

(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
2019年5月16日(16.05.2019)



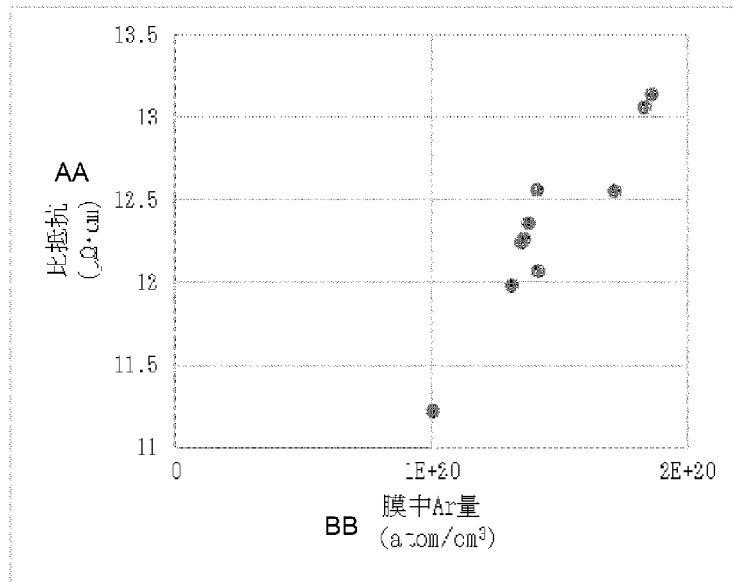
(10) 国際公開番号

WO 2019/092969 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) *B22F 3/15* (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) *B22F 3/18* (2006.01)
B22F 3/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/033273
- (22) 国際出願日: 2018年9月7日(07.09.2018)
- (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 2017-217737 2017年11月10日(10.11.2017) JP
- (71) 出願人: J X 金属株式会社 (JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008164 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 曾川 慎治(SOGAWA, Shinji); 〒3191535 茨城県北茨城市華川町白場187番地4 J X 金属株式会社磯原工場内 Ibaraki (JP). 太齋 貴文(DASAI, Takafumi); 〒3191535 茨城県北茨城市華川町白場187番地4 J X 金属株式会社磯原工場内 Ibaraki (JP). 中住 征治(NAKASUMI, Seiji); 〒3191535 茨城県北茨城市華川町白場187番地4 J X 金属株式会社磯原工場内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: アクシス国際特許業務法人 (AXIS PATENT INTERNATIONAL); 〒1050004 東京都港区新橋二丁目6番2号 新橋アイマークビル 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,

(54) Title: TUNGSTEN SPUTTERING TARGET AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: タングステンスパッタリングターゲット及びその製造方法



AA Specific resistance ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
 BB Amount of Ar in film (atom/cm^3)

(57) Abstract: Provided is a tungsten sputtering target which is capable of forming a tungsten film having a low specific resistance in cases where a tungsten film is formed with use of a tungsten sputtering target. A tungsten sputtering target which is characterized in that: the purity of tungsten in the tungsten sputtering target is 5N (99.999 wt%) or more; carbon and oxygen contained in the tungsten as impurities are 50 wtppm or less, respectively; and the average grain size of tungsten crystals is more than 100 μm .



WO 2019/092969 A1

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,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))
- 一 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第19条(1))

(57) 要約: タングステンスパッタリングターゲットを使用してタングステン膜を形成する場合において、比抵抗の低いタングステン膜を形成することが可能なタングステンスパッタリングターゲットを提供する。タングステンスパッタリングターゲットであって、タングステンの純度が5 N (99.999 wt %) 以上であり、タングステンに含有する不純物の炭素及び酸素がそれぞれ50 wt ppm以下であり、かつタングステン結晶の平均粒径が100 μmを超えることを特徴とするタングステンスパッタリングターゲット。

明 細 書

発明の名称：

タングステンスパッタリングターゲット及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、タングステンスパッタリングターゲット及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、超L S Iの高集積化に伴い、電気抵抗率のより低い材料を電極材や配線材料として使用する検討が行われているが、このような中で抵抗率が低く、熱及び化学的に安定である高純度タングステンが電極材や配線材料として使用されている。

この超L S I用の電極材や配線材料は、一般にスパッタリング法とCVD法で製造されているが、スパッタリング法は装置の構造及び操作が比較的単純で、容易に成膜でき、また低コストであることからCVD法よりも広く使用されている。

[0003] タングステンスパッタリングターゲットについては、高純度、高密度が要求されるが、近年、超L S I用の電極材や配線材を、タングステンスパッタリングターゲットを用いてスパッタリングにより成膜した膜については、さらに電気抵抗率が低い材料が求められている。

[0004] これに対し、特許文献1には、タングステン焼結体スパッタリングターゲットであって、タングステンの純度が5N(99.999wt%)以上であり、タングステンに含有する不純物の炭素が5wtppm以下であることを特徴とするタングステン焼結体スパッタリングターゲットが開示されている。このようなタングステン焼結体スパッタリングターゲットを使用して成膜することにより、タングステン膜において、安定した電気抵抗率の低減化が可能であるという優れた効果を有する。

[0005] このように、特許文献1は、タングステンスパッタリングターゲットの高

純度化を図ることにより、スパッタリングにより形成されたタングステン膜の比抵抗を低減することに成功している。

[0006] ところが、高純度化によるタングステン膜の低抵抗化は限界を迎えつつあり、更なる低抵抗化を図るには他の方策を講じる必要があるとなった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第5944482号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] そこで、本発明は、タングステンスパッタリングターゲットを使用してタングステン膜を形成する場合において、比抵抗の低いタングステン膜を形成することが可能な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課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] タングステンスパッタリングターゲットに対してスパッタリングを行うにあたり、 A_r や K_r で代表される希ガスを高速度で衝突せしめ、はじき出されたタングステン元素をシリコン（ S_i ）ウェハーなどの基板表面に蒸着させて所定厚さのタングステン膜を形成するという成膜方法が考えられる。ところが、成膜途中に A_r 等の希ガスはタングステン元素とともに基板表面に定着し、結果として A_r 等が取り込まれたタングステン膜が生成されることがある。このようなタングステン膜は、 A_r が取り込まれていないタングステン膜と比較して、比抵抗が高くなる傾向がある。

[0010] そこで、希ガス原子の取り込み量を減少させるために、原子半径が大きい K_r ガスを使用する方法も考えられるが、 K_r ガスが A_r ガスに比べて高価であるため、生産コストの増加につながる。そのため、タングステンスパッタリングターゲット自体の改良が強く望まれる。

[0011] 本願発明は、以上の知見に基づき、成膜途中に A_r や K_r 等の希ガスがタ

ングステン膜に取り込まれにくい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で、従来のタングステンスパッタリングターゲットを使用して成膜する場合と比較してAr等の取り込み量が少ないタングステン膜を形成することを可能とし、比抵抗の低いタングステン膜を形成することを可能とするものである。

[0012] そして、本発明者らは、タングステンスパッタリングターゲットの平均粒径100 μ mを超える範囲に制御することにより、比抵抗の低いタングステン膜を形成することを可能としたものである。

[0013] そこで、本発明は、以下のように特定される。

(1) タングステンスパッタリングターゲットであって、タングステンの純度が5N(99.999wt%)以上であり、タングステンに含有する不純物の炭素及び酸素がそれぞれ50wtppm以下であり、かつタングステン結晶の平均粒径が100 μ mを超えることを特徴とするタングステンスパッタリングターゲット。

(2) 相対密度が99.3%以上であることを特徴とする(1)に記載のスパッタリングターゲット。

(3) 上記炭素及び酸素がそれぞれ10wtppm以下であることを特徴とする(1)又は(2)に記載のスパッタリングターゲット。

(4) タングステン粉末をホットプレス法(HP)により成形後、熱間等方圧加圧法(HIP)により高密度化を行うタングステンスパッタリングターゲットの製造方法であって、

前記熱間等方圧加圧法における温度が1800 $^{\circ}$ C以上であり、焼結時間が5.5時間以上であることを特徴とするタングステンスパッタリングターゲットの製造方法。

(5) タングステン粉末をホットプレス法(HP)により成形後、圧延法により高密度化を行うタングステンスパッタリングターゲットの製造方法であって、

前記圧延法における温度が1200 $^{\circ}$ C以上1700 $^{\circ}$ C以下であり、総圧下

率が15%以上25%以下とすることを特徴とするタングステンスパッタリングターゲットの製造方法。

(6) 前記圧延法において、1回当たりの圧延での圧下率が3~12%であることを特徴とする(5)に記載のタングステンスパッタリングターゲットの製造方法。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、タングステンスパッタリングターゲットを使用してタングステン膜を形成する場合において、比抵抗の低いタングステン膜を形成することが可能な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

[0015] [図1]タングステン膜に取り込まれるAr原子の量とタングステン膜の比抵抗の相関関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0016] 本実施形態のタングステンスパッタリングターゲットは、タングステンの純度が5N(99.999wt%)以上であり、タングステンに含有する不純物の炭素及び酸素がそれぞれ20wtppm以下であり、かつタングステン結晶の平均粒径が100 μ mを超えるものである。

[0017] (純度)

比抵抗の低いタングステン膜を形成するには、タングステン膜に含まれる不純物を抑える必要があり、そのためタングステンスパッタリングターゲットの高純度化が不可欠である。具体的には99.999wt%(5N)以上の純度を有することが必要である。

[0018] (不純物)

また、ターゲット中に含有される炭素及び酸素などの不純物は、成膜時にタングステン膜に取り込まれるため、炭素量が多くなるにつれ、スパッタリング成膜後のタングステン膜の比抵抗が増加する傾向にある。そのため、タングステンに含有する不純物の炭素及び酸素がそれぞれ50wtppm以下

とする必要がある。そして、同様の観点から、タングステンに含有する不純物の炭素及び酸素がそれぞれ30wtppm以下であることが好ましく、20wtppm以下であることがさらに好ましい。そして、炭素及び酸素がそれぞれ10wtppm以下になれば、タングステン膜の比抵抗に対する影響がほとんどなくなる。

炭素の低減化のためには、タングステン粉末をグラファイト製のダイスに充填してホットプレスする際、グラファイト製のダイスとの直接接触がないように、隔離させるのが良い。

[0019] (タングステン結晶の平均粒径)

本実施形態のタングステンスパッタリングターゲットは、そのタングステン結晶の平均粒径が100 μ mを超えるものである。従来では、タングステン結晶の平均粒径がタングステンスパッタリングターゲットの密度と関係することが知られているが、タングステン結晶の平均粒径と、成膜時にAr原子がタングステン膜に取り込まれる量との関係について着目することはなかった。本実施形態において、タングステン結晶の平均粒径が100 μ mを超えるので、成膜時にAr原子がタングステン膜に取り込まれにくくなり、結果としてArの取り込み量が少ないタングステン膜を得ることができる。すなわち、タングステンスパッタリングターゲットの純度、密度などが同一の物でも、タングステン結晶の平均粒径を100 μ mを超えるもののほうが、タングステン結晶の平均粒径が100 μ m以下のものより、比抵抗の低いタングステン膜を得ることができる。そのため、本実施形態におけるタングステン結晶の平均粒径は、好ましくは120 μ m以上であり、より好ましくは150 μ m以上であり、さらにより好ましくは200 μ m以上である。

[0020] タングステン結晶の平均粒径は、JIS G 0551:2013の切断法で評価される結晶粒内を横切る評価試験線の結晶粒当たりの平均線分長に準じた値により求めることができる。具体的には、光学顕微鏡によって組織観察を実施する。観察・保存した組織写真で、粒子数N=200になるまで写真上に直線を引き、直線上に存在する粒子数(N \geq 200)と直線の総長

さ（L）を用い、 L/N でその観察部位の平均粒径を算出する。

[0021]（相対密度）

タングステンスパッタリングターゲットの相対密度は、99.3%以上とすることが好ましい。ターゲットの相対密度が99.5%以上であれば、ターゲット中に含まれるガス成分が少ないため、膜を形成した際に、膜の比抵抗を抑えることができる。また、異常放電によるダスト発生も抑制される。上記観点から、ターゲットの相対密度は、99.7%以上がより好ましく、99.9%以上がさらにより好ましい。

[0022]（製造方法）

本実施形態のタングステンスパッタリングターゲットは、上述した各特性を有しているものであれば、製造方法は特に限定されるものではないが、このような特性を有するタングステンスパッタリングターゲットを得る手段として、ホットプレス法（HP）と熱間等方圧加圧法（HIP）を組み合わせた粉末冶金法を用いることができる。そして、HP後におけるHIPの適切な条件を以下のように制御することで、上述した本願発明のタングステンスパッタリングターゲットの特性を得ることができる。また、上記HP法とHIP法を組み合わせた粉末冶金法以外に、HP法の後に適切な条件で圧延処理を行うことでも、上述した本願発明のタングステンスパッタリングターゲットの特性を得ることができる。

[0023] まずHP工程は、所定の型に原料となるタングステン粉末を充填し、これに荷重を加えて熱処理するものである。ここで用いるタングステン粉末としては、粒径が $5\mu\text{m}$ 以下であるものが好ましい。HP工程では、適切な昇温速度で温度を上昇させつつ、温度領域毎に適した荷重を加えてHP温度まで温度を上昇させ、HP温度で所定の時間保持する。この際、昇温速度は $2\sim 10^\circ\text{C}/\text{分}$ 程度であることが好ましい。このHP工程では、 $600\sim 1200^\circ\text{C}$ の温度領域と、 1200°C 以上の温度領域とで加える荷重を適切に調整して変更することが好ましい。HP工程では昇温の初期において脱ガスが生じるため、この過程で高い荷重を加えてしまうと十分な脱ガスが行われない

まま焼結が進行してしまい、焼結体が高密度化せず、内部に酸素等の残留ガス成分を多く含むものとなってしまふ。そこで、HP工程では、低温領域では荷重を低く加え、高温領域ではより高い荷重を加えることで焼結体を高密度化し、酸素残留量の少ない焼結体とすることができる。具体的には、600～1200℃の温度領域での荷重圧は80～150 kg/cm²程度、1200℃以上の温度領域での荷重圧は200～350 kg/cm²程度とすることが好ましい。また、昇温工程中に、一定時間一定温度で保持する工程を数回導入することが高密度でランダム配向の焼結体を得る上で有効である。この際のHP温度は、1600～1900℃程度であることが好ましい。HP温度が低いと密度が十分に上がらず、高過ぎてもタングステン表面の炭化層の形成が進行してしまうため好ましくない。昇温速度が速すぎる場合、HP中の脱ガスが十分に進行しないため好ましくない。昇温速度が遅すぎても生産性の低下を招いて好ましくないことは明らかである。本工程の保持時間は30～240分程度であり、温度等の条件を考慮の上で適宜調整できる。HP温度での保持時間も同様に設定、調整することができる。

[0024] HP処理した成形体について、タングステン結晶の平均粒径を増大させ、成形体を高密度化するためには、HP成形体をHIP処理することが有効である。本実施形態において、HIP処理時における温度が1800℃以上、処理時間が5.5時間以上であることが肝要である。HIP処理の条件を上記条件とすることで、タングステン結晶の平均粒径が100μmを超えるタングステンスパッタリングターゲットを得ることができる。HIP処理の圧力は1600～1900 kg/cm²を目安として調整できる。HIP処理時における温度の上限は特に制限はないが、コストの面から2200℃以下であることが好ましい。HIP処理の時間の上限は特に制限はないが、コストの面から8時間以下であることが好ましい。

[0025] なお、HP処理した成形体について、HIPでなく圧延処理によって塑性加工を施すこともできる。この熱間圧延の条件を調整することで、本実施形態のタングステンスパッタリングターゲットのタングステン結晶の平均粒径

を制御することができる。具体的には、圧延温度は1200℃以上1700℃以下であることが必要であり、総圧下率としては15～25%程度であることが肝要である。ここで、総圧下率とは、1回当たりの圧下率と圧延処理する工程のパス回数を乗じた数値である。1回当たりの圧下率は、以下の式で表される。一回の圧延での圧下率は3～12%程度が好ましい。なお、パス回数は、4～6回であることが望ましい。

$$1 \text{ 回当たりの圧下率} = (h_{n-1} - h_n) / h_0$$

式中、 h_0 は初期の成形体厚みであり、 h_{n-1} は当該パスによる圧延前の成形体厚みであり、 h_n は当該パスによる圧延後の成形体厚みである。

実施例

[0026] 以下、本発明の一部の実施形態を実施例、比較例に基づいて具体的に説明する。以下の実施例、比較例の記載は、あくまで本発明の技術的内容の理解を容易とするための具体例であり、本発明の技術的範囲はこれらの具体例によって制限されるものでない。

[0027] (実施例1～3)

カーボンダイスに純度5N(99.999wt%)、平均粒径1 μ mのタングステン粉末を充填し、真空チャンバー内で、最高温度1600℃の条件にてHPを行った。その際に加えるHP荷重を240kgf/cm²とした。これによって得られたHP成形体について、さらに、表1に示す条件でHIP処理を行った。HIP処理を行った焼結体について形状加工を行い、直径400mm、厚さ6mmのスputteringターゲットとした。

[0028] (実施例4)

カーボンダイスに純度5N(99.999wt%)、平均粒径1 μ mのタングステン粉末を充填し、真空チャンバー内で、最高温度1600℃の条件にてHPを行った。その際に加えるHP荷重を240kgf/cm²とした。これによって得られたHP成形体について、さらに、1400℃で、圧延回数6回、一回の圧延当たりの圧下率は4.2%とし、総圧下率を25%として圧延処理を行なった。

[0029] (実施例5)

カーボンダイスに純度5N(99.999wt%)、平均粒径1 μ mのタングステン粉末を充填し、真空チャンバー内で、最高温度1600 $^{\circ}$ Cの条件にてHPを行った。その際に加えるHP荷重を240kgf/cm²とした。これによって得られたHP成形体について、さらに、1400 $^{\circ}$ Cで、圧延回数5回、一回の圧延当たりの圧下率は5.0%とし、総圧下率を25%として圧延処理を行なった。

[0030] (実施例6)

カーボンダイスに純度5N(99.999wt%)、平均粒径1 μ mのタングステン粉末を充填し、真空チャンバー内で、最高温度1600 $^{\circ}$ Cの条件にてHPを行った。その際に加えるHP荷重を240kgf/cm²とした。これによって得られたHP成形体について、さらに、1700 $^{\circ}$ Cで、圧延回数4回、一回の圧延当たりの圧下率は3.8%とし、総圧下率を15%として圧延処理を行なった。

[0031] (比較例1~3)

カーボンダイスに純度5N(99.999wt%)、平均粒径1 μ mのタングステン粉末を充填し、真空チャンバー内で、表1に示す最高温度条件にてHPを行った。その際に加えるHP荷重を240kgf/cm²とした。これによって得られたHP成形体について、さらに、表1に示す条件でHIP処理を行った。HIP処理を行った焼結体について形状加工を行い、直径400mm、厚さ6mmのスプッタリングターゲットとした。

[0032] (比較例4)

カーボンダイスに純度5N(99.999wt%)、平均粒径1 μ mのタングステン粉末を充填し、真空チャンバー内で、最高温度1200 $^{\circ}$ Cの条件にてHPを行った。その際に加えるHP荷重を240kgf/cm²とした。これによって得られたHP成形体について、さらに、1400 $^{\circ}$ Cで、圧延回数8回、一回の圧延当たりの圧下率は11.3%とし、総圧下率を90%として圧延処理を行なった。

[0033] 得られた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ように測定した。

(不純物濃度)

炭素濃度は、各タングステンスパッタリングターゲットを粉砕したのち、試料を炭素分析装置 [LECO社製、CSLS600] を用いて、不活性ガス溶融法により測定した。

酸素濃度は、上記試料を酸素・窒素同時分析装置 [LECO社製、TC-600] を用いて、不活性ガス溶融法により測定した。

(タングステン結晶の平均粒径)

光学顕微鏡によって組織観察を実施した。観察・保存した組織写真で、粒子数 $N = 200$ になるまで写真上に直線を引き、直線上に存在する粒子数 ($N \geq 200$) と直線の総長さ (L) を用い、 L/N でその観察部位の平均粒径を算出した。

(相対密度)

本明細書で言及する相対密度は、実測密度と理論密度との比を指す。実測密度については、純水を溶媒として用いたアルキメデス法にて測定を行った値を指す。理論密度については、タングステン含有量 100% のときの理論密度を用いる。

[0034] さらに、実施例 1～6 及び比較例 1～4 で作製したタングステン焼結体ターゲットを用いて、シリコン基板上に Ar ガスを使用してスパッタリングによりタングステン膜を形成し、以下のように膜の炭素濃度、酸素濃度、Ar 濃度及び比抵抗を測定した。

(炭素濃度、酸素濃度、Ar 濃度)

二次イオン質量分析法 (SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry) により測定した。測定装置はアルバック・ファイ社製の PHI ADEPT 1010 を用いた。尚、表 1 中の検出不能とは、SIMS 法の検出限界値未満であることを意味する。

(比抵抗の測定方法)

KLA-Tencor社製、OMNIMAP RS75を用いて、ウエハ上の7点のシート抵抗を測定し、XRR（X線反射率測定）により測定した膜厚を乗じ、その平均値を膜の比抵抗とした。

[0035]

[表1]

	H P 条件	HIP 条件		圧延条件			純度	炭素濃度 (wtppm)	酸素濃度 (wtppm)	タンブステン 結晶の 平均粒径 (µm)	相対密度 (%)	膜中炭素濃度 (atoms/cm ³)	膜中酸素濃度 (atoms/cm ³)	膜中窒素濃度 (atoms/cm ³)	比抵抗 (µΩ·cm)
		温度 (°C)	時間 (h)	温度 (°C)	1 回あたりの 圧下率 (%)	パス回数									
実施例1	1600°C	1850	6	-	-	-	5N	2.8	0.6	113	99.53	検出不能	検出不能	1.35E+20	12.24
実施例2	1600°C	1800	5.5	-	-	-	5N	4.1	1.2	101	99.51	検出不能	検出不能	1.38E+20	12.36
実施例3	1600°C	1900	5.5	-	-	-	5N	3.6	1.6	124	99.65	検出不能	検出不能	1.38E+20	12.26
実施例4	1600°C	-	-	1200	4.2	6	5N	5.5	9.2	388	99.55	2.36E+19	1.80E+19	1.32E+20	11.98
実施例5	1600°C	-	-	1400	5.0	5	5N	11.1	8.4	406	99.64	2.39E+19	2.06E+19	1.01E+20	11.22
実施例6	1600°C	-	-	1700	3.8	4	5N	3.9	2.7	347	99.38	2.40E+19	1.65E+19	1.42E+20	12.07
比較例1	1800°C	1850	2	-	-	-	5N	12.8	13.1	18	98.81	2.84E+19	1.96E+19	1.72E+20	12.55
比較例2	1600°C	1750	2	-	-	-	5N	6.4	17.0	45	99.17	2.39E+19	1.70E+19	1.41E+20	12.56
比較例3	1600°C	1800	6	-	-	-	5N	7.4	1.6	16	98.03	検出不能	検出不能	1.83E+20	13.06
比較例4	1200°C	-	-	1400	11.3	8	5N	8.6	7.9	9	99.43	2.48E+19	1.96E+19	1.88E+20	13.14

[0036] 実施例 1～6 において、タングステン結晶の平均粒径が $100\ \mu\text{m}$ を超えるので、成膜時に膜中に取り込まれる Ar 原子が少なく、膜の比抵抗が低かった。

一方、比較例 1～4 のタングステン結晶の平均粒径が $100\ \mu\text{m}$ 以下であるため、成膜時に膜中に取り込まれる Ar 原子が多く、膜の比抵抗が高かった。

請求の範囲

- [請求項1] タングステンスパッタリングターゲットであって、タングステンの純度が5 N (99.999 wt%)以上であり、タングステンに含有する不純物の炭素及び酸素がそれぞれ50 wt ppm以下であり、かつタングステン結晶の平均粒径が100 μ mを超えることを特徴とするタングステンスパッタリングターゲット。
- [請求項2] 相対密度が99.3%以上であることを特徴とする請求項1に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項3] 上記炭素及び酸素がそれぞれ10 wt ppm以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項4] タングステン粉末をホットプレス法(HP)により成形後、熱間等方圧加圧法(HIP)により高密度化を行うタングステンスパッタリングターゲットの製造方法であって、
前記熱間等方圧加圧法における温度が1800°C以上であり、焼結時間が5.5時間以上であることを特徴とするタングステンスパッタリングターゲットの製造方法。
- [請求項5] タングステン粉末をホットプレス法(HP)により成形後、圧延法により高密度化を行うタングステンスパッタリングターゲットの製造方法であって、
前記圧延法における温度が1200°C以上1700°C以下であり、総圧下率が15%以上25%以下とすることを特徴とするタングステンスパッタリングターゲットの製造方法。
- [請求項6] 前記圧延法において、1回当たりの圧延での圧下率が3~12%であることを特徴とする請求項5に記載のタングステンスパッタリングターゲットの製造方法。

補正された請求の範囲
[2019年1月17日(17.01.2019) 国際事務局受理]

[請求項1] (補正後) タングステンスパッタリングターゲットであって、タングステンの純度が5N(99.999wt%)以上であり、タングステンに含有する不純物の炭素及び酸素がそれぞれ50wtppm以下であり、タングステン結晶の平均粒径が100 μ mを超え、かつ相対密度が99.5%以上であることを特徴とするタングステンスパッタリングターゲット。

[請求項2] (削除)

[請求項3] (補正後) 上記炭素及び酸素がそれぞれ10wtppm以下であることを特徴とする請求項1に記載のスパッタリングターゲット。

[請求項4] (補正後) 請求項1又は3に記載の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、

タングステン粉末をホットプレス法(HP)により成形後、熱間等方圧加圧法(HIP)により高密度化を行うタングステンスパッタリングターゲットの製造方法であって、前記熱間等方圧加圧法における温度が1800 $^{\circ}$ C以上であり、焼結時間が5.5時間以上であることを特徴とするタングステンスパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項5] タングステン粉末をホットプレス法(HP)により成形後、圧延法により高密度化を行うタングステンスパッタリングターゲットの製造方法であって、

前記圧延法における温度が1200 $^{\circ}$ C以上1700 $^{\circ}$ C以下であり、総圧下率が15%以上25%以下とすることを特徴とするタングステンスパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項6] 前記圧延法において、1回当たりの圧延での圧下率が3~12%であることを特徴とする請求項5に記載のタングステンスパッタリングターゲットの製造方法。

条約第19条(1)に基づく説明書

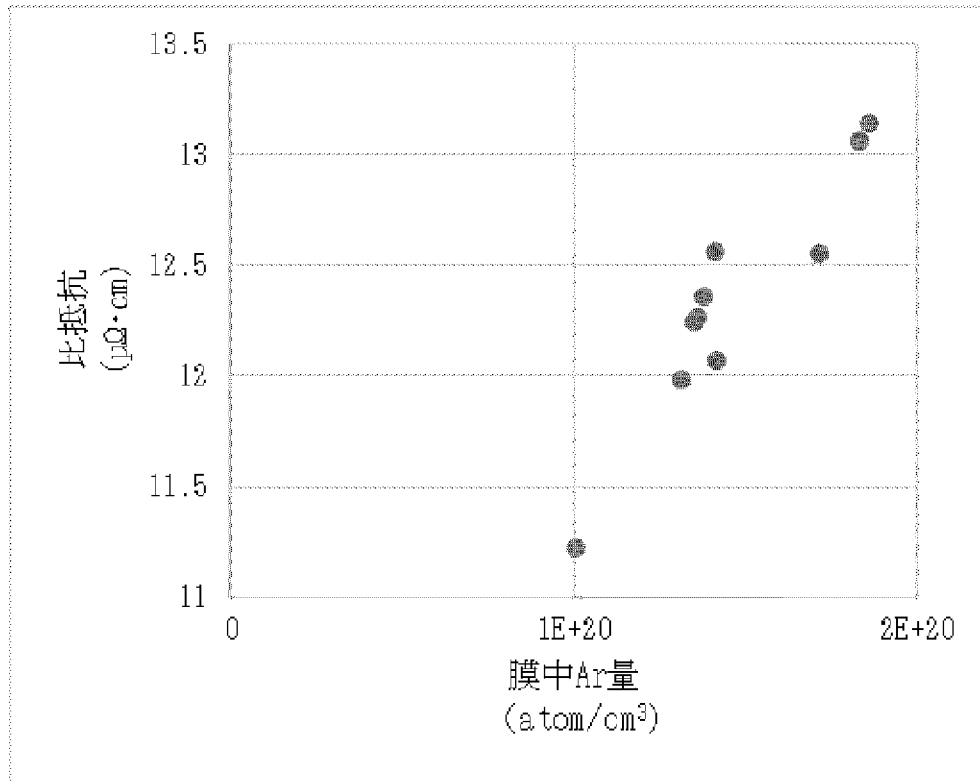
請求項1は、「相対密度が99.5%以上」という表現は、出願時の明細書の段落[0021]の記載に基づくものである。

請求項2を削除した。

請求項3については、請求項2の削除に伴い、引用する請求項を「請求項1」に修正した。

請求項4については、「請求項1又は3」を引用するように加入した。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/033273

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C23C14/34 (2006.01) i, B22F1/00 (2006.01) i, B22F3/14 (2006.01) i, B22F3/15 (2006.01) i, B22F3/18 (2006.01) i

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)

Int.Cl. C23C14/34, B22F1/00, B22F3/14, B22F3/15, B22F3/18

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

JTSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII), DWPI (Derwent Innovation)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2013/129434 A1 (JX NIPPON MINING AND METALS CORPORATION) 06 September 2013, claims, example 8, paragraphs [0011], [0024], [0025], [0029] & US 2015/0023837 A1, claims, example 8, paragraphs [0020], [0033], [0034], [0039], [0040] & KR 10-2014-0129249 A	1, 3, 4 2
X A	JP 7-76771 A (JAPAN ENERGY CORP.) 20 March 1995, claims, examples, table 1 (Family: none)	1-3 5, 6

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
06.11.2018

Date of mailing of the international search report
20.11.2018

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

International application No.

PCT/JP2018/033273

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-226964 A (NIPPON STEEL CORPORATION) 15 August 2003, claims, paragraphs [0003], [0004], examples, table 1 (Family: none)	2
Y	JP 2003-193111 A (NIPPON STEEL CORPORATION) 09 July 2003, claims, paragraph [0007], examples, table 1 (Family: none)	2
Y	JP 2003-55758 A (NIKKO MATERIALS CO., LTD.) 26 February 2003, claims, paragraph [0004], examples, tables 2, 3 & WO 2003/016585 A1 & TW 574377 B	2
A	WO 2014/148588 A1 (JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION) 25 September 2014, entire text & US 2015/0357170 A1 & EP 2907891 A1 & CN 105102670 A & KR 10-2015-0130967 A & TW 201504451 A	1-4
A	JP 2001-298036 A (TOSHIBA CORPORATION) 26 October 2001, entire text (Family: none)	1-4
A	JP 6-220625 A (TOKYO TUNGSTEN CO., LTD.) 09 August 1994, entire text (Family: none)	1-3, 5, 6
A	JP 5-222525 A (HITACHI METALS LTD.) 31 August 1993, entire text (Family: none)	1-3, 5, 6
A	JP 5-93267 A (HITACHI METALS LTD.) 16 April 1993, entire text (Family: none)	1-3, 5, 6
A	JP 3-150356 A (HITACHI METALS LTD.) 26 June 1991, entire text (Family: none)	1-3, 5, 6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C23C14/34(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F3/14(2006.01)i, B22F3/15(2006.01)i, B22F3/18(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C23C14/34, B22F1/00, B22F3/14, B22F3/15, B22F3/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2018年
 日本国実用新案登録公報 1996-2018年
 日本国登録実用新案公報 1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 JSTPlus /JST7580/JSTChina (JDreamIII), DWPI (Derwent Innovation)

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 Y	WO 2013/129434 A1 (J X 日 鉦 日 石 金 属 株 式 有 限 公 司) 2013. 09. 06, 特 許 請 求 の 範 囲, 実 施 例 8, 段 落 0011, 0024-0025, 0029 & US 2015/0023837 A1, claims, Example8, paragraphs0020, 0033-0034, 0039-0040 & KR 10-2014-0129249 A	1, 3, 4 2
X A	JP 7-76771 A (株 式 会 社 ジ ャ パ ン エ ナ ジ ー) 1995. 03. 20, 特 許 請 求 の 範 囲, 実 施 例, 表 1 (フ ァ ミ リ ー な し)	1-3 5, 6

☑ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 06. 11. 2018	国際調査報告の発送日 20. 11. 2018
----------------------------	----------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 岡田 隆介 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G	3442
--	--	----	------

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	JP 2003-226964 A (新日本製鐵株式会社) 2003. 08. 15, 特許請求の 範囲, 段落 0003-0004, 実施例, 表 1 (ファミリーなし)	2
Y	JP 2003-193111 A (新日本製鐵株式会社) 2003. 07. 09, 特許請求の 範囲, 段落 0007, 実施例, 表 1 (ファミリーなし)	2
Y	JP 2003-55758 A (株式会社日鉱マテリアルズ) 2003. 02. 26, 特許請 求の範囲, 段落 0004, 実施例, 表 2, 3 & WO 2003/016585 A1 & TW 574377 B	2
A	WO 2014/148588 A1 (J X 金属株式会社) 2014. 09. 25, 全文 & US 2015/0357170 A1 & EP 2907891 A1 & CN 105102670 A & KR 10-2015-0130967 A & TW 201504451 A	1-4
A	JP 2001-298036 A (株式会社東芝) 2001. 10. 26, 全文 (ファミリー なし)	1-4
A	JP 6-220625 A (東京タングステン株式会社) 1994. 08. 09, 全文 (フ ァミリーなし)	1-3, 5, 6
A	JP 5-222525 A (日立金属株式会社) 1993. 08. 31, 全文 (ファミリー なし)	1-3, 5, 6
A	JP 5-93267 A (日立金属株式会社) 1993. 04. 16, 全文 (ファミリー なし)	1-3, 5, 6
A	JP 3-150356 A (日立金属株式会社) 1991. 06. 26, 全文 (ファミリー なし)	1-3, 5, 6