

(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
2020年9月24日(24.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/189480 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) *H01L 21/285* (2006.01)
C04B 35/453 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/010729

(22) 国際出願日: 2020年3月12日(12.03.2020)

(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 2019-048885 2019年3月15日(15.03.2019) JP
特願 2020-039257 2020年3月6日(06.03.2020) JP

(71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPO-

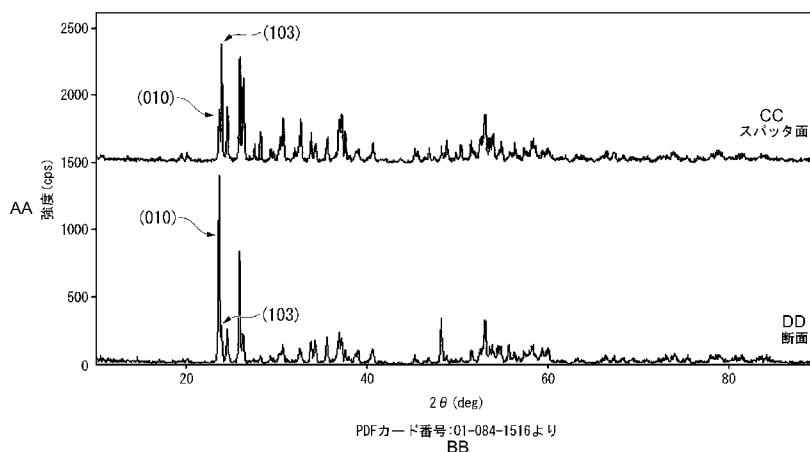
RATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 山口 剛(YAMAGUCHI Go); 〒6691339 兵庫県三田市テクノパーク12-6 三菱マテリアル株式会社 三田工場内 Hyogo (JP). 井尾 謙介(IO Kensuke); 〒6691339 兵庫県三田市テクノパーク12-6 三菱マテリアル株式会社 三田工場内 Hyogo (JP). 河村 栞里(KAWAMURA Shiori); 〒6691339 兵庫県三田市テクノパーク12-6 三菱マテリアル株式会社 三田工場内 Hyogo (JP). 梅本 啓太(UMEMOTO Keita); 〒6691339 兵庫県三田市テクノパーク12-6 三菱マテリアル株式会社 三田工場内 Hyogo (JP).

(54) Title: TUNGSTEN OXIDE SPUTTERING TARGET

(54) 発明の名称: 酸化タングステンスパッタリングターゲット

[図1]



AA... INTENSITY
BB... FROM PDF CARD NO.: 01-084-1516
CC... SPUTTERING SURFACE
DD... CROSS SECTION

(57) Abstract: The present invention is characterized in that a $W_{18}O_{49}$ peak is confirmed by X-ray diffraction analysis in a sputtering surface and a cross section orthogonal to the sputtering surface, the ratio $I_{S(103)}/I_{S(010)}$ of the diffraction intensity $I_{S(103)}$ of the (103) plane and the diffraction intensity $I_{S(010)}$ of the (010) plane of $W_{18}O_{49}$ in the sputtering surface is 0.57 or greater, the ratio $I_{C(103)}/I_{C(010)}$ of the diffraction intensity $I_{C(103)}$ of the (103) plane and the diffraction intensity $I_{C(010)}$ of the (010) plane of $W_{18}O_{49}$ in the cross

(74) 代理人: 松沼 泰史, 外(MATSUNUMA Yasushi et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, JO, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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))

section is 0.38 or less, and the area ratio of a $W_{18}O_{49}$ phase in the surface parallel to the sputtering surface is 37% or greater.

(57) 要約: スパッタ面及び前記スパッタ面に直交する断面におけるX線回折分析により、 $W_{18}O_{49}$ のピークが確認されるとともに、前記スパッタ面における $W_{18}O_{49}$ の(103)面の回折強度 $I_{S(103)}$ と(010)面の回折強度 $I_{S(010)}$ との比 $I_{S(103)} / I_{S(010)}$ が0.57以上とされ、前記断面における $W_{18}O_{49}$ の(103)面の回折強度 $I_{C(103)}$ と(010)面の回折強度 $I_{C(010)}$ との比 $I_{C(103)} / I_{C(010)}$ が0.38以下とされており、スパッタ面に平行な面における前記 $W_{18}O_{49}$ 相の面積率が37%以上とされていることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：酸化タングステンスパッタリングターゲット

技術分野

[0001] 本発明は、酸化タングステン膜を成膜する際に使用される酸化タングステンスパッタリングターゲットに関するものである。

本願は、2019年3月15日に日本に出願された特願2019-048885号、および2020年3月6日に日本に出願された特願2020-039257号について優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 上述の酸化タングステン膜は、エレクトロクロミック表示素子や遮光部材等の各種分野において使用されている。また、特許文献1には、有機EL素子の陽電極として酸化タングステン膜（ WO_x 膜）を用いることが開示されている。

上述の酸化タングステン膜は、特許文献1に記載されているように、スパッタリングターゲットを用いたスパッタ法によって成膜されている。

[0003] 酸化タングステン膜を成膜するスパッタリングターゲットとしては、例えば、特許文献2、3に示すように、酸化タングステン粉末を焼結した焼結体からなる酸化タングステンスパッタリングターゲットが提供されている。

特許文献2においては、焼結体の密度を向上させるために、マンガンもしくはマンガン化合物を焼結助剤として添加した酸化タングステンスパッタリングターゲットが開示されている。

また、特許文献3においては、DCスパッタを可能とするために、 WO_2 と、 $W_{18}O_{49}$ 及び WO_3 の少なくとも一方を含む酸化タングステン粉末を用いて真空中で焼結し、 WO_2 相と $W_{18}O_{49}$ 相との2相以上からなる組織を有した焼結体からなる酸化タングステンスパッタリングターゲットが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平 1 1－0 6 7 4 5 9 号公報

特許文献2：特開平 1 0－2 5 9 0 5 4 号公報

特許文献3：特開 2 0 1 3－0 7 6 1 6 3 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 最近では、酸化タングステン膜を効率的に成膜するために、酸化タングステンスパッタリングターゲットに対して、従来よりも高い電力を負荷してスパッタ成膜を行うことがある。

焼結体からなる酸化タングステンスパッタリングターゲットにおいては、高電力条件でスパッタを実施した際に、スパッタ面に割れが発生するおそれがあった。また、スパッタの初期段階では割れが発生しない場合であっても、スパッタが進行してエロージョン部の深さが深くなると、高電力を負荷した際に割れが発生しやすい傾向にある。

[0006] この発明は、前述した事情に鑑みてなされたものであって、高電力条件でスパッタを実施した場合であっても、割れの発生を抑制でき、長期間安定してスパッタ成膜を行うことが可能な酸化タングステンスパッタリングターゲット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

[0007] 上記課題を解決するために、本発明者らが鋭意検討した結果、以下のよう
な知見を得た。

スパッタ面における結晶配向及びスパッタ面に直交する断面における結晶配向を所定の範囲内とすることにより、高電力を負荷した場合であっても、割れの発生を抑制できるとともに、スパッタが進行した状態でも割れの発生を抑制することが可能となる。これは、スパッタ面における結晶配向及びスパッタ面に直交する断面における結晶配向を所定の範囲内とすることによって、スパッタ面の硬さが向上することが一つの理由として考えられる。

[0008] 本発明は、上述の知見に基づいてなされたものであって、本発明の酸化タングステンスパッタリングターゲットは、スパッタ面及び前記スパッタ面に直交する断面におけるX線回折分析により、 $W_{18}O_{49}$ のピークが確認されるとともに、前記スパッタ面における $W_{18}O_{49}$ の(103)面の回折強度 $I_{s(103)}$ と(010)面の回折強度 $I_{s(010)}$ との比 $I_{s(103)} / I_{s(010)}$ が0.57以上とされ、前記断面における $W_{18}O_{49}$ の(103)面の回折強度 $I_{c(103)}$ と(010)面の回折強度 $I_{c(010)}$ との比 $I_{c(103)} / I_{c(010)}$ が0.38以下とされており、スパッタ面に平行な面における前記 $W_{18}O_{49}$ 相の面積率が37%以上とされていることを特徴としている。

[0009] この構成の酸化タングステンスパッタリングターゲットによれば、スパッタ面及び前記スパッタ面に直交する断面におけるX線回折分析により、 $W_{18}O_{49}$ のピークが確認されるとともに、スパッタ面に平行な面における前記 $W_{18}O_{49}$ 相の面積率が37%以上とされているので、導電性を確保でき、安定してDCスパッタを実施することができる。また、酸化タングステンスパッタリングターゲットの強度を確保することができる。

そして、スパッタ面における $W_{18}O_{49}$ の(103)面の回折強度 $I_{s(103)}$ と(010)面の回折強度 $I_{s(010)}$ との比 $I_{s(103)} / I_{s(010)}$ が0.57以上とされ、前記スパッタ面に直交する断面における $W_{18}O_{49}$ の(103)面の回折強度 $I_{c(103)}$ と(010)面の回折強度 $I_{c(010)}$ との比 $I_{c(103)} / I_{c(010)}$ が0.38以下とされており、スパッタ面において $W_{18}O_{49}$ の(103)面が強く配向しているので、高電力を負荷した場合でも割れの発生を抑制することができる。また、スパッタが進行してエロージョン部が形成された場合でも、スパッタ面における結晶配向が維持され、高電力を負荷した場合でも割れの発生を抑制することができる。

[0010] 本発明の酸化タングステンスパッタリングターゲットにおいては、 WO_x ($2.1 \leq x \leq 2.9$)の組成であることが好ましい。

この場合、 WO_x ($2.1 \leq x \leq 2.9$)の組成とされているので、 WO_2 相や WO_3 相が多く存在することが抑制されており、導電性に優れた $W_{18}O_{49}$

相を十分に確保することができ、さらに安定してDCスパッタを実施することができる。また、酸化タングステンスパッタリングターゲットの強度を十分に確保することができる。

[0011] また、本発明の酸化タングステンスパッタリングターゲットにおいては、Nb, Ta, Ti, Zr, Y, Al, Siのいずれか一種又は二種以上の添加金属の酸化物を含有し、金属成分として、前記添加金属の合計含有量をM (mass%)とし、タングステンの含有量をW (mass%)とした場合に、 $M / (W + M)$ が0.1以上0.67以下の範囲内とされていることが好ましい。

この場合、Nb, Ta, Ti, Zr, Y, Al, Siのいずれか一種又は二種以上の添加金属の酸化物を含有し、前記添加金属の合計含有量をM (原子%)とし、タングステンの含有量をW (原子%)とした場合に、 $M / (W + M)$ が0.1以上とされているので、成膜された酸化物膜のアルカリ耐性を向上させることが可能となる。また、 $M / (W + M)$ が0.67以下とされているので、添加金属の酸化物に起因した異常放電の発生を抑制することができる。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、高電力条件でスパッタを実施した場合であっても、割れの発生を抑制でき、長期間安定してスパッタ成膜を行うことが可能な酸化タングステンスパッタリングターゲットを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の一実施形態に係る酸化タングステンスパッタリングターゲットのスパッタ面及びスパッタ面に直交する断面におけるX線回折分析結果を示す図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る酸化タングステンスパッタリングターゲットの製造方法を示すフロー図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下に、本発明の実施形態である酸化タングステンスパッタリングターゲ

ットについて、添付した図面を参照して説明する。

[0015] 本実施形態に係る酸化タングステンスパッタリングターゲットにおいては、スパッタ面及び前記スパッタ面に直交する断面におけるX線回折分析により、 $W_{18}O_{49}$ のピークが確認されており、スパッタ面に平行な面における $W_{18}O_{49}$ 相の面積率が37%以上とされている。

[0016] そして、本実施形態に係る酸化タングステンスパッタリングターゲットにおいては、図1に示すように、X線回折測定の結果、スパッタ面における $W_{18}O_{49}$ の(103)面の回折強度 $I_{s(103)}$ と(010)面の回折強度 $I_{s(010)}$ との比 $I_{s(103)} / I_{s(010)}$ が0.57以上とされている。

また、スパッタ面に直交する断面における $W_{18}O_{49}$ の(103)面の回折強度 $I_{c(103)}$ と(010)面の回折強度 $I_{c(010)}$ との比 $I_{c(103)} / I_{c(010)}$ が0.38以下とされている。

[0017] また、本実施形態に係る酸化タングステンスパッタリングターゲットにおいては、 WO_x ($2.1 \leq x \leq 2.9$)の組成であることが好ましい。

[0018] さらに、本実施形態に係る酸化タングステンスパッタリングターゲットにおいては、Nb, Ta, Ti, Zr, Y, Al, Siのいずれか一種又は二種以上の添加金属の酸化物を含有し、金属成分として、前記添加金属の合計含有量をM(原子%)とし、タングステンの含有量をW(原子%)とした場合に、 $M / (W + M)$ が0.1以上0.67以下の範囲内とされていることが好ましい。

[0019] 本実施形態である酸化タングステンスパッタリングターゲットにおいて、スパッタ面における $W_{18}O_{49}$ の(103)面の回折強度 $I_{s(103)}$ と(010)面の回折強度 $I_{s(010)}$ との比 $I_{s(103)} / I_{s(010)}$ 、スパッタ面に直交する断面における $W_{18}O_{49}$ の(103)面の回折強度 $I_{c(103)}$ と(010)面の回折強度 $I_{c(010)}$ との比 $I_{c(103)} / I_{c(010)}$ 、スパッタ面に平行な面における $W_{18}O_{49}$ 相の面積率、組成を、上述のように規定した理由について説明する。

[0020] (スパッタ面における回折強度比 $I_{s(103)} / I_{s(010)}$)

$W_{18}O_{49}$ の(103)面は、他の方位の面よりも硬いため、スパッタ面において(103)面が強く配向するように結晶配向を制御することで、割れの発生を抑制することが可能となる。

そこで、本実施形態においては、スパッタ面における $W_{18}O_{49}$ の(103)面の回折強度 $I_{s(103)}$ と(010)面の回折強度 $I_{s(010)}$ との比 $I_{s(103)}/I_{s(010)}$ を0.57以上に設定している。

スパッタ面における $W_{18}O_{49}$ の(103)面の回折強度 $I_{s(103)}$ と(010)面の回折強度 $I_{s(010)}$ との比 $I_{s(103)}/I_{s(010)}$ は、1.2以上とすることが好ましく、2.02以上とすることがさらに好ましい。また、 $I_{s(103)}/I_{s(010)}$ の上限に特に制限はないが、2.56以下とすることが好ましい。

[0021] (スパッタ面に直交する断面における回折強度比 $I_{c(103)}/I_{c(010)}$)

スパッタが進行すると、スパッタ面にエロージョン部が形成されることになる。スパッタ面に直交する断面において、 $W_{18}O_{49}$ の(103)面の配向が低いと、スパッタが進行した場合であっても、スパッタ面においては(103)面が強く配向している状態が維持されることになり、スパッタが進行した後であっても割れの発生を抑制することが可能となる。

そこで、本実施形態においては、スパッタ面に直交する断面における $W_{18}O_{49}$ の(103)面の回折強度 $I_{c(103)}$ と(010)面の回折強度 $I_{c(010)}$ との比 $I_{c(103)}/I_{c(010)}$ を0.38以下に設定している。

スパッタ面に直交する断面における $W_{18}O_{49}$ の(103)面の回折強度 $I_{c(103)}$ と(010)面の回折強度 $I_{c(010)}$ との比 $I_{c(103)}/I_{c(010)}$ は、0.30以下とすることが好ましく、0.18以下とすることがさらに好ましい。また、 $I_{c(103)}/I_{c(010)}$ の下限に特に制限はないが、0.13以上とすることが好ましい。

[0022] (スパッタ面に平行な面における $W_{18}O_{49}$ 相の面積率)

酸化タングステンのうち $W_{18}O_{49}$ 相は、導電性が高いため、 $W_{18}O_{49}$ 相の面積率を確保することにより、導電性が向上し、DCスパッタによって安定

して酸化タングステン膜を成膜することが可能となる。

そこで、本実施形態においては、スパッタ面に平行な面における $W_{1.8}O_{4.9}$ 相の面積率を37%以上としている。スパッタ面に平行な面における $W_{1.8}O_{4.9}$ 相の面積率は、観察試料の観察面をEPMA分析した画像から算出することができる。酸化タングステンに加えて、Nb, Ta, Ti, Zr, Y, Al, Siのいずれか一種又は二種以上の添加金属の酸化物を含有する場合においても、これらの添加元素の酸化物も含めたスパッタ面に平行な面の全体に対して、 $W_{1.8}O_{4.9}$ 相の面積率が37%以上とされていればよい。

スパッタ面に平行な面における $W_{1.8}O_{4.9}$ 相の面積率は、55%以上であることが好ましく、85%以上であることがさらに好ましい。また、スパッタ面に平行な面における $W_{1.8}O_{4.9}$ 相の面積率の上限に特に制限はないが、94%以下とすることが好ましい。

[0023] (組成)

酸化タングステンにおいては、 WO_2 相、 WO_3 相、 $W_{1.8}O_{4.9}$ 相等の各種相が混在するため、 WO_x として、タングステンと酸素との比率を規定する。

Xを2.1以上とすることにより、 WO_2 相の比率を抑制でき、導電性に優れた $W_{1.8}O_{4.9}$ 相を十分に確保することが可能となる。一方、Xを2.9以下とすることにより、 WO_3 相の比率を抑制でき、導電性に優れた $W_{1.8}O_{4.9}$ 相を十分に確保することが可能となる。すなわち、Xを2.1以上2.9以下とすることにより、 $W_{1.8}O_{4.9}$ 相が主相（マトリックス）となり、スパッタリングターゲットの導電性を確保することができる。

Xの下限は2.4以上とすることが好ましい。また、Xの上限は2.82以下とすることが好ましい。

[0024] (添加金属の酸化物)

成膜した酸化物膜においては、エッチング法でパターニングする際に、レジスト剥離液としてアルカリが用いられる。酸化タングステンに、Nb, Ta, Ti, Zr, Y, Al, Siのいずれか一種又は二種以上の添加金属の酸化物を含有させることにより、酸化タングステンのアルカリ耐性を向上さ

せることが可能となる。一方、上述の添加金属の酸化物の含有量が多くなりすぎると、添加金属の酸化物に起因してスパッタ時に異常放電が発生するおそれがある。

そこで、本実施形態において、Nb, Ta, Ti, Zr, Y, Al, Siのいずれか一種又は二種以上の添加金属の酸化物を含有させる場合には、金属成分として、添加金属の合計含有量をM（原子％）とし、タングステンの含有量をW（原子％）とした場合に、 $M / (W + M)$ が0.1以上0.67以下の範囲内となるように規定する。

$M / (W + M)$ の下限は0.15以上であることが好ましく、0.2以上であることがより好ましい。一方、 $M / (W + M)$ の上限は0.5以下であることが好ましく、0.4以下であることがより好ましい。

[0025] 次に、本実施形態に係る酸化タングステンスパッタリングターゲットの製造方法について、図2を参照して説明する。

本実施形態に係る酸化タングステンスパッタリングターゲットの製造方法においては、図2に示すように、原料粉末準備工程S01と、原料粉末を焼結する焼結工程S02と、得られた焼結体を機械加工する機械加工工程S03と、を備えている。

[0026] （原料粉末準備工程S01）

WO₃粉末を還元処理することにより、WO₂粉末及びW₁₈O₄₉粉末を含有するWO_x粉末を得る。このWO_x粉末は、WO₃粉末を含んでいてもよい。WO_x粉末の純度は99.9mass％以上とされている。還元処理の条件を調整することにより、WO_x粉末のXを制御する。

上記還元処理としては、例えばWO₃粉末を水素雰囲気中で所定時間、所定温度で加熱して水素還元を行う。この水素還元ではWO₃からWO_{2.9}、WO_{2.72}、WO₂、Wの順に還元が進行する。還元の進行状況をコントロールすることによって還元状態の異なった上記組成の混合状態の粉末を作製し、WO_x粉末のXの値を細かく変動させることが可能である。

さらに、WO_x粉末のXの値を制御及び微調整する方法として、上述のよう

に還元処理した粉末に、 WO_3 、 $WO_{2.9}$ 、 $WO_{2.72}$ 、 WO_2 、Wからなる粉末を適宜混合することも可能である。

- [0027] WO_x のXの定量は、サンプリングした WO_x を重量測定した後、大気中で $800^{\circ}C \times 1$ 時間の熱処理を行い、熱処理後に重量測定を行う。そして、全てが WO_3 となっていることをX線回折分析によって確認し、W量を以下の式によって算出する。そして、求めたW量から酸素の割合をXとして算出する。

$$W \text{の重量} = \text{熱処理後の重量} \times M_W / M_{WO_3}$$

$$W \text{ (mass \%)} = (W \text{の重量} / \text{熱処理前の} WO_x \text{の重量}) \times 100$$

$$M_W : W \text{の原子量 (183.85)}, M_{WO_3} : WO_3 \text{の原子量 (231.85)}$$

- [0028] 得られた WO_x 粉末を混合することにより、原料粉末を得る。混合方法としては、例えばジルコニアボールを用いた乾式のボールミルを用いることができる。混合方法は、限定されるものではなく、ミキサーやブレンダー、具体的には、ヘンシェル、ロッキング、レコン等を適用することができる。

原料粉末の平均粒径は、 $1 \mu m$ 以上 $30 \mu m$ 以下の範囲内であることが好ましい。

- [0029] Nb, Ta, Ti, Zr, Y, Al, Siのいずれか一種又は二種以上の添加金属の酸化物を添加する場合には、各種酸化物粉末を、上述の WO_x 粉末と混合する。混合方法としては、例えばジルコニアボールを用いた乾式のボールミルを用いることができる。混合方法は、限定されるものではなく、ミキサーやブレンダー、具体的には、ヘンシェル、ロッキング、レコン等を適用することができる。

また、添加金属の酸化物粉末は、 WO_x 粉末同士の焼結を阻害しないように、 WO_x 粉末よりも粒径が大きいことが好ましい。

- [0030] (焼結工程S02)

次に、上述の原料粉末を、加圧及び加熱することで焼結し、焼結体を得る。本実施形態では、ホットプレス装置を用いて、真空中にて焼結を実施した

。

この焼結工程 S O 2 における焼結温度は 8 5 0 ° C 以上 1 4 0 0 ° C 以下の範囲内、焼結温度での保持時間は 1 時間以上 4 時間以下の範囲内、加圧圧力は 1 0 M P a 以上 3 5 M P a 以下の範囲内とした。

[0031] 本実施形態においては、焼結工程 S O 2 によって、以下のように温度制御することにより、焼結体における結晶配向を制御する。

まず、昇温を開始する前に、上述の加圧圧力で加圧を行い、 5 ° C / m i n 以上 2 0 ° C / m i n 以下の範囲内の昇温速度で昇温する。そして、 5 8 6 ° C 以上 7 5 0 ° C 以下の範囲内の中間温度で 1 時間以上 2 時間以下の範囲内で保持する。その後、上述の焼結温度まで昇温して保持することで、焼結を行う

。

これにより、加圧面（加圧方向に直交する面）において、 $W_{18}O_{49}$ の（1 0 3）面が強く配向し、加圧面に直交する面（加圧方向に沿った面）において、 $W_{18}O_{49}$ の（0 1 0）面が強く配向することになる。

上述の中間温度の下限は 6 0 0 ° C 以上とすることが好ましく、中間温度の上限は 7 0 0 ° C 以下とすることが好ましい。

[0032] （機械加工工程 S O 3）

次に、得られた焼結体を所定の寸法となるように機械加工する。このとき、加圧面がスパッタ面となるように、機械加工を実施することになる。

これにより、本実施形態である酸化タングステンスパッタリングターゲットが製造される。

[0033] 以上のような構成とされた本実施形態である酸化タングステンスパッタリングターゲットによれば、スパッタ面及び前記スパッタ面に直交する断面における X 線回折分析により、 $W_{18}O_{49}$ のピークが確認されるとともに、スパッタ面に平行な面における $W_{18}O_{49}$ 相の面積率が 3 7 % 以上とされているので、導電性を確保でき、安定して D C スパッタを実施することができる。また、酸化タングステンスパッタリングターゲットの強度を確保することができる。

[0034] そして、本実施形態である酸化タングステンスパッタリングターゲットにおいては、スパッタ面における $W_{18}O_{49}$ の(103)面の回折強度 $I_{S(103)}$ と(010)面の回折強度 $I_{S(010)}$ との比 $I_{S(103)} / I_{S(010)}$ が0.57以上とされ、前記スパッタ面に直交する断面における $W_{18}O_{49}$ の(103)面の回折強度 $I_{C(103)}$ と(010)面の回折強度 $I_{C(010)}$ との比 $I_{C(103)} / I_{C(010)}$ が0.38以下とされており、スパッタ面において $W_{18}O_{49}$ の(103)面が強く配向しているので、高電力を負荷した場合でも割れの発生を抑制することができる。また、スパッタが進行してエロージョン部が形成された場合でも、スパッタ面における結晶配向が維持され、高電力を負荷した場合でも割れの発生を抑制することができる。

[0035] さらに、本実施形態である酸化タングステンスパッタリングターゲットにおいて、 WO_x ($2.1 \leq x \leq 2.9$)の組成とされている場合には、 WO_2 相や WO_3 相が多く存在することを抑制し、 $W_{18}O_{49}$ 相を十分に確保することができ、さらに安定してDCスパッタを実施することができる。また、酸化タングステンスパッタリングターゲットの強度を十分に確保することができる。

[0036] また、本実施形態である酸化タングステンスパッタリングターゲットにおいて、Nb, Ta, Ti, Zr, Y, Al, Siのいずれか一種又は二種以上の添加金属の酸化物を含有し、前記添加金属の合計含有量をM(原子%)とし、タングステンの含有量をW(原子%)とした場合に、 $M / (W + M)$ が0.1以上0.67以下とされている場合には、成膜された酸化物膜のアルカリ耐性を向上させることが可能となるとともに、添加金属の酸化物に起因した異常放電の発生を抑制することができる。

[0037] 以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明はこれに限定されることはなく、その発明の技術的思想を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

実施例

[0038] 以下に、本発明に係る酸化タングステンスパッタリングターゲットの作用

効果について評価した評価試験の結果を説明する。

[0039] まず、上述の WO_3 粉末を水素還元処理することにより WO_x 粉末を製造した。本実施例では、還元の度合いを調整することにより、異なる x の値の WO_x 粉末を作製した。原料粉末の平均粒径を $2.4\ \mu\text{m}$ とした。

また、各種添加金属の酸化物粉末として、 Nb_2O_5 粉末（純度：99.9 mass%、粒径 D_{50} ： $4.6\ \mu\text{m}$ ）、 Ta_2O_5 粉末（純度：99.9 mass%、粒径 D_{50} ： $3.5\ \mu\text{m}$ ）、 TiO_2 粉末（純度：99.9 mass%、粒径 D_{50} ： $2.6\ \mu\text{m}$ ）、 ZrO_2 粉末（純度：99.9 mass%、粒径 D_{50} ： $11\ \mu\text{m}$ ）、 Y_2O_3 粉末（純度：99.9 mass%、粒径 D_{50} ： $2.3\ \mu\text{m}$ ）、 Al_2O_3 粉末（純度：99.9 mass%、粒径 D_{50} ： $0.2\ \mu\text{m}$ ）、 SiO_2 粉末（純度：99.9 mass%、粒径 D_{50} ： $1.9\ \mu\text{m}$ ）を準備し、表1、2に示す配合で、 WO_x 粉末と混合した。

[0040] この原料粉末を用いて、表1、2に示す装置（方式）、及び、条件で焼結工程を実施し、焼結体を得た。表1、2において、「HP」は真空雰囲気でのホットプレス、「HIP」は熱間等方圧加圧法、「大気焼成」は、大気雰囲気での一軸成形を示す。

「HP」においては、以下に示す焼結条件A～Dによって焼結を実施した。

[0041] 焼結条件Aにおいては、表1、2に記載した加圧圧力で加圧した状態で、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温を行い、 600°C （中間温度）で1時間保持した。その後、表1、2に示す焼結温度にまで昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、焼結温度で2時間保持した。その後、圧力を抜いて放冷した。

焼結条件Bにおいては、表1、2に記載した加圧圧力で加圧した状態で、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温を行い、 700°C （中間温度）で1時間保持した。その後、表1、2に示す焼結温度にまで昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、焼結温度で2時間保持した。その後、圧力を抜いて放冷した。

[0042] 焼結条件Cにおいては、中間温度で保持することなく、焼結温度にまで昇温し、焼結温度で2時間保持した。その後、圧力を抜いて放冷した。

焼結条件Dにおいては、表1, 2に記載した加圧圧力で加圧した状態で、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温を行い、 800°C で1時間保持した。その後、表1, 2に示す焼結温度にまで昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温し、焼結温度で2時間保持した。その後、圧力を抜いて放冷した。

[0043] 「HIP」においては、原料粉末を充填して真空密封した金属缶を、熱間等方圧加圧法を実施する熱間静水圧プレス装置の圧力容器内に装入し、表1, 2に示す圧力、焼結温度で2時間保持し、焼結を実施した。

「大気焼成」においては、金型に原料粉末を充填し、一軸成形によって圧縮成形を行って成形体を得た。この成形体は大気炉に装入し、表1, 2に示す焼結温度で20時間保持し、焼結を実施した。

[0044] そして、得られた焼結体を機械加工し、直径 152.4 mm ×厚さ 6 mm の円板状の酸化タングステンスパッタリングターゲットを製造した。「HIP」によって製造した焼結体においては、加圧面がスパッタ面となるように機械加工を行った。

得られた酸化タングステンスパッタリングターゲットについて、以下の項目について評価を実施した。

[0045] (酸化タングステンスパッタリングターゲットの組成)

得られた酸化タングステンスパッタリングターゲットから測定サンプルを採取し、この測定サンプルを乳鉢で粉砕し、上述した WO_x のXの定量方法にてXを確認した。この結果、配合した WO_x 粉からのXの変動がないことを確認した。評価結果を表1, 2に示す。

添加金属の酸化物を添加した本発明例13-20の酸化度の測定については、まず、得られた酸化タングステンスパッタリングターゲットから観察試料を採取し、スパッタ面に平行な断面が観察面になるように、これをエポキシ樹脂に埋め込み、研磨処理を行った後、EPMA（フィールドエミッション型電子線プローブマイクロアナライザー）を用いて、元素の組成分布を示す元素分布像を観察した。また、EPMAでの観察においては、 0.005 mm^2 の観察視野の写真（倍率500倍）を撮影した。得られたWの元素マッ

ピング像のWが検出された領域の任意の5点において、WとOの標準試料を用いた定量分析を実施し、Wの酸化度を測定した値の平均値を表1, 2の W_{O_x} の値の欄に記載した。

さらに、添加金属の酸化物を添加した本発明例13-21においては、得られた添加金属の酸化物を添加した酸化タングステンスパッタリングターゲットの破片をメノウ乳鉢ですり潰し、酸もしくはアルカリで粉末を溶解させた後、ICP発光分析装置によって添加金属の含有量を測定した。

[0046] (スパッタ面及びスパッタ面に直交する断面のX線回折分析)

得られた酸化タングステンスパッタリングターゲットから、スパッタ面及びスパッタ面に直交する断面が測定面となるように測定試料を採取し、測定面をSiC-Paper (grit 180) で湿式研磨した。

そして、理学電気社製RINT-ULTiMa/PCを用いて、以下の条件でX線回折分析を実施した。

管球：Cu

管電圧：40 kV

管電流：50 mA

走査範囲 (2θ) : $5^\circ \sim 80^\circ$

スリットサイズ：発散 (DS) 2/3度、散乱 (SS) 2/3度、受光 (RS) 0.8 mm

測定ステップ幅： 2θ で0.02度

スキャンスピード：毎分2度

試料台回転スピード：30 rpm

[0047] 得られたX線回折ピークについて、PDFカード番号：1-084-1516 ($W_{18}O_{49}$) を用いて、面指数を確認した。

そして、スパッタ面における $W_{18}O_{49}$ の(103)面の回折強度 $I_{s(103)}$ と(010)面の回折強度 $I_{s(010)}$ との比 $I_{s(103)} / I_{s(010)}$ 、及び、スパッタ面に直交する断面における $W_{18}O_{49}$ の(103)面の回折強度 $I_{c(103)}$ と(010)面の回折強度 $I_{c(010)}$ との比 $I_{c(103)} / I_{c(010)}$ を算出し

た。評価結果を表3，4に示す。

[0048] (密度)

測定試料の寸法と重量から室温における密度を測定した。測定結果を表3，4に示す。

[0049] ($W_{18}O_{49}$ 相の面積率)

得られた酸化タングステンスパッタリングターゲットから観察試料を採取し、スパッタ面に平行な断面が観察面になるように、これをエポキシ樹脂に埋め込み、研磨処理を行った後、E P M A (フィールドエミッション型電子線プローブマイクロアナライザー)を用いて、元素の組成分布を示す元素分布像を観察した。また、E P M Aでの観察においては、 0.005 mm^2 の観察視野の写真(倍率500倍)を5枚撮影し、その中で観察された $W_{18}O_{49}$ 相の面積を測定した。測定結果を表3，4に示す。

[0050] $W_{18}O_{49}$ 相の面積率は、以下の(a)~(e)の手順によって測定することができる。

(a) 上記の条件のX線回折分析により観察試料の観察面における生成相を確認する。

(b) E P M Aの元素分析により観察視野内で(a)にて $W_{18}O_{49}$ 相と分析された相を同定する。

(c) E P M Aにより倍率500倍のC O M P O像($60\text{ }\mu\text{m} \times 80\text{ }\mu\text{m}$)で観察視野の写真を5枚撮影する。

(d) 市販の画像解析ソフトにより、(b)にて同定した $W_{18}O_{49}$ 相を抽出し、撮影した画像をモノクロ画像に変換するとともに、二値化処理する。画像解析ソフトとしては、例えば、WinRoof Ver. 5.6.2(三谷商事社製)等が利用できる。

(e) 二値化した画像全てから、全ての $W_{18}O_{49}$ 相の面積の合計値を算出し、二値化処理を行った全領域の面積で割って、観察領域全体に対する $W_{18}O_{49}$ 相の面積率を算出する。

[0051] (スパッタ面の硬さ)

得られた酸化タングステンスパッタリングターゲットから観察試料を採取し、スパッタ面の硬さを測定した。

ビッカース硬度計を用いて、荷重500gf、時間10秒、の条件で硬さ測定を実施した。測定結果を表3、4に示す。

[0052] (スパッタ試験における割れの発生状況)

DCマグネトロンスパッタ装置を用いて、到達真空度： 5×10^{-5} Pa以下、スパッタArガス圧：0.3Paの条件でスパッタ試験を行った。

このとき、スパッタ出力をDC100Wから10分毎に100Wずつ上昇させていき、割れが発生したスパッタ出力を確認した。評価結果を表3、4に示す。

表3、4において、「初期」は、プレスパッタを1時間実施した後に、スパッタ試験を行った結果である。「中期」は、エロージョン部の深さがターゲット厚さの1/2に到達した状態で、スパッタ試験を行った結果である。

[0053] (アルカリ耐性)

DCマグネトロンスパッタ装置を用いて、到達真空度： 5×10^{-5} Pa以下、スパッタArガス圧：0.3Pa、スパッタ出力300W、Arガス90sccm、酸素ガス10sccm、の条件でガラス基板に100nm成膜した。得られた膜を水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）2.38mass%水溶液に浸し、膜がなくなるまでの時間を計測し、表3に記載した。60sec以上であれば、配線工程（フォトリソ工程の現像）に耐え得るアルカリ耐性を持つと判断した。

[0054]

[表1]

	原料粉末	添加金属の酸化物 (mol%)						焼結工程				スパッタリングターゲット			
		WO _x Xの値	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	方式	焼結 条件	焼結温度 ℃	加圧圧力 MPa	WO _x Xの値	M/(W+M)
本発明例	1	2.62	-	-	-	-	-	-	-	HP	A	1200	20	2.62	-
	2	2.62	-	-	-	-	-	-	-	HP	A	1200	35	2.62	-
	3	2.62	-	-	-	-	-	-	-	HP	A	1200	10	2.62	-
	4	2.62	-	-	-	-	-	-	-	HP	A	1200	8	2.62	-
	5	2.40	-	-	-	-	-	-	-	HP	A	850	20	2.40	-
	6	2.40	-	-	-	-	-	-	-	HP	A	900	20	2.40	-
	7	2.40	-	-	-	-	-	-	-	HP	A	1200	20	2.40	-
	8	2.10	-	-	-	-	-	-	-	HP	A	1200	35	2.10	-
	9	2.10	-	-	-	-	-	-	-	HP	A	1200	10	2.10	-
	10	2.82	-	-	-	-	-	-	-	HP	A	1200	20	2.82	-
	11	2.62	-	-	-	-	-	-	-	HP	B	1200	20	2.62	-
	12	2.90	-	-	-	-	-	-	-	HP	A	900	25	2.90	-
	13	2.90	10	-	-	-	-	-	-	HP	A	900	25	2.89*	0.18
	14	2.90	25	-	-	-	-	-	-	HP	A	900	25	2.58*	0.40
	15	2.72	50	-	-	-	-	-	-	HP	A	900	25	2.70*	0.67
	16	2.90	-	15	-	-	-	-	-	HP	A	1200	35	2.61*	0.26
	17	2.72	-	-	20	-	-	-	-	HP	A	1100	35	2.63*	0.15
	18	2.90	-	-	-	10	-	-	-	HP	A	1100	35	2.60*	0.10
	19	2.90	-	-	-	-	5	-	-	HP	A	1100	35	2.61*	0.11
	20	2.90	-	-	-	-	-	15	-	HP	A	1100	35	2.62*	0.26
	21	2.90	-	-	-	-	-	-	15	HP	A	1100	35	2.82*	0.14

[0055]

[表2]

	原料粉末		添加金属の酸化物 (mol%)							焼結工程				スパッタリングターゲット	
	WO _x Xの値		Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	方式	焼結 条件	焼結温度 °C	加圧圧力 MPa	WO _x Xの値	M/(W+M)
比較例	1	2.62	-	-	-	-	-	-	-	HP	C	1200	20	2.62	-
	2	2.62	-	-	-	-	-	-	-	HIP	-	1200	98	2.62	-
	3	2.62	-	-	-	-	-	-	-	大気 焼成	-	1200	-	3.00	-
	4	2.40	-	-	-	-	-	-	-	HP	C	850	20	2.40	-
	5	2.10	-	-	-	-	-	-	-	HP	C	1200	10	2.10	-
	6	2.06	-	-	-	-	-	-	-	HP	A	1200	20	2.06	-
	7	2.86	-	-	-	-	-	-	-	HP	A	1200	20	2.86	-
	8	2.62	-	-	-	-	-	-	-	HP	D	1200	20	2.62	-
	9	2.62	-	-	-	-	-	-	-	HIP	-	1200	98	2.62	-
	10	2.90	-	-	70	-	-	-	-	HP	A	1200	25	2.90	0.71

[表3]

	W ₁₈₀₄₉ 相の 面積率 %	W ₁₈₀₄₉ 相の回折強度比		密度 g/cm ³	スパッタ面の ビッカース硬さ Hv	スパッタ試験における 割れ発生出力		大気熱 処理後の膜の アルカリ耐性
		スパッタ面 I _S (103)/I _S (010)	断面 I _C (103)/I _C (010)			初期	中期	
1	85	2.13	0.15	8.18	943	なし	なし	21
2	84	2.56	0.13	8.19	960	なし	なし	20
3	86	1.34	0.35	8.02	926	なし	なし	19
4	85	0.66	0.37	8.01	922	なし	なし	18
5	56	1.46	0.31	6.85	765	900W	900W	23
6	55	1.43	0.29	7.53	832	なし	なし	22
7	56	1.45	0.30	8.68	967	なし	なし	21
8	38	1.20	0.28	9.02	915	なし	なし	28
9	37	0.57	0.38	8.82	908	なし	なし	27
10	94	2.02	0.18	7.82	973	なし	なし	18
11	85	2.01	0.20	8.17	937	なし	なし	20
12	88	0.65	0.32	6.13	783	なし	なし	18
13	80	0.63	0.31	4.05	832	なし	なし	450
14	58	0.68	0.35	3.52	888	なし	なし	>600
15	37	0.73	0.28	3.33	902	900W	900W	>600
16	64	2.21	0.14	7.39	932	なし	なし	>600
17	89	1.12	0.24	6.74	892	なし	なし	>600
18	92	1.32	0.21	7.03	843	なし	なし	63
19	84	1.23	0.20	5.76	856	なし	なし	375
20	74	1.18	0.24	5.57	827	なし	なし	>600
21	80	1.13	0.22	5.36	787	なし	なし	>600

本発明例

[0057]

[表4]

	W ₁₈ O ₄₉ 相の 面積率 %	W ₁₈ O ₄₉ 相の回折強度比		密度 g/cm ³	スパッタ面の ビッカース硬度 Hv	スパッタ試験における 割れ発生出力		大気熱 処理後の膜の アルカリ耐性	
		スパッタ面 I _S (103)/I _S (010)	断面 I _C (103)/I _C (010)			初期	中期		
比較例	1	86	1.32	1.30	8.19	904	800W	600W	-
	2	85	1.68	1.63	8.20	903	900W	700W	-
	3	0	(該当ピークなし)	(該当ピークなし)	6.98	867	DCスパッタ不可 (導電性なし)		-
	4	54	0.78	0.75	6.81	653	600W	500W	-
	5	35	0.48	0.43	8.83	910	なし	500W	-
	6	28	0.88	0.36	8.99	990	異常放電多発により 放電停止		-
	7	23	2.02	0.18	7.12	610	異常放電多発により 放電停止		-
	8	85	1.30	0.87	5.57	450	400W	400W	-
	9	85	1.61	1.62	8.17	902	900W	700W	-
	10	27	1.42	0.54	4.89	463	異常放電多発により 放電停止		-

[0058] 比較例1においては、ホットプレス（HP）によって焼結条件Cで焼結を実施したが、スパッタ面に直交する断面におけるW₁₈O₄₉の回折強度比I_C(103)/I_C(010)が本発明の範囲外となった。そして、スパッタ試験では、初

期では800W、スパッタが進行した中期では600Wで割れが確認された。

比較例2においては、熱間等方圧加圧法（HIP）によって焼結を実施したが、スパッタ面に直交する断面における $W_{18}O_{49}$ の回折強度比 $I_{C(103)} / I_{C(010)}$ が本発明の範囲外となった。そして、スパッタ試験においては、スパッタが進行した中期では700Wで割れが確認された。

比較例3においては、大気焼成した結果、 $W_{18}O_{49}$ 相が確認されず、DCスパッタを行うことができなかった。

[0059] 比較例4においては、ホットプレス（HP）によって焼結条件Cで焼結を実施したが、スパッタ面に直交する断面における $W_{18}O_{49}$ の回折強度比 $I_{C(103)} / I_{C(010)}$ が本発明の範囲外となった。そして、スパッタ試験では、初期では600W、スパッタが進行した中期では500Wで割れが確認された。

比較例5においては、ホットプレス（HP）によって焼結条件Cで焼結を実施したが、スパッタ面における $W_{18}O_{49}$ の回折強度比 $I_{S(103)} / I_{S(010)}$ 、及び、スパッタ面に直交する断面における $W_{18}O_{49}$ の回折強度比 $I_{C(103)} / I_{C(010)}$ が本発明の範囲外となった。そして、スパッタ試験では、初期では900Wで割れが確認されたが、スパッタが進行した中期では500Wで割れが確認された。

[0060] 比較例6においては、 WO_x （ $x=2.06$ ）であり、 $W_{18}O_{49}$ 相の面積率が28%と低く、DCスパッタ時に異常放電が多発して放電が停止したため、スパッタを行うことができなかった。 WO_2 相が多く存在したためと推測される。

比較例7においては、 WO_x （ $x=2.86$ ）であり、 $W_{18}O_{49}$ 相の面積率が23%と低く、DCスパッタ時に異常放電が多発して放電が停止したため、スパッタを行うことができなかった。 WO_3 相が多く存在したためと推測される。

[0061] 比較例8においては、ホットプレス（HP）によって焼結条件Dで焼結を

実施したが、密度が低く、十分に焼結ができなかった。また、スパッタ面に直交する断面における $W_{18}O_{49}$ の回折強度比 $I_{C(103)} / I_{C(010)}$ が本発明の範囲外となった。そして、スパッタ試験では、初期では400W、スパッタが進行した中期では400Wで割れが確認された。

比較例9においては、熱間等方圧加圧法（HIP）によって焼結を実施したが、スパッタ面に直交する断面における $W_{18}O_{49}$ の回折強度比 $I_{C(103)} / I_{C(010)}$ が本発明の範囲外となった。そして、スパッタ試験においては、スパッタが進行した中期では700Wで割れが確認された。

比較例10においては、 TiO_2 を70mol%含有しており、スパッタ面に平行な面における $W_{18}O_{49}$ 相の面積率が27%と低く、DCスパッタ時に異常放電が多発して放電が停止したため、スパッタを行うことができなかった。

[0062] これに対して、本発明例1-10, 12においては、ホットプレス（HP）によって焼結条件Aで焼結を実施した結果、スパッタ面における $W_{18}O_{49}$ の回折強度比 $I_{S(103)} / I_{S(010)}$ 、及び、スパッタ面に直交する断面における $W_{18}O_{49}$ の回折強度比 $I_{C(103)} / I_{C(010)}$ が本発明の範囲内となり、 $W_{18}O_{49}$ 相の面積率も本発明の範囲内となった。そして、本発明例1-4, 6-12では、スパッタ試験の初期、中期ともに1000Wまで出力を上げても割れが確認されなかった。また、本発明例5では、スパッタ試験の初期、中期ともに900Wで割れが確認されたが、十分に使用可能であった。

[0063] さらに、本発明例11においては、ホットプレス（HP）によって焼結条件Bで焼結を実施した結果、スパッタ面における $W_{18}O_{49}$ の回折強度比 $I_{S(103)} / I_{S(010)}$ 、及び、スパッタ面に直交する断面における $W_{18}O_{49}$ の回折強度比 $I_{C(103)} / I_{C(010)}$ が本発明の範囲内となり、 $W_{18}O_{49}$ 相の面積率も本発明の範囲内となった。そして、スパッタ試験の初期、中期ともに1000Wまで出力を上げても割れが確認されなかった。

[0064] また、本発明例13-21においては、添加金属の酸化物を添加したが、スパッタ面における $W_{18}O_{49}$ の回折強度比 $I_{S(103)} / I_{S(010)}$ 、及び、ス

パッタ面に直交する断面における $W_{18}O_{49}$ の回折強度比 $I_{C(103)} / I_{C(010)}$ が本発明の範囲内となり、 $W_{18}O_{49}$ 相の面積率も本発明の範囲内となった。本発明例13, 14, 16-21では、スパッタ試験の初期、中期ともに1000Wまで出力を上げて割れが確認されなかった。また、本発明例15では、スパッタ試験の初期、中期ともに900Wで割れが確認されたが、十分に使用可能であった。

そして、アルカリ耐性が、添加金属の酸化物を添加しなかった本発明例1-12に比べて大きく改善された。

[0065] 以上のことから、本発明例によれば、高電力条件でスパッタを実施した場合であっても、割れの発生を抑制でき、安定してスパッタ成膜を行うことが可能な酸化タングステンスパッタリングターゲットを提供可能であることが確認された。

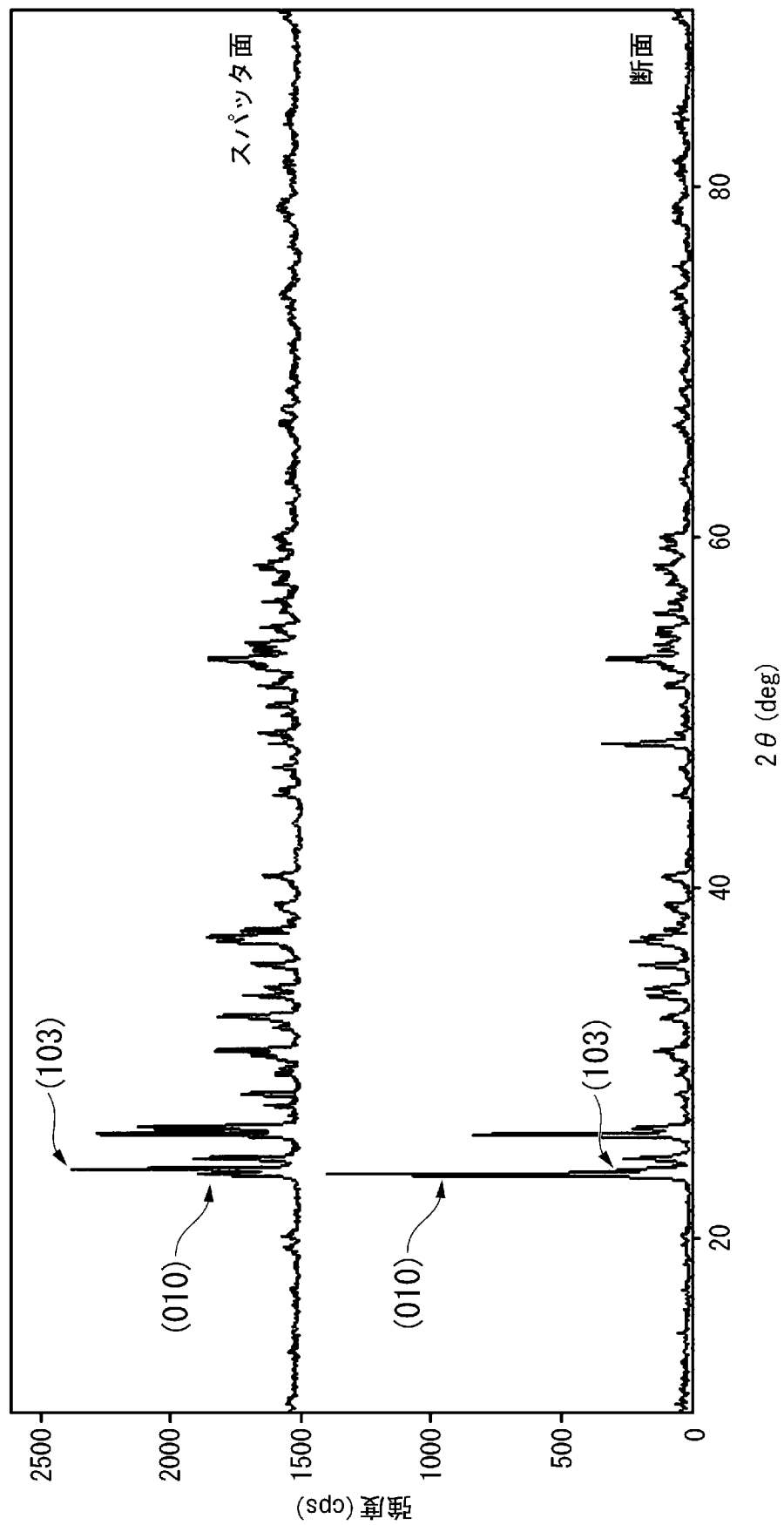
産業上の利用可能性

[0066] 本発明によれば、高電力条件でスパッタを実施した場合であっても、割れの発生を抑制でき、長期間安定してスパッタ成膜を行うことが可能な酸化タングステンスパッタリングターゲットを提供することができる。

請求の範囲

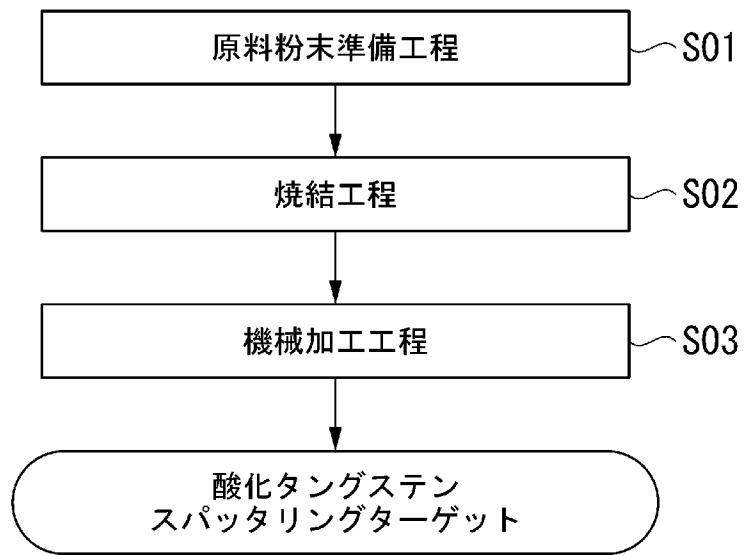
- [請求項1] スパッタ面及び前記スパッタ面に直交する断面におけるX線回折分析により、 $W_{18}O_{49}$ のピークが確認されるとともに、
- 前記スパッタ面における $W_{18}O_{49}$ の(103)面の回折強度 $I_{S(103)}$ と(010)面の回折強度 $I_{S(010)}$ との比 $I_{S(103)} / I_{S(010)}$ が0.57以上とされ、
- 前記断面における $W_{18}O_{49}$ の(103)面の回折強度 $I_{C(103)}$ と(010)面の回折強度 $I_{C(010)}$ との比 $I_{C(103)} / I_{C(010)}$ が0.38以下とされており、
- スパッタ面に平行な面における前記 $W_{18}O_{49}$ 相の面積率が37%以上とされていることを特徴とする酸化タングステンスパッタリングターゲット。
- [請求項2] WO_x ($2.1 \leq x \leq 2.9$)の組成であることを特徴とする請求項1に記載の酸化タングステンスパッタリングターゲット。
- [請求項3] Nb, Ta, Ti, Zr, Y, Al, Siのいずれか一種又は二種以上の添加金属の酸化物を含有し、
- 金属成分として、前記添加金属の合計含有量をM(原子%)とし、タングステンの含有量をW(原子%)とした場合に、 $M / (W + M)$ が0.1以上0.67以下の範囲内とされていることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の酸化タングステンスパッタリングターゲット。

[図1]



PDFカード番号:01-084-1516より

[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/010729

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 14/34(2006.01)i; C04B 35/453(2006.01)i; H01L 21/285(2006.01)i
 FI: C23C14/34 A; C04B35/453; H01L21/285 C

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; C04B35/453; H01L21/285

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

JSTPlus (JDreamIII); JST7580 (JDreamIII); JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-76163 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 25.04.2013 (2013-04-25) entire text	1-3
A	JP 3-150357 A (NIPPON TUNGSTEN CO., LTD.) 26.06.1991 (1991-06-26) entire text	1-3
A	JP 2011-195442 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 06.10.2011 (2011-10-06) entire text	1-3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" 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

10 April 220 (10.04.2020)

Date of mailing of the international search report

21 April 2020 (21.04.2020)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
 Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/010729

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2013-76163 A	25 Apr. 2013	WO 2013/039251 A1	
JP 3-150357 A	26 Jun. 1991	TW 201326428 A	
JP 2011-195442 A	06 Oct. 2011	(Family: none)	
		US 2007/0187653 A1	
		entire text	
		WO 2006/025470 A1	
		EP 1801815 A1	
		CN 101023498 A	
		KR 10-2007-0048807 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23C 14/34(2006.01)i; C04B 35/453(2006.01)i; H01L 21/285(2006.01)i FI: C23C14/34 A; C04B35/453; H01L21/285 C														
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）） C23C14/34; C04B35/453; H01L21/285														
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年													
国際調査で利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 (JDreamIII); JST7580 (JDreamIII); JSTChina (JDreamIII)														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
A	JP 2013-76163 A (三菱マテリアル株式会社) 25.04.2013 (2013 - 04 - 25) 全文	1-3												
A	JP 3-150357 A (日本タングステン株式会社) 26.06.1991 (1991 - 06 - 26) 全文	1-3												
A	JP 2011-195442 A (住友金属鉱山株式会社) 06.10.2011 (2011 - 10 - 06) 全文	1-3												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 10.04.2020	国際調査報告の発送日 21.04.2020													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 末松 佳記 4G 3443 電話番号 03-3581-1101 内線 3465													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/010729

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2013-76163	A	25.04.2013	WO	2013/039251	A1	
				TW	201326428	A	
JP	3-150357	A	26.06.1991	(ファミリーなし)			
JP	2011-195442	A	06.10.2011	US	2007/0187653	A1	
				全文			
				WO	2006/025470	A1	
				EP	1801815	A1	
				CN	101023498	A	
				KR	10-2007-0048807	A	