 °C oder mehr und 1700 °C oder weniger beträgt, und eine gesamte Walzreduktion 15 % oder mehr und 25 % oder weniger beträgt.

**[0021]** (5) Verfahren zur Herstellung eines Wolfram-Sputtering-Targets nach Anspruch (4), wobei in dem Walzverfahren eine Walzreduktion pro Walzen 3 bis 12 % beträgt.

#### Effekt der Erfindung

**[0022]** Gemäß der vorliegenden Erfindung ist es möglich, ein Wolfram-Sputtering- Target vorzusehen, das in der Lage ist, einen Wolframfilm mit einem niedrigen spezifischen Widerstand zu bilden, wenn der Wolframfilm unter Verwenden des Wolfram-Sputtering-Targets gebildet wird.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

**[0023]** FIG. 1 ist eine Darstellung, die eine Korrelation zwischen der Menge an Ar-Atomen, die in einem Wolframfilm eingeschlossen sind, und dem spezifischen Widerstand des Wolframfilms zeigt.

#### BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

**[0024]** Gemäß der vorliegenden Erfindung hat ein Wolfram-Sputtering-Target eine Reinheit von Wolfram von 5 N (99,999 Gew.-%) oder mehr, und eine Verunreinigung von Kohlenstoff und eine Verunreinigung von Sauerstoff, die im Wolfram enthalten sind, von jeweils 10 ppm, bezogen auf das Gewicht, oder weniger, und eine mittlere Wolframkristall-Korngröße von mehr als 100 µm.

#### Reinheit

**[0025]** Um einen Wolframfilm mit einem niedrigen spezifischen Widerstand zu bilden, ist es notwendig, Verunreinigungen zu unterdrücken, die in dem Wolframfilm enthalten sind. Daher ist es unerlässlich, die Reinheit des Wolfram-Sputtering- Targets zu erhöhen. Spezifisch ist es notwendig, eine Reinheit von 99,999 Gew.-% (5 N) oder mehr zu erzielen.

#### Verunreinigungen

**[0026]** Da Verunreinigungen, wie Kohlenstoff und Sauerstoff, die in dem Target enthalten sind, in den Wolframfilm zur Zeit der Filmbildung eingeschlossen werden, tendiert ferner der spezifische Widerstand des Wolframfilms nach der Filmbildung durch Sputtering dazu, sich zu erhöhen, während die Menge an Kohlenstoff zunimmt. Daher ist es notwendig, dass die Verunreinigung von Kohlenstoff und die Verunreinigung von Sauerstoff, die im Wolfram enthalten sind, jeweils 50 ppm, bezogen auf das Gewicht, oder weniger betragen. Von demselben Standpunkt betragen die Verunreinigung von Kohlenstoff und die Verunreinigung von Sauerstoff, die im Wolfram enthalten sind, jeweils vorzugsweise 30 ppm, bezogen auf das Gewicht, oder weniger, und bevorzugter jeweils 20 ppm, bezogen auf das Gewicht, oder weniger. Wenn der Kohlenstoffgehalt und der Sauerstoffgehalt jeweils 10 ppm, bezogen auf das Gewicht, oder weniger betragen, verschwindet der Einfluss auf den spezifischen Widerstand des Wolframfilms nahezu.

**[0027]** Um den Kohlenstoff zu reduzieren, wird es bevorzugt, wenn Wolframpulver in eine Graphitform gefüllt wird und heiß gepresst wird, dass das Wolframpulver isoliert wird, so dass es nicht in direkten Kontakt mit der Graphitform gelangt.

#### Mittlere Wolframkristall-Korngröße

**[0028]** In dem Wolfram-Sputtering-Target gemäß der vorliegenden Ausführungsform beträgt die mittlere Korngröße des Wolframkristalls mehr als 100 µm. Herkömmlich ist es bekannt, dass die mittlere Wolframkristall-Korngröße mit der Dichte des Wolfram-Sputtering-Targets zusammenhängt, die Beziehung zwischen der mittleren Korngröße des Wolframkristalls und der Menge an Ar-Atomen, die in dem Wolframfilm während der Filmbildung eingeschlossen werden, wurde jedoch nicht untersucht. Da in der vorliegenden Ausführungsform die mittlere Korngröße des

Wolframkristalls mehr als 100 µm beträgt, wird es schwierig, dass Ar-Atome in den Wolframfilm während der Filmbildung eingeschlossen werden, und als Ergebnis kann ein Wolframfilm mit einer geringen Menge an eingeschlossenem Ar erhalten werden. Mit anderen Worten, auch wenn die Wolfram-Sputtering-Targets dieselbe Reinheit, Dichte und dgl. aufweisen, ist ein Wolfram-Sputtering-Target mit einer mittleren Korngröße des Wolframkristalls von mehr als 100 µm in der Lage, einen Wolframfilm mit einem niedrigeren spezifischen Widerstand zu erhalten als jenem einer mittleren Korngröße des Wolframkristalls von 100 µm oder weniger. Daher beträgt die mittlere Korngröße des Wolframkristalls in der vorliegenden Ausführungsform vorzugsweise 120 µm oder mehr, bevorzugter 150 µm oder mehr und noch bevorzugter 200 µm oder mehr.

**[0029]** Die mittlere Wolframkristall-Korngröße kann durch einen Wert gemäß der mittleren Liniensegmentlänge pro Kristalkorn einer Evaluierungstestline, welche die Innenseite des Kristalkorns kreuzt, bestimmt werden, evaluiert durch das Schneideverfahren gemäß JIS G 0551: 2013. Spezifisch wird die Struktur mit einem optischen Mikroskop betrachtet. In der betrachteten und erhaltenen Strukturfotografie wird eine gerade Linie auf der Fotografie gezogen, bis die Anzahl von Partikeln, die auf der geraden Linie N liegen, = 200, dann wird unter Verwendung der Anzahl von Partikeln ( $N \geq 200$ ) und der Gesamtlänge (L) der geraden Linie die mittlere Korngröße der betrachteten Stelle durch L/N berechnet.

#### Relative Dichte

**[0030]** Die relative Dichte des Wolfram-Sputtering-Targets beträgt vorzugsweise 99,3 % oder mehr. Wenn die relative Dichte des Targets 99,5 % oder mehr beträgt, ist die Gaskomponente, die in dem Target enthalten ist, niedriger, so dass, wenn ein Film gebildet wird, der spezifische Widerstand des Films weiter unterdrückt werden kann. Ferner wird auch die Stauberzeugung aufgrund einer abnormalen Entladung unterdrückt. Vom obigen Standpunkt beträgt die relative Dichte des Targets bevorzugter 99,7 % oder mehr und noch bevorzugter 99,9 % oder mehr.

#### Herstellungsverfahren

**[0031]** Das Herstellungsverfahren des Wolfram-Sputtering-Targets gemäß der vorliegenden Ausführungsform ist nicht besonders eingeschränkt, solange es jede der im Vorstehenden beschriebenen Charakteristiken aufweist, und wenn ein Wolfram-Sputtering-Target mit solchen Charakteristiken erhalten werden soll, kann ein Pulvermetallurgieverfahren verwendet werden, bei dem ein Heißpressverfahren (HP) und ein isostatisches Heißpressverfahren (HIP) kombiniert werden. Ferner können durch Steuern der geeigneten Bedingungen des HIP und HP, wie folgt, die Charakteristiken des Wolfram-Sputtering-Targets gemäß der vorliegenden Erfindung erhalten werden, die im Vorstehenden beschrieben werden. Ferner können zusätzlich zum Pulvermetallurgieverfahren, bei dem das HP-Verfahren und das HIP-Verfahren kombiniert werden, die im Vorstehenden beschriebenen Charakteristiken des Wolfram-Sputtering-Targets gemäß der vorliegenden Erfindung auch durch Vornehmen einer Walzbehandlung unter geeigneten Bedingungen nach dem HP-Verfahren erhalten werden.

**[0032]** Zuerst wird in dem HP-Verfahren eine geeignete Form mit Wolframpulver als Rohmaterial gefüllt, und Hitze wird auf diese ausgeübt, während eine Last angelegt wird. Das hier verwendete Wolframpulver hat vorzugsweise eine Korngröße von 5 µm oder weniger. In dem HP-Schritt wird, während die Temperatur bei einer geeigneten Temperaturanstiegsrate erhöht wird, für jeden Temperaturbereich eine geeignete Last angelegt, bis die Temperatur auf die HP-Temperatur steigt, und die Temperatur wird auf der HP-Temperatur für eine vorherbestimmte Zeit gehalten. Zu dieser Zeit wird es bevorzugt, dass die Temperaturanstiegsrate ungefähr 2 bis 10 °C/min beträgt. In diesem HP-Schritt wird es bevorzugt, die angelegte Last jeweils im Temperaturbereich von 600 bis 1200 °C und im Temperaturbereich von 1200 °C oder mehr geeignet einzustellen und zu ändern. In dem HP-Prozess tritt eine Entgasung im Anfangsstadium des Temperaturanstiegs auf. Wenn eine hohe Last in diesem Stadium angelegt wird, schreitet das Sintern ohne ausreichende Entgasung fort, und der gesinterte Körper entwickelt keine hohe Dichte. Zusätzlich ist eine große Menge an verbleibenden Gaskomponenten, wie Sauerstoff, im Inneren enthalten. Daher wird in dem HP-Schritt der gesinterte Körper durch das Anlegen einer geringen Last in

einem niedrigen Temperaturbereich und das Anlegen einer höheren Last in einem hohen Temperaturbereich verdichtet, und somit kann ein gesinterter Körper mit einer geringen Menge an Restsauerstoff erhalten werden. Spezifisch beträgt der Lastdruck im Temperaturbereich von 600 bis 1200 °C vorzugsweise ungefähr 80 bis 150 kg/cm<sup>2</sup>, und der Lastdruck im Temperaturbereich von 1200 °C oder mehr beträgt vorzugsweise ungefähr 200 bis 350 kg/cm<sup>2</sup>. Zusätzlich ist es während des Temperaturanstiegsprozesses effektiv, einen Prozess (Prozesse) zum Halten des Werkstücks auf einer bestimmten Temperatur für eine bestimmte Zeitperiode einige Male einzuführen, um einen gesinterten Körper mit einer hohen Dichte und einer zufälligen Orientierung zu erhalten. Die HP-Temperatur zu dieser Zeit beträgt vorzugsweise ungefähr 1600 bis 1900 °C. Wenn die HP-Temperatur zu niedrig ist, steigt die Dichte nicht ausreichend, und wenn sie zu hoch ist, schreitet die Bildung einer Carbidschicht auf der Wolframoberfläche fort, was nicht bevorzugt wird. Wenn die Temperaturanstiegsrate zu schnell ist, schreitet das Entgasen in dem HP nicht ausreichend fort, was nicht bevorzugt wird. Offensichtlich wird auch eine zu niedrige Temperaturanstiegsrate nicht bevorzugt, da die Produktivität gesenkt wird. Die Haltezeit in diesem Schritt beträgt ungefähr 30 bis 240 Minuten und kann unter Berücksichtigung von Bedingungen, wie der Temperatur, geeignet eingestellt werden. Die Haltezeit auf der HP-Temperatur kann ähnlich festgelegt und eingestellt werden.

**[0033]** Hinsichtlich des gebildeten Körpers nach dem HP-Verfahren ist es effektiv, um die mittlere Wolframkristall-Korngröße zu erhöhen und die Dichte des gebildeten Körpers zu erhöhen, den durch das HP gebildeten Körper einem HIP-Verfahren zu unterwerfen. In der vorliegenden Ausführungsform ist es wichtig, dass die Temperatur während der HIP-Bearbeitung 1800 °C oder mehr beträgt, und die Bearbeitungszeit 5,5 Stunden oder mehr beträgt. Durch das Festlegen der Bedingungen des HIP-Verfahrens auf die obigen Bedingungen kann ein Wolfram-Sputtering-Target mit einer mittleren Wolframkristall-Korngröße von mehr als 100 µm erhalten werden. Der Druck des HIP-Verfahrens kann als Anleitung auf 1600 bis 1900 kg/cm<sup>2</sup> eingestellt werden. Die Obergrenze der Temperatur während des HIP-Verfahrens ist nicht besonders eingeschränkt, beträgt jedoch vorzugsweise 2200 °C oder weniger vom Kostenstandpunkt. Die Obergrenze der Zeit des HIP-Verfahrens ist nicht besonders eingeschränkt, beträgt jedoch vorzugsweise 8 Stunden oder weniger vom Kostenstandpunkt.

**[0034]** Zusätzlich ist anzumerken, dass der gebildete Körper nach dem HP-Verfahren einer plastischen Bearbeitung durch Walzen anstelle des HIP unterworfen werden kann. Durch Einstellen der Bedingungen eines Heißwalzens kann die mittlere Wolframkristall-Korngröße des Wolfram-Sputtering-Targets gemäß der vorliegenden Ausführungsform gesteuert werden. Spezifisch muss die Walztemperatur 1200 °C oder mehr und 1700 °C oder weniger betragen, und es ist wichtig, dass die gesamte Walzreduktion ungefähr 15 bis 25 % beträgt. Hier ist die gesamte Walzreduktion ein Wert, der durch Multiplizieren der Walzreduktion pro Walzen mit der Anzahl von Durchgängen des Walzprozesses multipliziert wird. Die Walzreduktion pro Walzen wird durch die folgende Gleichung dargestellt. Die Walzreduktion in einem Walzvorgang beträgt ungefähr 3 bis 12 %. Zusätzlich beträgt die Anzahl von Durchgängen zweckmäßig 4- bis 6-mal.

$$\text{Walzreduktion pro Walzen} = (h_{n-1} - h_n) / h_0$$

**[0035]** In der Gleichung ist  $h_0$  die anfängliche Dicke des gebildeten Körpers,  $h_{n-1}$  ist die Dicke des gebildeten Körpers unmittelbar vor dem Walzen im aktuellen Durchgang, und  $h_n$  ist die Dicke des gebildeten Körpers nach dem Walzen in diesem Durchgang.

## BEISPIELE

**[0036]** Hier im Nachstehenden werden einige Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung spezifisch auf der Basis von Beispielen und Vergleichsbeispielen beschrieben. Die Beschreibung der folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele bezieht sich nur auf spezifische Beispiele zum besseren Verständnis des technischen Inhalts der vorliegenden Erfindung, und der technische Umfang der vorliegenden Erfindung wird durch diese spezifischen Beispiele nicht eingeschränkt.

### Beispiele 1 bis 3

**[0037]** Eine Kohlenstoffform wurde mit Wolframpulver mit einer Reinheit von 5 N (99,999 Gew.-%) und einer mittleren Korngröße von 1 µm gefüllt und wurde einem HP bei einer maximalen Temperatur von 1600 °C in einer Vakuumkammer unterworfen. Die angelegte HP-Last betrug in diesem Prozess 240 kgf/cm<sup>2</sup>. Der so erhaltene HP-gebildete Körper wurde weiter einem HIP-Verfahren unter den in Tabelle 1 gezeigten Bedingungen unterworfen. Die Gestalt des gesinterten Körpers, der dem HIP-Verfahren unterworfen wurde, wurde bearbeitet, um ein Sputtering-Target mit einem Durchmesser von 400 mm und einer Dicke von 6 mm zu erhalten.

### Beispiel 4

**[0038]** Eine Kohlenstoffform wurde mit Wolframpulver mit einer Reinheit von 5 N (99,999 Gew.-%) und einer mittleren Korngröße von 1 µm gefüllt und wurde einem HP bei einer maximalen Temperatur von 1600 °C in einer Vakuumkammer unterworfen. Die angelegte HP-Last betrug in diesem Prozess 240 kgf/cm<sup>2</sup>. Der gebildete Körper nach HP, der wie im Vorstehenden beschrieben erhalten wurde, wurde weiter einem Walzverfahren bei 1400 °C unterworfen, wobei die Anzahl der Male des Walzens 6-mal betrug, die Walzreduktion pro Walzen 4,2 % betrug und die gesamte Walzreduktion 25 % betrug.

### Beispiel 5

**[0039]** Eine Kohlenstoffform wurde mit Wolframpulver mit einer Reinheit von 5 N (99,999 Gew.-%) und einer mittleren Korngröße von 1 µm gefüllt und wurde einem HP bei einer maximalen Temperatur von 1600 °C in einer Vakuumkammer unterworfen. Die angelegte HP-Last betrug in diesem Prozess 240 kgf/cm<sup>2</sup>. Der gebildete Körper nach HP, der wie im Vorstehenden beschrieben erhalten wurde, wurde weiter einem Walzverfahren bei 1400 °C unterworfen, wobei die Anzahl der Male des Walzens 5-mal betrug, die Walzreduktion pro Walzen 5,0 % betrug und die gesamte Walzreduktion 25 % betrug.

### Beispiel 6

**[0040]** Eine Kohlenstoffform wurde mit Wolframpulver mit einer Reinheit von 5 N (99,999 Gew.-%) und einer mittleren Korngröße von 1 µm gefüllt und wurde einem HP bei einer maximalen Temperatur von 1600 °C in einer Vakuumkammer unterworfen. Die angelegte HP-Last betrug in diesem Prozess 240 kgf/cm<sup>2</sup>. Der gebildete Körper nach HP, der wie im Vorstehenden beschrieben erhalten wurde, wurde weiter einem Walzverfahren bei 1700 °C unterworfen, wobei die Anzahl der Male des Walzens 4-mal betrug, die Walzreduktion pro Walzen 3,8 % betrug und die gesamte Walzreduktion 15 % betrug.

### Vergleichsbeispiele 1 bis 3

**[0041]** Eine Kohlenstoffform wurde mit Wolframpulver mit einer Reinheit von 5 N (99,999 Gew.-%) und einer mittleren Korngröße von 1 µm gefüllt und wurde einem HP bei einer in Tabelle 1 gezeigten maximalen Temperatur in einer Vakuumkammer unterworfen. Die angelegte HP-Last betrug in diesem Prozess 240 kgf/cm<sup>2</sup>. Der so erhaltene HP-gebildete Körper wurde weiter einem HIP-Verfahren unter den in Tabelle 1 gezeigten Bedingungen unterworfen. Die Gestalt des gesinterten Körpers, der dem HIP-Verfahren unterworfen wurde, wurde bearbeitet, um ein Sputtering- Target mit einem Durchmesser von 400 mm und einer Dicke von 6 mm zu erhalten.

### Vergleichsbeispiel 4

**[0042]** Eine Kohlenstoffform wurde mit Wolframpulver mit einer Reinheit von 5 N (99,999 Gew.-%) und einer mittleren Korngröße von 1 µm gefüllt und wurde einem HP bei einer maximalen Temperatur von 1200 °C in einer Vakuumkammer unterworfen. Die angelegte HP-Last betrug in diesem Prozess 240 kgf/cm<sup>2</sup>. Der gebildete Körper nach HP, der wie im Vorstehenden beschrieben erhalten wurde, wurde weiter einem Walzverfahren bei 1400 °C unterworfen, wobei die Anzahl von Malen des Walzens 8-mal betrug, die Walzreduktion pro Walzen 11,3 % betrug und die

gesamte Walzreduktion 90 % betrug.

**[0043]** Das erhaltene Wolfram-Sputtering-Target wurde wie folgt gemessen:

Verunreinigungskonzentration

**[0044]** Die Kohlenstoffkonzentration wurde durch Zerstäuben jedes Wolfram-Sputtering-Targets und dann Verwenden eines Inertgas-Schmelzverfahrens für die Probe mit einem Kohlenstoff-Analysator (CSLS600, hergestellt von LECO) gemessen.

**[0045]** Die Sauerstoffkonzentration wurde durch ein Inertgas-Schmelzverfahren für die im Vorstehenden beschriebene Probe unter Verwendung eines simultanen Sauerstoff/Stickstoff-Analysators (TC-600, hergestellt von LECO Corporation) gemessen.

Mittlere Wolframkristall-Korngröße

**[0046]** Die Struktur wurde mit einem optischen Mikroskop betrachtet. In der betrachteten und erhaltenen Strukturfotografie wurde eine gerade Linie auf der Fotografie gezogen, bis die Anzahl von Partikeln, die auf der geraden Linie N liegen, = 200, dann wurde unter Verwendung der Anzahl von Partikeln ( $N \geq 200$ ) und der Gesamtlänge (L) der geraden Linie die mittlere Korngröße der betrachteten Stelle durch  $L/N$  berechnet.

Relative Dichte

**[0047]** Die relative Dichte, wie hier angeführt, bezieht sich auf das Verhältnis der gemessenen Dichte zur theoretischen Dichte. Die gemessene Dichte bezieht sich auf den Wert, der durch die Archimedes' Methode unter Verwendung von reinem Wasser als Lösungsmittel gemessen wird. Als theoretische Dichte wird die theoretische Dichte verwendet, wenn der Wolframgehalt 100 % beträgt.

**[0048]** Ferner wurde ein Wolframfilm auf einem Siliciumsubstrat durch Sputtering unter Verwendung von Ar-Gas unter Verwendung jedes der Wolfram-Sinterkörper-Targets gebildet, die in den Beispielen 1 bis 6 und Vergleichsbeispielen 1 bis 4 hergestellt wurden, und die Kohlenstoffkonzentration, Sauerstoffkonzentration, Ar-Konzentration und der spezifische Widerstand der gebildeten Filme wurden wie folgt gemessen.

Kohlenstoffkonzentration, Sauerstoffkonzentration, Ar-Konzentration

**[0049]** Die Messung wurde durch Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) vorgenommen. Als Messvorrichtung wurde PHI ADEP1010, hergestellt von ULVAC- PHI Incorporated, verwendet. Zusätzlich bedeutet "Undetektierbar" in Tabelle 1, dass der Wert niedriger ist als der Detektionsgrenzwert des SIMS-Verfahrens.

Verfahren zur Messung des spezifischen Widerstands

**[0050]** Der Schichtwiderstand an sieben Punkten des Wafers wurde unter Verwendung von OM-NIMAP RS75, hergestellt von KLA-Tencor Corporation, gemessen, jeweils multipliziert mit der Filmdicke, gemessen durch XRR (Röntgenreflexionsgradmessung), und der Mittelwert wurde als spezifischer Widerstand des Films definiert.

**[0051]** Tabelle 1

	HP-Bedingungen			Wärmebehandlungen			Kohlenstoff- konzentration (ppm Gew.)	Sauerstoff- konzentration (ppm Gew.)	Durchs. Körngröße (µm)	Kohlenstoff- konzentration im Filter (ppm Gew.)	Sauerstoff- konzentration im Filter (ppm Gew.)	$\Delta$ -Konzentration: im Filter (ppm Gew.)
	HP-Ba- sierungen	Temperatur (°C)	Zeit (h)	Tempera- tur (°C)	Wälz- zeit: pro Wälzen (%)	Auszen- wär- men: Wälzen (%)	Reinheit Wälz- reduktion Wälzen (%)	Reinheit Wälz- reduktion Wälzen (%)	Reinheit Wälz- reduktion Wälzen (%)	Reinheit Wälz- reduktion Wälzen (%)	Reinheit Wälz- reduktion Wälzen (%)	Reinheit Wälz- reduktion Wälzen (%)
Bsp 1	1800°C	1850	3	-	-	-	98	2	0.6	113	98.91	1.35E+20
Bsp 2	1800°C	1820	5.5	-	-	-	94	1	1.2	101	98.51	1.38E+20
Bsp 3	1820°C	1800	5.5	-	-	-	98	3.6	1.6	124	98.65	1.38E+20
Bsp 4	1800°C	-	1850	4.2	5	25	94	5.5	9.2	388	98.95	2.38E+19
Bsp 5	1800°C	-	1820	5.0	5	25	98	11.1	8.4	426	98.64	2.38E+19
Bsp 6	1820°C	-	1700	3.8	4	15	94	3.9	2.7	347	98.38	2.32E+19
Vergleichs- beispiel 1	1800°C	1850	2	-	-	-	94	12.6	13.1	18	98.81	2.94E+19
Vergleichs- beispiel 2	1800°C	1750	2	-	-	-	94	6.4	17.0	45	98.17	2.38E+19
Vergleichs- beispiel 3	1800°C	1800	6	-	-	-	94	7.4	1.6	18	98.03	Unbestimmt
Vergleichs- beispiel 4	1800°C	-	-	1820	11.3	8	90	8.6	7.9	8	98.43	2.48E+19

**[0052]** Da in den Beispielen 1 bis 6 die mittlere Wolframkristall-Korngröße mehr als 100 µm betrug, war die Menge an Ar-Atomen, die während der Filmbildung in den Film eingeschlossen wurden, gering, und der spezifische Widerstand des Films war niedrig.

**[0053]** Da andererseits die mittlere Wolframkristall-Korngröße der Vergleichsbeispiele 1 bis 4 100 µm oder weniger betrug, wurde eine große Menge an Ar-Atomen zur Zeit der Filmbildung in den Film eingeschlossen, und der spezifische Widerstand des Films war hoch.

**Patentansprüche**

1. Wolfram-Sputtering-Target, wobei eine Reinheit von Wolfram 5 N (99,999 Gew.-%) oder mehr beträgt, und eine Verunreinigung von Kohlenstoff und eine Verunreinigung von Sauerstoff, die im Wolfram enthalten sind, jeweils 10 ppm, bezogen auf das Gewicht, oder weniger betragen, und eine mittlere Wolframkristall-Korngröße mehr als 100 µm beträgt, und eine relative Dichte 99,5 % oder mehr beträgt.
2. Verfahren zur Herstellung eines Wolfram-Sputtering-Targets nach Anspruch 1, bei welchem Wolframpulver durch ein Heißpress- (HP-) Verfahren gebildet wird und dann durch ein isostatisches Heißpress- (HIP-) Verfahren verdichtet wird, wobei  
eine Temperatur in dem isostatischen Heißpressverfahren 1800 °C oder mehr beträgt, und eine Sinterzeit 5,5 Stunden oder mehr beträgt.
3. Verfahren zur Herstellung eines Wolfram-Sputtering-Targets, bei welchem Wolframpulver durch ein Heißpress- (HP-) Verfahren gebildet wird und dann durch ein Walzverfahren verdichtet wird, wobei  
eine Temperatur in dem Walzverfahren 1200 °C oder mehr und 1700 °C oder weniger beträgt, und eine gesamte Walzreduktion 15 % oder mehr und 25 % oder weniger beträgt.
4. Verfahren zur Herstellung eines Wolfram-Sputtering-Targets nach Anspruch 3, wobei in dem Walzverfahren eine Walzreduktion pro Walzen 3 bis 12 % beträgt.

**Hierzu 1 Blatt Zeichnungen**

[FIG. 1]

