

(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
2012 年 10 月 26 日(26.10.2012)



(10) 国際公開番号

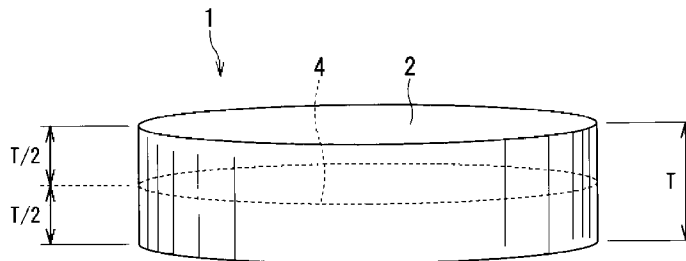
WO 2012/144407 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) H01L 21/28 (2006.01)
C22C 19/03 (2006.01) H01L 21/285 (2006.01)
C22F 1/02 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
C22F 1/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/059986
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 12 日(12.04.2012)
- (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 2011-091903 2011 年 4 月 18 日(18.04.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社東芝(KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP). 東芝マテリアル株式会社(TOSHIBA MATERIALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2350032 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中島 信昭 (NAKASHIMA, Nobuaki). 小松 透 (KOMATSU, Tooru). 佐野 孝 (SANO, Takashi).
- (74) 代理人: 特許業務法人 東京国際特許事務所 (TOKYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 1 7 番 1 6 号 宮田ビル 2 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: HIGH PURITY Ni SPUTTERING TARGET AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 高純度 Ni スパッタリングターゲットおよびその製造方法

【図1】



(57) Abstract: This high purity Ni sputtering target having an average crystal grain size of 1,000 μm or less is characterized in that crystalline orientation of the sputter surface is random, and that crystalline orientation of the center surface of the sputtering target in the thickness direction is also random. It is preferable that the order of peaks do not change even if X-ray diffraction analysis is performed to the powdered sputtering target. With such configuration, the high purity Ni sputtering target, which makes it possible to obtain a stable sputter rate, and can be used for a long period of time, can be obtained.

(57) 要約: 平均結晶粒径が 1000 μm 以下である高純度 Ni スパッタリングターゲットであり、そのスパッタ面における結晶配向がランダム配向であると共に、スパッタリングターゲットの厚さ方向の中心面における結晶配向もランダム配向であることを特徴とする高純度 Ni スパッタリングターゲットである。粉末にして X 線回折を行ってもピークの順番が変わらないことが好ましい。上記構成によれば、安定したスパッタレートを得ることができ、長期間使用できる高純度 Ni スパッタリングターゲットが得られる。

WO 2012/144407 A1

明 細 書

発明の名称：

高純度Niスパッタリングターゲットおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、高純度Niスパッタリングターゲットおよびその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 高融点金属シリサイド膜は半導体素子（液晶表示素子含む）などの配線膜として広く使用されている。この配線膜の形成方法としては、高融点金属シリサイドスパッタリングターゲットをスパッタして成膜する方法が用いられていた。

この種のスパッタリングターゲットの製造方法としては、例えば、特開2002-38260号公報（特許文献1）では、W、Mo、Niなどのシリサイドを焼結してターゲットを製造することが開示されている。このような金属シリサイドターゲットでは、金属シリサイドおよび遊離Siの制御が必要である。

一方、半導体素子は配線の狭ピッチ化や複雑化に伴って、金属膜を形成した後に、熱処理を実施して金属膜を金属シリサイド膜にすることが試みられている。例えば、特開2009-239172号公報（特許文献2）では、V、Ti、Co、Niなどの金属膜を形成した後に、400～500℃程度で熱処理して金属膜を金属シリサイド膜にするRTA（Rapid Thermal Annealing）法が開示されている。この方法により、目的とする箇所に金属シリサイド膜を形成できる。

このような金属シリサイド膜に用いられる金属としてはNiが注目されている。例えば、特開2008-101275号公報（特許文献3）では、高純度Niスパッタリングターゲットが開示されている。特許文献3では、透磁率と粗大粒を制御することにより、スパッタ膜のユニフォームティ（均一

性)を向上させている。

一方で、特許文献3のターゲットはターゲット厚さが5 mm以下にしなければならないことから、長期のスパッタ操作を実施することができず、ターゲットの交換回数が多く連続運転特性が低い欠点があった。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2002-38260号公報

特許文献2：特開2009-239172号公報

特許文献3：特開2008-101275号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 厚さが5 mm以上の高純度Niターゲットを製造する場合に問題となるのは結晶の配向性である。例えば、スパッタ面の結晶配向とターゲット中心部の結晶配向性が相違すると、スパッタレートが変化してしまうので安定した長期のスパッタ特性が得られない問題点があった。

本発明は、このような問題を解決するためになされたものであり、結晶配向を均一なランダム配向とすることにより長期信頼性のあるスパッタリングターゲットを提供するものである。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明の第一の高純度Niスパッタリングターゲットは、平均結晶粒径が1000 μm以下である高純度Niスパッタリングターゲットであり、そのスパッタ面における結晶配向がランダム配向であると共に、スパッタリングターゲットの厚さ方向の中心面における結晶配向もランダム配向であることを特徴とするものである。

また、本発明の第二の高純度Niスパッタリングターゲットは、平均結晶粒径が1000 μm以下である高純度Niスパッタリングターゲットであり、そのスパッタ面をX線回折したときに検出される各ピークの高さの順番と

、ターゲットの一部を粉末にしてX線回折したときに検出される各ピークの高さの順番が同一であることを特徴とするものである。

さらに上記高純度Niスパッタリングターゲットにおいて、前記平均結晶粒径が $20 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましい。また、前記スパッタ面の結晶粒径の平均アスペクト比が3以下であることが好ましい。

また、前記スパッタ面をX線回折したときに検出される各ピークの高さの順番と、ターゲットの一部を粉末にしてX線回折したときに検出される各ピークの高さの順番が同一であることが好ましい。

また、前記高純度Niは、純度が99.999質量%以上であることが好ましい。また、スパッタリングターゲットの厚さが6mm以上であることが好ましい。また、スパッタ面のX線回折(2 θ)ピークを測定したとき、(220)、(200)、(111)の相対強度比の順番が、(220) < (200) < (111)であることが好ましい。

[0006] また、本発明の高純度Niスパッタリングターゲットの製造方法は、円柱形状の高純度NiインゴットまたはビレットからなるNi素材を、厚さ方向に平行な方向に加圧する冷間あるいは熱間鍛造加工と厚さ方向に垂直な方向に加圧する冷間あるいは熱間鍛造加工とを1セットとするこねくり鍛造を2セット以上行う第一のこねくり鍛造工程と、

こねくり鍛造工程後に900℃以上の温度で再結晶化させる第一の熱処理工程と、

第一の熱処理工程後に、厚さ方向に平行な方向に加圧する冷間あるいは熱間鍛造加工と厚さ方向に垂直な方向に打撃加圧する冷間あるいは熱間鍛造加工とを1セットとするこねくり鍛造を2セット以上行う第二のこねくり鍛造工程と、

第二のこねくり鍛造工程後に、冷間圧延を行う冷間圧延工程と、

冷間圧延工程後に、500℃以上の温度で熱処理する第二の熱処理工程と、
を具備することを特徴とするものである。

また、上記高純度Niスパッタリングターゲットの製造方法において、前記冷間圧延工程を2回以上行うことが好ましい。また、第一のこねくり鍛造工程および第二のこねくり鍛造工程の少なくとも一方は、断面減少率または厚さ減少率が40%以上の加工率で行われることが好ましい。また、第一のこねくり鍛造後のNi合金素材のビッカース硬度Hvの平均値がHv160以上であることが好ましい。また、Ni素材は、Ni純度が99.999質量%以上であることが好ましい。

発明の効果

[0007] 本発明に係る高純度Niスパッタリングターゲットにおいては、ランダムな結晶配向が厚さ方向に渡って維持されているので長期間に亘りスパッタレートが安定している。そのため、スパッタ工程において、ターゲットの取り換え回数が少なく済むのでスパッタ膜の製造を効率的に実施できる。

また、本発明に係る高純度Niスパッタリングターゲットの製造方法によれば、本発明の高純度Niスパッタリングターゲットを効率よく製造することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明に係る高純度Niスパッタリングターゲットの形状例を示す斜視図である。

[図2]円柱状Ni素材の形状例を示す斜視図である。

[図3]円柱状Ni素材を横方向から見た形状例を示す側面図である。

[図4]円柱状Ni素材を上から見た形状例を示す平面図である。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の第一の高純度Niスパッタリングターゲットは、平均結晶粒径が1000 μ m以下である高純度Niスパッタリングターゲットであり、そのスパッタ面における結晶配向がランダム配向であると共に、スパッタリングターゲットの厚さ方向の中心面における結晶配向もランダム配向であることを特徴とするものである。

また、本発明の第二の高純度Niスパッタリングターゲットは、平均結晶

粒径が $1000\mu\text{m}$ 以下である高純度Niスパッタリングターゲットであり、そのスパッタ面をX線回折したときに検出される各ピークの高さの順番と、ターゲットの一部を粉末にしてX線回折したときに検出される各ピークの高さの順番が同一であることを特徴とするものである。

本発明で使用する高純度Ni（ニッケル）とは、Ni純度が99.99質量%以上の高純度を示すものである。純度の測定方法は、主な不純物金属としてFe、Cr、Al、Co、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Pt、Pb、Cu、Mn、Na、K、S、W、Mo、B、P、U、Thの含有量をそれぞれ測定し、その合計量を100質量%から引くことによりNi純度が求められる。これ以外にも金属不純物は含有されるが、ほとんどの場合が純度の計算に影響がない程度の極微量である。

本発明では、不純物金属の含有量が0.01質量%以下（100wtppm以下）、好ましくは0.001質量%以下（10wtppm以下）である。不純物金属の含有量が0.01質量%以下とは、Ni純度99.99質量%以上を意味する。また、不純物金属の含有量が0.001質量%以下とはNi純度99.999質量%以上を意味する。

また、不純物金属以外の不純物として不純物ガス成分が挙げられる。ガス成分としては、酸素、窒素、炭素、水素がある。これらガス成分の合計量は300wtppm以下、さらには150wtppm以下が好ましい。

上記の不純物金属および不純物ガス成分が多く存在すると、ターゲットの部分的な抵抗ばらつきを生じる原因となり、スパッタレートのはらつきが大きくなる。従って、前述の範囲であることが好ましい。

[0010] また、Niスパッタリングターゲットの平均結晶粒径は、 $1000\mu\text{m}$ 以下である。平均結晶粒径が $1000\mu\text{m}$ を超えるとNi（Ni合金を含む）の結晶が過大になりスパッタレートのはらつきの原因となる。好ましくは、平均結晶粒径は $20\sim 500\mu\text{m}$ であり、さらに $40\sim 500\mu\text{m}$ 、さらには $40\sim 120\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。また、平均結晶粒径の制御方法としては、熱処理により再結晶化することも有効である。

[0011] 上記平均結晶粒径の測定は、光学顕微鏡写真により、単位面積 $3000\mu\text{m} \times 3000\mu\text{m}$ の拡大写真を撮り、線インターセプト法により行う。線インターセプト法は、任意の直線（長さ $3000\mu\text{m}$ 分）を引き、その線上にある Ni 結晶粒子の数を数え、（ $3000\mu\text{m} / \text{直線 } 3000\mu\text{m}$ 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。

また、 Ni スパッタリングターゲットのスパッタ面の結晶粒径の平均アスペクト比が3以下であることが好ましい。平均アスペクト比が3を超えると、スパッタ面においてランダム配向でない部分が形成されてしまうおそれがある。平均アスペクト比は3以下、さらには2以下であることが好ましい。

また、平均アスペクト比の測定方法は、平均結晶粒径を測定するのに使った拡大写真を使い、個々の結晶粒の長軸と短軸を測定し、アスペクト比（長軸／短軸）を求める。この作業を100粒の結晶粒子について行い、その平均値を「平均アスペクト比」とする。また、長軸は、結晶粒の最大径であり、短軸は長軸の中心から垂直に線を引いた部分の幅である。

[0012] 第一の発明に係る高純度 Ni スパッタリングターゲットはスパッタ面の結晶配向がランダム配向であると共に、ターゲットの厚さ方向の中心面における結晶配向もランダム配向であることを特徴とするものである。

図1に本発明のスパッタリングターゲットの一形状例を示す。図中、1はスパッタリングターゲット、2はスパッタ面、Tはターゲットの厚さである。図1では円柱形状（円盤状）のターゲットとしたが、直方体であってもよい。円柱形状、直方体どちらの形状であっても、必要に応じ面取り加工してもよい。

第一の発明に係る高純度 Ni スパッタリングターゲット1は、そのスパッタ面2の結晶配向がランダム配向である。また、ターゲットの厚さ方向の中心面4の結晶配向もランダム配向を示すものである。「ターゲットの厚さ方向の中心面」とは図1に点線で示したように、ターゲットの厚さTの真中（ $T/2$ 位置）からスパッタ面に平行に切断した面である。高純度 Ni スパッタリ

ングターゲット 1 は鍛造や圧延などの塑性加工を施して製造される。

金属素材に塑性加工を行うと結晶が配向し易い。一方、スパッタ面と内部とでは結晶配向性が異なる現象が起き易い。それに対し、本発明ではスパッタ面をランダム配向とし、さらにターゲットの中心部もランダム配向となっているので長期間連続して使用してもスパッタレートの変化が起き難い。

ターゲットの厚さ方向の中心面 4 の結晶配向もランダム配向である状態は、ターゲットの厚さ方向の中心の、スパッタ面に平行な面を切り出して X 線回折することにより、同様のランダム配向が確認できる。

[0013] また、本発明の第二の高純度 N i スパッタターゲットは、平均結晶粒径 1 0 0 0 μm 以下の高純度 N i スパッタリングターゲットであり、スパッタ面を X 線回折したときに検出される各ピークの高さの順番と、ターゲットの一部を粉末にして X 線回折したときに検出される各ピークの高さの順番が同一であることを特徴とするものである。

スパッタ面を X 線回折したときに検出される各ピークの高さの順番と、ターゲットの一部を粉末にして X 線回折したときに検出される各ピークの高さの順番が同一であるということは、ターゲット全体が均一なランダム配向を具備していることを示している。

[0014] 上記 X 線回折の条件としては、使用 X 線が C u - K α であり、管電圧が 4 0 k V であり、管電流が 4 0 m A であり、散乱スリットが 0 . 6 3 m m であり、受光スリットが 0 . 1 5 m m であるという一般的な条件を試用して行うものとする。

スパッタ面の X 線回折を撮ったときにランダム配向であれば相対強度比（ピークの高さ）の順番が (2 2 0) < (2 0 0) < (1 1 1) という結果が得られる。

また、ターゲットの一部を粉末にして行う X 線回折は、以下の手順で実施する。すなわち、少なくとも 5 m m 角の直方体をターゲットの任意の個所から切り出し、平均粒径が 5 0 ~ 1 0 0 μm になるように粉砕する。この粉砕粉を X 線回折により、粉末の X 線回折ピーク（P D F ピーク）を得る。X 線

回折の測定条件は前述と同じ条件で行う。

[0015] 本発明では、スパッタ面のピークの高さの順番と、PDFピークの高さの順番を比較すると同じになる。個々のピークの高さの比は、スパッタ面とPDF（粉末）では異なる場合もあるが、検出されるピークの高さの順番は一致する。前述に示したようにスパッタ面のピーク順は $(220) < (200) < (111)$ であり、この順番が粉末（PDFピーク）になっても維持される。粉末にしてもランダム配向が維持されているということはターゲット全体で均一なランダム配向が維持されていることが証明される。

また、X線回折におけるピークの高さの順番 $(220) < (200) < (111)$ は、市販されているNi粉末のピーク順とも同じである。この点からもランダム配向であると言える。

また、スパッタ面のどこをとってもランダム配向であるということは、鑄造組織が残存したゴーストグレインの無い微細結晶構造を形成することができることを意味する。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ため好ましくない。

[0016] 本発明ではターゲットの厚さを3 mm以上、さらには6 mm以上と厚くしても、長期間スパッタレートが安定したターゲットを得ることができる。なお、ターゲットの厚さの上限は特に限定されるものではないが15 mm以下が好ましい。15 mmを超えると厚くなりすぎ取扱い性が悪化する。また、ターゲットの直径についても特に限定されるものではないが直径200 mm以上、さらには400 mm以上と大型化しても均一なランダム配向を得ることができる。なお、ターゲット直径の上限は特に限定されるものではないが600 mm以下が好ましい。600 mmを超えると取扱い性が悪化する。

また、本発明のスパッタリングターゲットには、必要に応じ、バックングプレートを接合しても良い。

[0017] 次に、製造方法について説明する。本発明の高純度Niスパッタリングターゲットの製造方法は特に限定されるものではないが効率よく得るための方法として次の製造方法が挙げられる。

本発明の高純度Niスパッタリングターゲットの製造方法は、円柱形状の高純度NiインゴットまたはビレットからなるNi素材を、厚さ方向に平行な方向に加圧する冷間あるいは熱間鍛造加工と厚さ方向に垂直な方向に加圧する冷間あるいは熱間鍛造加工とを1セットとするこねくり鍛造を2セット以上行う第一のこねくり鍛造工程と、こねくり鍛造工程後に900℃以上の温度で再結晶化させる第一の熱処理工程と、第一の熱処理工程後に、厚さ方向に平行な方向に加圧する冷間あるいは熱間鍛造加工と厚さ方向に垂直な方向に打撃加圧する冷間あるいは熱間鍛造加工とを1セットとするこねくり鍛造を2セット以上行う第二のこねくり鍛造工程と、第二のこねくり鍛造工程後に、冷間圧延を行う冷間圧延工程と、冷間圧延工程後に、500℃以上の温度で熱処理する第二の熱処理工程と、を具備することを特徴とするものである。

上記円柱形状の高純度NiインゴットまたはビレットからなるNi素材とは、例えば図2に示したように円柱形状を具備するNi素材である。また、図3には円柱状Ni素材3の厚さHおよび直径Wを示した。円柱状Ni素材3のサイズは、特に限定されるものではないが、厚さHが20～300mm、直径Wが100～400mm程度のものが、取扱いが容易である。また、Ni素材は、EB（電子ビーム）溶解法などの casting により高純度化されたものが好ましい。また、必要に応じ、2～3回のEB溶解を繰り返して実施してもよい。Ni素材の純度を得られる高純度Niターゲットの純度に近づけるためである。そのため、純度99.99wt%以上（4N以上）のNiターゲットが必要な時は、純度99.99wt%以上の高純度のNi素材を使うものとする。

[0018] 円柱形状のNi素材を、厚さ方向に平行な方向に加圧する冷間あるいは熱間鍛造加工と厚さ方向に垂直な方向に加圧する冷間あるいは熱間鍛造加工とを1セットとするこねくり鍛造を2セット以上行う第一のこねくり鍛造工程を行う。厚さ方向に平行な方向とは厚さH方向のことであり、厚さ方向に垂直な方向とは直径W方向のことである。

厚さH方向と直径W方向を交互に鍛造するこねくり鍛造を1セットとしたとき、これを2セット以上行うものとする。こねくり鍛造は、異なる方向から圧力を加えていることから、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止することができる。また、鑄造により製造されたNi素材の鑄造組織を減少させることができる。上記こねくり鍛造の回数は多いほど良いが、あまり回数が多いと製造コストを上げ、素材の割れ、シワなどが発生し易くなるのでこねくり鍛造回数は2～4セットが好ましい。

[0019] また、第一のこねくり鍛造工程後のNi素材のビッカース硬度Hvが160以上であることが好ましい。上記こねくり鍛造を2セット以上行うことにより組織の均質化が図れNi素材の硬度は上がる。しかしながら、後述の製造工程を考慮したとき、Hv160未満にしたとしても、これ以上の効果は得られず、こねくり鍛造工程を無駄に行うことになる。従って、第一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度Hv160以上になるようにこねくり鍛造を行うことが好ましい。

[0020] また、直径W方向の圧力は、図4に示したように常に一定方向ではなく、1セット目は「圧力2」の方向から圧力を付加する一方、2セット目は「圧力3」の方向から圧力を付加するなど、加圧方向を適宜変えることが好ましい。また、1セットの中で圧力を付加する方向を変えることも有効である。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効果的に防止することができる。また、第一のこねくり鍛造は冷間鍛造であることが好ましいが、熱間鍛造も可である。熱間鍛造の場合における加熱温度は1000～1200℃の範囲が好ましい。また、結晶の粒成長が起きるので平均結晶粒径1000μm以下の微細な結晶組織は得難い。

[0021] 第一のこねくり鍛造工程の後に、900℃以上の温度で再結晶化させる第一の熱処理工程を行う。第一のこねくり鍛造工程により、円柱状Ni素材に生じた内部歪を熱処理により除去し、さらに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950～1300℃とし、1～10

時間実施することが好ましい。熱処理温度が 1300°C を超えたり、または熱処理時間が10時間を超えたりすると、粒成長を伴うおそれがある。好ましくは $1000\sim 1200^{\circ}\text{C}\times 3\sim 7$ 時間である。また、熱処理雰囲気は 0.133Pa 以下の真空雰囲気が好ましい。酸素含有雰囲気では熱処理中に表面が酸化されるおそれがあるためである。

[0022] 第一の熱処理工程の後に、第二のこねくり鍛造を行う。こねくり鍛造の詳細は第一のこねくり鍛造と同じであり、2セット以上行うことが好ましい。第二のこねくり鍛造も2～4回が好ましい。また、1セット目と2セット目で直径W方向に付加する圧力方向を変えることが好ましい。また、第二のこねくり鍛造工程も冷間鍛造であることが好ましいが、熱間鍛造も可である。第二のこねくり鍛造により、結晶粒径の微細化をさらに進めることができる。

[0023] 第二のこねくり鍛造後、冷間圧延工程を行う。冷間圧延は、円柱状Ni素材を板状に塑性加工する工程である。必要に応じ、冷間圧延工程を2回以上行ってもよい。冷間圧延工程により、厚さ $3\sim 20\text{mm}$ 、好ましくは $6\sim 15\text{mm}$ の板厚にすることが望ましい。冷間圧延工程により調製した板厚から切削加工を施してスパッタリングターゲットの板厚とする。

また、第二のこねくり鍛造工程と冷間圧延工程との間には、熱処理工程は行わない方がよい。第二のこねくり鍛造工程により均質化されたNi素材をそのまま冷間圧延する方が好ましい。

また、第一のこねくり鍛造工程、第二のこねくり鍛造工程および冷間圧延工程の加工率は任意であるが、第一のこねくり鍛造工程、第二のこねくり鍛造工程および冷間圧延工程の少なくとも1つの工程は断面減少率または厚さ減少率が40%以上であることが好ましい。断面減少率は、円柱状Ni素材の直径W方向の断面積の減少率である。厚さ減少率は円柱状Ni素材の厚さH方向の減少率である。例えば、第一のこねくり鍛造工程は2セット以上行っている。加工率40%以上とは、1セットあたりに行った結果の加工率である。

[0024] 加工率40%以上の工程は、冷間工程であることが好ましい。例えば、第一のこねくり鍛造工程→第一の熱処理工程→第二のこねくり鍛造工程を行った後であると、加工率40%以上の冷間圧延を行ったとしても内部歪の発生を抑制できる。加工率が低いと内部歪の発生は抑制できるが各工程を何度も繰り返すこととなり製造時間が掛り過ぎる。そのため、どこかの工程で加工率40%以上の工程を行うことが好ましい。なお、加工率の上限は80%以下が好ましい。一つの工程で80%を超える加工率で加工すると内部歪、割れ、シワなどが発生し易い。

冷間圧延工程後、500℃以上の温度で熱処理する第二の熱処理工程を行う。熱処理条件は500～1100℃×2～5時間が好ましい。また、熱処理雰囲気は0.133Pa以下の真空雰囲気が好ましい。酸素含有雰囲気で熱処理中に表面が酸化されるおそれがあるためである。第二の熱処理工程により、第二のこねくり鍛造工程および冷間圧延工程により生じた内部歪を除去すると共に、再結晶化させることができる。

[0025] 第二の熱処理工程後は、必要に応じ、旋盤加工などの切削加工により形状を整える。また、ろう材接合または拡散接合などによりバックングプレートと接合するものとする。

このような製造方法であれば、平均結晶粒径が1000μm以下と微細な結晶構造とランダム配向とを同時に得ることができる。また、鑄造組織が残存したゴーストグレインの形成を抑制することができる。

[0026] 次に半導体素子の製造方法について説明する。半導体素子の製造方法は、Siを構成元素として含む膜の上に、本発明の高純度Niスパッタリングターゲットをスパッタして高純度Ni薄膜を形成する工程と、熱処理を施し高純度Ni薄膜をNiシリサイド膜にする工程、を具備することを特徴とするものである。

Siを構成元素として含む膜とは、Si基板、ゲート電極（多結晶Si、非晶質Siなど）が挙げられる。Siを構成元素として含む膜上に、本発明の高純度Niスパッタリングターゲットを使ってマグネトロンスパッタすることにより

より高純度Ni膜を形成する。次に、400～500℃程度で熱処理して高純度Ni膜をSiと反応させてNiシリサイド膜にするRTA (Rapid Thermal Annealing) 工程を行う。

熱処理の度合いにより、Ni膜は、その一部または全部がNiシリサイド膜になる。また、前記Niシリサイド膜はゲート電極、ソース電極、ドレイン電極の一部または全部に使われることが好ましい。

本発明の高純度Niスパッタリングターゲットを使うことにより、長期間スパッタレートを安定させることができるので半導体素子を製造する際に安定した高純度Ni膜を得ることができる。また、ターゲット厚さを厚くしてもスパッタレートの変動が少ないのでターゲットの交換回数を減らすことができるので半導体素子の製造効率を大幅に向上させることができる。

[0027] (実施例)

(実施例1～6および比較例1)

EB溶解により高純度化した直径W100～300mm×厚さH100～200mmの高純度Ni素材を用意し、表1に示す製造工程を施した。なお、表1において、加工率(%)は、直径W方向の断面減少率(%)または厚さH方向の厚さ減少率(%)の少なくとも一方のうち、大きい方の値を記載した。

また、Ni素材は、酸素20wtppm以下、窒素10wtppm以下、炭素10wtppm以下であり、不純物金属の含有量は合計で10wtppm以下であった。

[0028]

[表1]

試料No.	第一の こねくり鍛造		第一の 熱処理工程 (°C×時間)	第二の こねくり鍛造		冷間圧延		第二の 熱処理工程 (°C×時間)
	回数	加工率 (%)		回数	加工率 (%)	回数	加工率 (%)	
実施例1	2	40	950°C×5H	2	30	1	45	800°C×3H
実施例2	2	50	1000°C×6H	2	50	1	50	600°C×2H
実施例3	3	50	1250°C×2H	2	70	2	60	1000°C×5H
実施例4	2	30	900°C×8H	3	50	3	70	1100°C×2H
実施例5	4	30	980°C×4H	2	50	2	50	900°C×3H
実施例6	2	50×1150°C 熱間	1000°C×6H	2	50×1150°C 熱間	1	50	600°C×2H
比較例1	1	30	400°C×3H	1	30	1	50	400°C×4H

[0029] 上記表1の製造工程を経た高純度Ni素材を旋盤加工して、表2に示すサイズのスパッタリングターゲットを調製した。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。平均結晶粒径の測定は、スパッタ面および断面から単位面積3000μm×3000μmの拡大写真(光学顕微鏡写真)を撮り、線インターセプト法(直線3本の平均値)により求めた。Ni結晶粒の測定に関しては前述の拡大写真から100粒のアスペクト比を求め、その平均値を示した。ランダム配向の有無は、スパッタ面およびスパッタ面からターゲット厚さの中心のスパッタ面に平行な面を切り

出したところから任意の測定箇所を選択しX線回折分析（ 2θ ）を行った。
 なお、X線回折は、Cu-K α （ターゲットCu）、管電圧40kV、管電流40mA、散乱スリット0.63mm、受光スリット0.15mmで行った。

その分析結果を表2に示す。なお、結晶組織はいずれも再結晶化されていた。

[0030] [表2]

試料No.	ターゲットサイズ (直径mm×厚さmm)	透磁率	平均結晶 粒径 (μm)	Ni結晶粒の 平均サイズ (μm)	X線回折	
					hkl 面 相対強度比の順番	中心部 相対強度比の順番
実施例1	300×10	250	80	1.9	(220) < (200) < (111)	(220) < (200) < (111)
実施例2	350×6	200	100	2.2	(220) < (200) < (111)	(220) < (200) < (111)
実施例3	400×8	230	350	2.4	(220) < (200) < (111)	(220) < (200) < (111)
実施例4	420×8	150	200	2.7	(220) < (200) < (111)	(220) < (200) < (111)
実施例5	330×8	170	160	2.0	(220) < (200) < (111)	(220) < (200) < (111)
実施例6	350×6	200	160	2.1	(220) < (200) < (111)	(220) < (200) < (111)
比較例1	300×8	280	700	2.5	(200) < (220) < (111)	(200) < (220) < (111)

[0031] また、ターゲットから5mm角の試料を切り出し平均粒径80 μm になる

ように粉碎してX線回折を行い検出されるピークの順番を求めた。その結果を表3に示す。

[0032] [表3]

試料No.	粉末のPDFピークの順番
実施例1	(220) < (200) < (111)
実施例2	(220) < (200) < (111)
実施例3	(220) < (200) < (111)
実施例4	(220) < (200) < (111)
実施例5	(220) < (200) < (111)
実施例6	(220) < (200) < (111)
比較例1	(200) < (220) < (111)

[0033] 表2と表3とを比較すると検出されるピークの順番は一致した。また、(220) < (200) < (111)のピーク順は市販のNi粉末のピーク順とも一致する。

(実施例7～10)

EB溶解により高純度化した直径W200～300mm×厚さH100～150mmの高純度Ni素材を用意し、下記表4に示す製造工程を施した。なお、表4において、加工率(%)は、直径W方向の断面減少率(%)または厚さH方向の厚さ減少率(%)の少なくとも一方のうち、大きい方の値を記載した。

また、Ni素材は、酸素含有量が20wtppm以下、窒素含有量が10wtppm以下、炭素含有量が10wtppm以下であり、不純物金属の含有量は合計で10wtppm以下であった。

[表4]

試料No.	第一の こねくり鍛造		第一の 熱処理工程 (°C×時間)	第二の こねくり鍛造		冷間圧延		第二の 熱処理工程 (°C×時間)
	回数	加工率 (%)		回数	加工率 (%)	回数	加工率 (%)	
実施例7	4	45	970°C×5H	3	35	2	45	850°C×3H
実施例8	2	50	1000°C×4H	4	55	2	50	700°C×5H
実施例9	3	55	1250°C×2H	2	65	3	60	1000°C×4H
実施例10	3	40	900°C×8H	3	50	3	50	1050°C×2H

実施例7～10に係るNiスパッタリングターゲットに関して、実施例1と同様の測定を行った。その結果を表5に示す。

[表5]

試料No.	ターゲットサイズ (直径mm×厚さmm)	透過率	平均結晶 粒径 (μm)	Ni結晶粒の 平均サイズ、外比	X線回折	
					スポット面	中心部
					相対強度比の順番	相対強度比の順番
実施例7	300×8	230	40	2.4	(220) < (200) < (111)	(220) < (200) < (111)
実施例8	350×8	210	50	2.5	(220) < (200) < (111)	(220) < (200) < (111)
実施例9	400×8	220	80	2.7	(220) < (200) < (111)	(220) < (200) < (111)
実施例10	400×8	220	120	2.8	(220) < (200) < (111)	(220) < (200) < (111)

また、ターゲットから5mm角の試料を切り出し平均粒径80 μm になるように粉砕してX線回折を行い検出されるピークの順番を求めた。その結果を表6に示す。

[表6]

試料No.	粉末のPDFピークの順番
実施例7	(220) < (200) < (111)
実施例8	(220) < (200) < (111)
実施例9	(220) < (200) < (111)
実施例10	(220) < (200) < (111)

表5と表6とを比較すると検出されるピークの順番は一致した。また、(220) < (200) < (111)のピーク順は市販のNi粉末のピーク順とも一致する。

次に各実施例および比較例のターゲットを用いてマグネトロンスパッタ工程を行った。スパッタ開始後からターゲットが0.5mm消費されたときのNi膜厚を100としたとき、2mm消費後と5mm消費後の膜厚を比較した。

[0034] [表7]

試料No.	スパッタ開始から 0.5mm消費後	スパッタ開始から 2mm消費後	後期スパッタ開始から 5mm消費後
実施例1	100	101	102
実施例2	100	101	102
実施例3	100	102	103
実施例4	100	101	103
実施例5	100	101	103
実施例6	100	101	103
実施例7	100	101	102
実施例8	100	101	102
実施例9	100	101	102
実施例10	100	101	102
比較例1	100	104	110

[0035] 上記表7に示す結果から明らかなように、各実施例に係るターゲットにお

いては、長期間使用してもスパッタレートの変化が小さいことが分かった。
この結果から、本実施例のターゲットは厚さを厚くしても長期信頼性が高いことが分かる。

符号の説明

- [0036] 1…スパッタリングターゲット
2…スパッタ面
3…Ni 素材
T…スパッタリングターゲットの厚さ
W…Ni 素材の直径
H…Ni 素材の厚さ（高さ）

請求の範囲

- [請求項1] 平均結晶粒径が $1\,000\,\mu\text{m}$ 以下である高純度Niスパッタリングターゲットであり、そのスパッタ面における結晶配向がランダム配向であると共に、スパッタリングターゲットの厚さ方向の中心面における結晶配向もランダム配向であることを特徴とする高純度Niスパッタリングターゲット。
- [請求項2] 平均結晶粒径が $1\,000\,\mu\text{m}$ 以下である高純度Niスパッタリングターゲットであり、そのスパッタ面をX線回折したときに検出される各ピークの高さの順番と、ターゲットの一部を粉末にしてX線回折したときに検出される各ピークの高さの順番が同一であることを特徴とする高純度Niスパッタリングターゲット。
- [請求項3] 前記平均結晶粒径が $20\sim 500\,\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の高純度Niスパッタリングターゲット。
- [請求項4] 前記スパッタ面の結晶粒径の平均アスペクト比が3以下であることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の高純度Niスパッタリングターゲット。
- [請求項5] 前記スパッタ面をX線回折したときに検出される各ピークの高さの順番と、ターゲットの一部を粉末にしてX線回折したときに検出される各ピークの高さの順番が同一であることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の高純度Niスパッタリングターゲット。
- [請求項6] 前記高純度Niは、純度が99.999質量%以上であることを特徴とする請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載の高純度Niスパッタリングターゲット。
- [請求項7] 前記スパッタリングターゲットの厚さが6mm以上であることを特徴とする請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載の高純度Niスパッタリングターゲット。
- [請求項8] 前記スパッタ面のX線回折（ 2θ ）ピークを測定したとき、（220

）、（２００）、（１１１）の相対強度比の順番が、（２２０）＜（２００）＜（１１１）であることを特徴とする請求項１ないし請求項７のいずれか１項に記載の高純度Ｎｉスパッタリングターゲット。

[請求項９]

円柱形状の高純度ＮｉインゴットまたはビレットからなるＮｉ素材を、厚さ方向に平行な方向に加圧する冷間あるいは熱間鍛造加工と厚さ方向に垂直な方向に加圧する冷間あるいは熱間鍛造加工とを１セットとするこねくり鍛造を２セット以上行う第一のこねくり鍛造工程と、

こねくり鍛造工程後に９００℃以上の温度で再結晶化させる第一の熱処理工程と、

第一の熱処理工程後に、厚さ方向に平行な方向に加圧する冷間あるいは熱間鍛造加工と厚さ方向に垂直な方向に打撃加圧する冷間あるいは熱間鍛造加工とを１セットとするこねくり鍛造を２セット以上行う第二のこねくり鍛造工程と、

第二のこねくり鍛造工程後に、冷間圧延を行う冷間圧延工程と、

冷間圧延工程後に、５００℃以上の温度で熱処理する第二の熱処理工程と、

を具備することを特徴とする高純度Ｎｉスパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項１０]

前記冷間圧延工程を２回以上行うことを特徴とする請求項９記載の高純度Ｎｉスパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項１１]

前記第一のこねくり鍛造工程および第二のこねくり鍛造工程の少なくとも一方は、断面減少率または厚さ減少率が４０％以上の加工率で行われることを特徴とする請求項９ないし請求項１０のいずれか１項に記載の高純度Ｎｉスパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項１２]

前記第一のこねくり鍛造後のＮｉ合金素材のビッカース硬度Ｈｖの平均値がＨｖ１６０以上であることを特徴とする請求項９ないし請求項１１のいずれか１項に記載の高純度Ｎｉスパッタリングターゲット

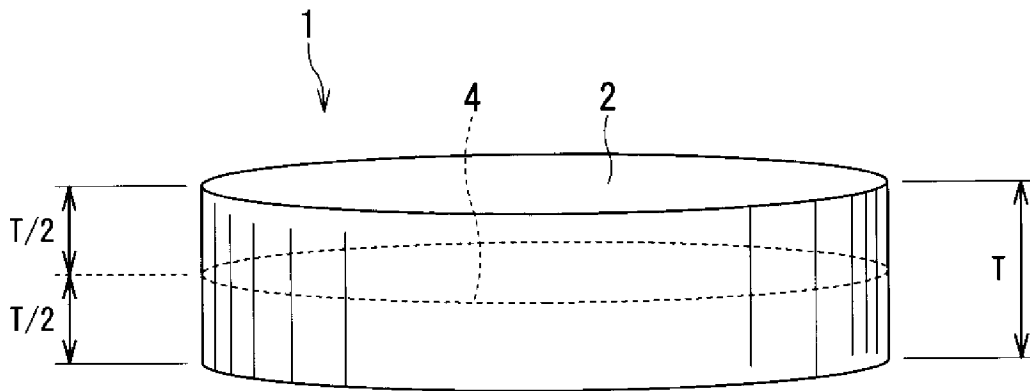
の製造方法。

[請求項13] 前記Ni素材は、Ni純度が99.999質量%以上であることを特徴とする請求項9ないし請求項12のいずれか1項に記載の高純度Niスパッタリングターゲットの製造方法。

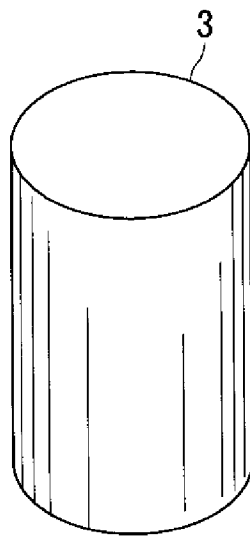
[請求項14] 得られた高純度Niスパッタリングターゲットは、平均結晶粒径が1000 μ m以下であることを特徴とする請求項9ないし請求項13のいずれか1項に記載の高純度Niスパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項15] 得られた高純度Niスパッタリングターゲットは、スパッタ面の結晶粒の平均アスペクト比が3以下であることを特徴とする請求項9ないし請求項14のいずれか1項に記載の高純度Niスパッタリングターゲットの製造方法。

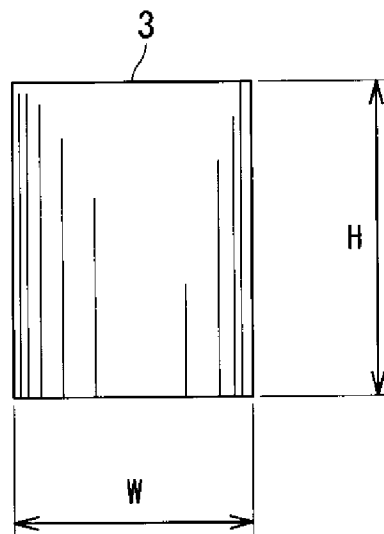
[図1]



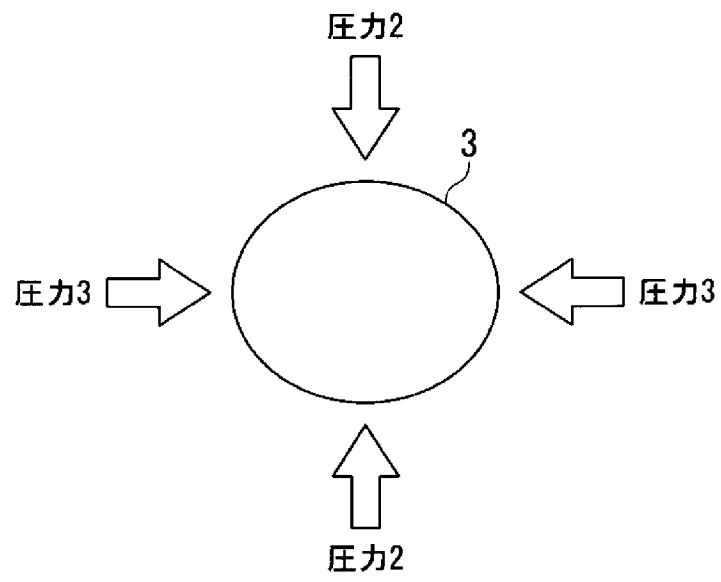
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059986

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C14/34(2006.01)i, C22C19/03(2006.01)i, C22F1/02(2006.01)i, C22F1/10(2006.01)i, H01L21/28(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, C22C19/03, C22F1/02, C22F1/10, H01L21/28, 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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-517101 A (Honeywell International Inc.), 20 May 2003 (20.05.2003), claims 1, 2; paragraphs [0001] to [0002], [0009] to [0015], [0039] & US 2001/0054457 A1 & US 2002/0000272 A1 & AU 2103001 A & TW 583327 B & CN 1681960 A	1, 2, 4-8
Y	JP 2003-166051 A (Nikko Materials Co., Ltd.), 13 June 2003 (13.06.2003), claims; paragraphs [0005], [0009] to [0016] (Family: none)	1-8

☒ 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
05 July, 2012 (05.07.12)

Date of mailing of the international search report
17 July, 2012 (17.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059986

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 2005/045090 A1 (Nikko Materials Co., Ltd.), 19 May 2005 (19.05.2005), paragraphs [0014], [0051] & US 2007/0023281 A1 & EP 1681368 A1 & EP 2253730 A2 & WO 2005/045090 A1 & KR 10-0760156 B1 & CN 1871372 A & CN 101857950 A & TWB 00I301512	1-8
Y	JP 2000-234167 A (Tokyo Tungsten Co., Ltd.), 29 August 2000 (29.08.2000), claim 1; paragraph [0024] & JP 3079378 B	1-8
Y	JP 2002-220659 A (Praxair S.T. Technology, Inc.), 09 August 2002 (09.08.2002), paragraphs [0004], [0012] & US 2001/0023726 A1 & KR 10-2001-0015222 A	1-8
Y	JP 2010-133001 A (Hitachi Metals, Ltd.), 17 June 2010 (17.06.2010), paragraphs [0004] to [0005], [0008] to [0016] (Family: none)	1-8
Y	JP 2009-155722 A (Hitachi Metals, Ltd.), 16 July 2009 (16.07.2009), claim 1; paragraphs [0005] to [0013] (Family: none)	1-8
A	JP 2008-101275 A (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 01 May 2008 (01.05.2008), claims (Family: none)	1-15
P,A	JP 2011-149034 A (Toshiba Corp.), 04 August 2011 (04.08.2011), claims (Family: none)	1-15
P,A	WO 2011/111373 A1 (Toshiba Corp.), 15 September 2011 (15.09.2011), claims (Family: none)	1-15
P,A	WO 2011/061897 A1 (Toshiba Corp.), 26 May 2011 (26.05.2011), claims (Family: none)	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059986

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 cannot be considered to be novel in the light of the invention disclosed in the following document 1 and does not have a special technical feature and consequently, the invention of claim 1 does not comply with the requirement of unity.

The inventions of claims 1-8 are classified into a main invention group.

Document 1: JP 2003-517101 A (Honeywell International Inc.), 20 May 2003 (20.05.2003), claims 1, 2, paragraphs [0001] to [0002], [0009] to [0015], [0039] & US 2001/0054457 A1 & US 2002/0000272 A1 & AU 2103001 A & TW 583327 B & CN 1681960 A

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C23C14/34(2006.01)i, C22C19/03(2006.01)i, C22F1/02(2006.01)i, C22F1/10(2006.01)i,
H01L21/28(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 (I P C))

Int.Cl. C23C14/34, C22C19/03, C22F1/02, C22F1/10, H01L21/28, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 (JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2003-517101 A (ハネウェル・インターナショナル・インコーポ レーテッド) 2003.05.20, 請求項 1, 2, [0001] - [0002], [0009] - [0015], [0039] & US 2001/0054457 A1 & US 2002/0000272 A1 & AU 2103001 A & TW 583327 B & CN 1681960 A	1, 2, 4 - 8
Y	JP 2003-166051 A (株式会社日鉱マテリアルズ) 2003.06.13, 特許請求の範囲, [0005], [0009] - [0016] (ファミリーなし)	1 - 8

☒ 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

0 5 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

安齋 美佐子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

9 4 3 9

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 2005/045090 A1 (株式会社日鉱マテリアルズ) 2005. 05. 19, [0 0 1 4], [0 0 5 1] & US 2007/0023281 A1 & EP 1681368 A1 & EP 2253730 A2 & WO 2005/045090 A1 & KR 10-0760156 B1 & CN 1871372 A & CN 101857950 A & TWB 00I301512	1 - 8
Y	JP 2000-234167 A (東京タングステン株式会社) 2000. 08. 29, 請求項 1, [0 0 2 4] & JP 3079378 B	1 - 8
Y	JP 2002-220659 A (プラクスエアー エス ティー テクノロジー インコーポレーテッド) 2002. 08. 09, [0 0 0 4], [0 0 1 2] & US 2001/0023726 A1 & KR 10-2001-0015222 A	1 - 8
Y	JP 2010-133001 A (日立金属株式会社) 2010. 06. 17, [0 0 0 4] - [0 0 0 5], [0 0 0 8] - [0 0 1 6] (ファミリーなし)	1 - 8
Y	JP 2009-155722 A (日立金属株式会社) 2009. 07. 16, 請求項 1, [0 0 0 5] - [0 0 1 3] (ファミリーなし)	1 - 8
A	JP 2008-101275 A (日鉱金属株式会社) 2008. 05. 01, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 1 5
P, A	JP 2011-149034 A (株式会社東芝) 2011. 08. 04, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 1 5
P, A	WO 2011/111373 A1 (株式会社東芝) 2011. 09. 15, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 1 5
P, A	WO 2011/061897 A1 (株式会社東芝) 2011. 05. 26, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 1 5

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、以下の文献1に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しないから、事後的に単一性の要件を満たさない。

請求項1～8に係る発明が主発明に区分される。

文献1：JP 2003-517101 A（ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド）
2003.05.20, 請求項1, 2, [0001]－[0002], [0009]－[0015], [0039] & US 2001/0054457 A1 & US 2002/0000272 A1 & AU 2103001 A & TW 583327 B
& CN 1681960 A

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。