(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
2013 年 9 月 26 日(26.09.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/141231 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) *H01L 21/28* (2006.01)
C22F 1/18 (2006.01) *H01L 21/285* (2006.01)
C23C 14/14 (2006.01) *C22F 1/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/057790

(22) 国際出願日: 2013 年 3 月 19 日(19.03.2013)

(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 2012-063157 2012 年 3 月 21 日(21.03.2012) JP

(71) 出願人: ＪＸ日鉱日石金属株式会社 (**JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008164 東京都千代田区大手町二丁目６番３号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 永津　光太郎 (**NAGATSU Kotaro**); 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場１８７番地４　ＪＸ日鉱日石金属株式会社　磯原工場内 Ibaraki (JP). 仙田　真一郎 (**SENDA Shinichiro**); 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場１８７番地４　ＪＸ日鉱日石金属株式会社　磯原工場内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 小越　勇, 外 (**OGOSHI Isamu** et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門２丁目９番１４号 発明会館５階　小越国際特許事務所 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, 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, PA, 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, 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)）

WO 2013/141231 A1

(54) **Title**: TANTALUM SPUTTERING TARGET, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND BARRIER FILM FOR SEMICONDUCTOR WIRING FORMED BY USING TARGET

(54) 発明の名称 : タンタルスパッタリングターゲット及びその製造方法並びに同ターゲットを用いて形成した半導体配線用バリア膜

(57) **Abstract**: A tantalum sputtering target characterized by having an average crystal grain size of the target of 50-200 μm inclusive and a variation of the crystal grain size in a target plane of 40-60% inclusive. The present invention addresses the problem of providing a tantalum sputtering target which is capable of improving the uniformity of membrane thickness and reducing the variation of membrane resistance (sheet resistance).

(57) 要約:　ターゲットの平均結晶粒径が５０μｍ以上２００μｍ以下であって、ターゲット面内の結晶粒径のバラツキが４０%以上６０%以下であることを特徴とするタンタルスパッタリングターゲット。膜厚の均一性（ユニフォミティ）を向上させ、膜の抵抗値（シート抵抗）のバラツキを低減できるタンタル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。

明　細　書

発明の名称 ：

タンタルスパッタリングターゲット及びその製造方法並びに同ターゲットを用いて形成した半導体配線用バリア膜

技術分野

[0001] 本発明は、ＬＳＩなどの半導体デバイスにおける銅配線のバリア膜を形成するために使用されるタンタルスパッタリングターゲットに関する。

背景技術

[0002] 多層配線構造を有する半導体デバイスでは、タンタルなどからなるバリア膜を銅配線の下に形成することによって、銅の層間絶縁膜への拡散が防止されている。このようなタンタルバリア膜は、一般に、タンタルターゲットをスパッタリングすることによって形成されている。

[0003] 近年、半導体装置の高集積度化に伴い配線の微細化が進むにつれて、狭い配線溝や細いビアホールにバリア膜の膜厚を均一に成膜することが求められており、さらに、微細化に伴うバリア膜の抵抗値（シート抵抗値）のバラツキをより小さくすることが求められている。

[0004] タンタルターゲットは、通常、タンタル原料を電子ビーム溶解・鋳造したインゴット又はビレットを、鍛造、焼鈍、圧延加工、熱処理及び仕上げ加工等することによって、製造されている。ここで、タンタルターゲット及びその製造方法に関して、次のような技術が知られている。

[0005] 例えば、特許文献１には、ターゲットの中心面に位置する結晶配向が（２２２）優先である結晶組織を備えているタンタルターゲットを製造することにより、ターゲットの結晶配向の組織を改善し、スパッタリングを実施した際の、膜の均一性（ユニフォミティ）を良好にし、スパッタ成膜の品質を向上させ、さらに製造歩留まりを著しく向上できることが記載されている。

[0006] 特許文献２には、全体の結晶配向の総和を１とした時に（１００）、（１１１）、（１１０）のいずれの配向を有する結晶も面積率が０．５を超えな

いタンタルターゲットを製造することにより、成膜速度が大きく、膜の均一性（ユニフォミティ）に優れ、またアーキングやパーティクルの発生が少ない成膜特性に優れ、さらにターゲットの利用効率も良好であることが記載されている。

[0007] 特許文献３には、金属材をクロック圧延する工程を含む製造方法を用いることにより、集合組織バンドを低減して、金属材の表面及び厚さ全体に亘って均一な細粒組織を得ることが記載されている。また、鍛造によって付与する真歪を約０．７５～約２．０とすることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開２００４－２７３５８号公報

特許文献2：国際公開第２００５／０４５０９０号

特許文献3：特表２００８－５３２７６５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 一般に、タンタルスパッタリングをスパッタして微細配線のバリア膜を形成すると、膜厚が不均一になったり、膜の抵抗値にバラツキが生じたりして、半導体装置の品質を劣化させる問題がある。

この問題を解決するために、上記に挙げた文献に記載されているように、スパッタリングターゲットを構成する結晶の配向を特定の方位に揃えたり、分散（ランダム）させたりすることにより、スパッタにより形成した膜の均一性を向上させることが考えられる。

[0010] しかし、近年の半導体装置の高集積度化に伴う超微細配線の下では、スパッタ成膜した薄膜の均一性を、より一層向上させる必要があり、また、膜の抵抗値（シート抵抗）のばらつきを厳格に制御する必要があり、結晶配向を調整するだけでは不十分であった。

そこで、本発明は上記の問題に鑑みて、スパッタリングによって形成した

薄膜の膜厚均一性をより向上させ、また、膜の抵抗値（シート抵抗）のバラツキを低減させることができるタンタル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

[0011] 上記の課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究を行った結果、鍛造時の真歪量を制御することにより、ターゲットの結晶粒径のバラツキを制御することができ、それにより、このターゲットをスパッタリングして形成した薄膜の膜厚の均一性（ユニフォミティ）をより一層向上させることができるとともに、その膜の抵抗値（シート抵抗）のバラツキを低減できることを見出した。

[0012] このような知見に基づき、本発明は、

１）ターゲットの平均結晶粒径が５０μｍ以上２００μｍ以下であって、ターゲット面内の結晶粒径のバラツキが４０％以上６０％以下であることを特徴とするタンタルスパッタリングターゲット、

２）上記１）記載のタンタルスパッタリングターゲットを用いて形成した半導体配線用バリア膜であって、ターゲットライフに対するシート抵抗Ｒｓのバラツキが５．０％以下であり、かつ、ターゲットライフに対する膜厚均一性のバラツキが５．０％以下であることを特徴とする半導体配線用バリア膜、

３）タンタル原料を電子ビーム溶解・鋳造したインゴット又はビレットを９００℃以上１４００℃以下で熱処理し、次に、鍛造を行い、その後８５０℃以上１１００℃以下で熱処理して、真歪３．０以上５．０以下とし、次に、圧下率８０％以上９０％以下で圧延を行い、その後７５０℃以上１０００℃以下で熱処理し、さらに、これをターゲット形状に仕上げ加工することを特徴とするタンタルターゲットの製造方法、を提供する。

発明の効果

[0013] このように、スパッタリングターゲットを製造する際、鍛造時の真歪の量を制御することにより、結晶粒径が極めて均一なスパッタリングターゲット

を得ることができる。

また、このように調整したスパッタリングターゲットは、スパッタリングによって形成した薄膜のターゲットライフに対する膜厚均一性を著しく向上することができ、さらに、その薄膜のターゲットライフに対する抵抗値（シート抵抗）のバラツキも低減することができるという優れた効果を有する。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の実施例、比較例において、ターゲットの結晶粒径を測定した箇所を示す模式図である。

[図2]本発明の実施例、比較例において、薄膜のシート抵抗値及び膜厚を測定した箇所を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明のタンタルスパッタリングターゲットは、次のような工程によって製造することができる。

まず、タンタル原料として純度９９．９９％以上の高純度タンタルを用意する。純度に特に制限はないが、良好なデバイス特性を得るためには高純度のものが好ましい。

次に、これを電子ビーム溶解等により溶解し、これを鋳造してインゴット又はビレットを作製する。そして、このインゴット又はビレットを、熱処理－鍛造－熱処理－圧延－熱処理－仕上げ加工等の一連の加工を行う。

[0016] 例えば、インゴット－９００℃～１４００℃の温度での熱処理－冷間鍛造（据え込み鍛造及び鍛伸）－８５０℃～１１００℃の温度での熱処理－冷間（熱間）圧延－７５０℃～１１００℃の温度での熱処理－仕上げ加工（機械加工、研磨加工等）を行うことにより、本発明のスパッタリングターゲットを得ることができる。

[0017] 上記の加工プロセスにおいて、冷間鍛造とその後の熱処理は１サイクルでもよいが、必要に応じて繰り返し行ってもよい。また、冷間（熱間）圧延と、その後の熱処理も１サイクルでもよいが、必要に応じて繰り返し行ってもよい。これによって、ターゲットの組織上の欠陥を効果的に減少させること

ができる。

[0018] 鍛造あるいは圧延によって、鋳造組織を破壊し、気孔や偏析を拡散あるいは消失させることができ、さらに、これを熱処理することにより再結晶化させ、この鍛造又は圧延と熱処理の繰り返しによって、ターゲット組織の緻密化と微細化及びターゲットの強度を高めることができる。

[0019] 本発明では、ターゲットの平均結晶粒径のバラツキを制御するために、真歪を３．０以上５．０以下となるように鍛造を行うことが望ましい。ここで、真歪は、鍛造前後のインゴット又はビレットの高さの比から算出される。例えば、鍛造前のビレットの厚さをａとし、鍛造後のビレットの厚さをｂとした場合、真歪はｌｎ（ａ／ｂ）で算出することができる（ｌｎは自然対数である）。上述したような冷間鍛造とその後の熱処理を繰り返し行う場合には、鍛造工程全体の積算値Σｌｎ（ａ／ｂ）で評価する。

[0020] また、本発明では、熱処理した鍛造品を、圧下率８０％以上９０％以下で冷間（熱間）圧延を行うことが望ましい。これにより、未再結晶組織を消失させることができ、かつ結晶粒径のバラツキを所望の範囲に調整することができる。

[0021] また、本発明では、一連の加工において、鋳造・圧延で鋳造組織を破壊するとともに再結晶化を十分に行うことが必要である。本発明において、溶解鋳造したタンタルインゴット又はビレットに鋳造後の熱処理を９００℃～１４００℃の温度で行い、圧延後の熱処理を７５０℃～１０００℃の温度で行い、組織を微細で均一化するのが望ましい。

[0022] このようにして得られたタンタルスパッタリングターゲットの組織は、平均結晶粒径が５０μｍ以上２００μｍ以下であって、ターゲット面内の結晶粒径のバラツキが４０％以上６０％以下となる。このように、本発明はターゲットの結晶粒径のバラツキが制御されたタンタルスパッタリングターゲットを得ることができる。

[0023] 本発明において、結晶粒径のバラツキは４０％以上６０％以下、より好ましくは４０％以上５０％以下とする。結晶粒径のバラツキが大きすぎると、

スパッタ成膜した薄膜の膜厚均一性や比抵抗のバラツキが悪化することとなり、一方、結晶粒径のバラツキをある程度もたせることで、ターゲット組織は混粒組織となって、安定的なスパッタ特性が得られる。

結晶粒径のバラツキは、ターゲット面内５箇所における結晶粒径を測定し、その平均値と標準偏差を算出して、バラツキ（％）＝標準偏差／平均値×１００を求めた。

なお、結晶粒径は、光学顕微鏡にて、１５００μｍ×１２００μｍの視野で撮影した結晶組織写真に対して、ａｎａｌｙＳＩＳ　ＦＩＶＥ（Ｓｏｆｔ　ｉｍａｇｉｎｇ　Ｓｙｓｙｔｅｍ）を用いて測定した。結晶粒径の算出は、ＡＳＴＭの平均結晶粒面積法に準拠し、結晶粒の面積を円換算して、その円の直径を結晶粒径とした。また、結晶粒径は、図１に示すように、ターゲット中心を１箇所、Ｒ（径）×１／２地点を２箇所、Ｒ地点（外周部）を２箇所サンプリングして、計５箇所測定を行った。

[0024] 本発明のターゲットをスパッタリングして形成した薄膜は、ターゲットライフに対するシート抵抗Ｒｓのバラツキが５．０％以下、より好ましくは４．０％以下、さらに好ましくは３．０％以下である。また、シート抵抗Ｒｓのバラツキは小さいほどよく、本発明では２．２％程度まで達成可能である。

ここで、ターゲットライフとは、ターゲットの使用開始から、スパッタリング現象によるエロージョンの進行によってターゲットの厚みが減少して、ターゲットとして使用できなくなるまでのターゲットの寿命を意味する。

これはスパッタリング時の電力と総スパッタリング時間との積算で表すことができ、例えば、１５ｋＷの電力において、１００時間使用可能なターゲットのターゲットライフは１５００ｋＷｈとなる。

本発明において、ターゲットライフに対するシート抵抗Ｒｓのバラツキは、３００ｋＷｈ毎に１枚のウエハに対してスパッタリングを行い、各ウエハ面内４９箇所におけるシート抵抗Ｒｓの平均値を求め、これを用いて、ウエハ間の平均値と標準偏差を算出することにより、ターゲットライフに対する

バラツキ（％）＝ウエハ間の標準偏差／ウエハ間の平均値×１００を求めた。

なお、シート抵抗は、ウエハ中心を１箇所、Ｒ（径）×１／３地点を８箇所（４５°間隔）、Ｒ（径）×２／３地点を１６箇所（２２．５°間隔）、Ｒ地点（外周部）を２４箇所（１５°間隔）サンプリングして、計４９箇所測定を行った。

[0025] また、本発明のターゲットをスパッタリングして形成した薄膜は、ターゲットライフに対する膜厚均一性のバラツキが５．０％以下、より好ましくは４．０％以下、さらに好ましくは３．０％以下である。また、膜厚均一性のバラツキは小さいほどよく、本発明では１．２％程度まで達成可能である。

本発明において、ターゲットライフに対する膜厚均一性のバラツキは、３００ｋＷｈ毎に１枚のウエハに対してスパッタリングを行い、各ウエハ面内４９箇所における膜厚の平均値を求め、これを用いて、ウエハ間の平均値と標準偏差を算出することにより、ターゲットライフに対する膜厚均一性のバラツキ（％）＝ウエハ間の標準偏差／ウエハ間の平均値×１００を求めた。

なお、膜厚は、ウエハ中心を１箇所、Ｒ（径）×１／３地点を８箇所（４５°間隔）、Ｒ（径）×２／３地点を１６箇所（２２．５°間隔）、Ｒ地点（外周部）を２４箇所（１５°間隔）サンプリングして、計４９箇所測定を行った。

実施例

[0026] 以下、実施例および比較例に基づいて説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この例によって何ら制限されるものではない。すなわち、本発明は特許請求の範囲によってのみ制限されるものであり、本発明に含まれる実施例以外の種々の変形を包含するものである。

[0027]（実施例１）

純度９９．９９７％のタンタル原料を電子ビーム溶解し、これを鋳造して厚さ５４ｍｍ、直径１９５ｍｍφのビレットとした。その後、１２００℃で熱処理した。次に、このビレットを室温で鍛伸した後、９００℃の温度で熱

処理した。次に、これを室温で鍛伸及び据え込み鍛造し、再び９００℃の温度で熱処理を実施した。次に、再びこれを室温で鍛伸及び据え込み鍛造し、９００℃の温度で熱処理を実施した。このように鍛造と熱処理を繰り返し行った結果、鍛造工程全体の真歪の積算値は４．１であった。次いで圧下率８８％で冷間圧延し、次に８００℃で熱処理を行い、その後仕上げ加工を行って厚さ１０ｍｍ、直径４５０ｍｍφのターゲットとした。

以上の工程により得られたターゲットを電子顕微鏡で解析したところ、平均結晶粒径が６８．１μｍであり、そのバラツキは４７．９％であった。また、このターゲットをスパッタリングして、シリコンウエハ（１２インチ）にタンタル薄膜を形成し、シート抵抗を測定した。その結果、表１に示すように、シート抵抗Ｒｓのバラツキが２．３％、膜厚均一性のバラツキが２．０％といずれも小さく、均一性に優れた非常に良好な薄膜が得られた。

[0028]（実施例２）

純度９９．９９７％のタンタル原料を電子ビーム溶解し、これを鋳造して厚さ５４ｍｍ、直径１９５ｍｍφのビレットとした。その後、１１００℃で熱処理した。次に、このビレットを室温で鍛伸した後、９００℃の温度で熱処理した。次に、これを室温で鍛伸及び据え込み鍛造し、再び９００℃の温度で熱処理を実施した。次に、再度これを室温で鍛伸及び据え込み鍛造し、９００℃の温度で熱処理を実施した。このように鍛造と熱処理を繰り返し行った結果、鍛造工程全体の真歪の積算値は４．１であった。次いで圧下率８８％で冷間圧延し、次に８００℃で熱処理を行い、その後仕上げ加工を行って厚さ１０ｍｍ、直径４５０ｍｍφのターゲットとした。

以上の工程により得られたターゲットを電子顕微鏡で解析したところ、平均結晶粒径が６９．７μｍであり、そのバラツキは４７．３％であった。また、このターゲットをスパッタリングして、シリコンウエハ（１２インチ）にタンタル薄膜を形成し、シート抵抗を測定した。その結果、表１に示すように、シート抵抗Ｒｓのバラツキが４．５％、膜厚均一性のバラツキが１．２％といずれも小さく、均一性に優れた非常に良好な薄膜が得られた。

[0029]（実施例３）

純度９９．９９７％のタンタル原料を電子ビーム溶解し、これを鋳造して厚さ５４ｍｍ、直径１９５ｍｍφのビレットとした。その後、１２００℃で熱処理した。次に、このビレットを室温で鍛伸した後、９００℃の温度で熱処理した。次に、これを室温で鍛伸及び据え込み鍛造し、再び９００℃の温度で熱処理を実施した。次に、再度これを室温で鍛伸及び据え込み鍛造し、９００℃の温度で熱処理を実施した。このように鍛造と熱処理を繰り返し行った結果、鍛造工程全体の真歪の積算値は４．０であった。次いで圧下率８７％で冷間圧延し、次に８５０℃で熱処理を行い、その後仕上げ加工を行って厚さ１０ｍｍ、直径４５０ｍｍφのターゲットとした。

以上の工程により得られたターゲットを電子顕微鏡で解析したところ、平均結晶粒径が７１．０μｍであり、そのバラツキは５０．１％であった。また、このターゲットをスパッタリングして、シリコンウエハ（１２インチ）にタンタル薄膜を形成し、シート抵抗を測定した。その結果、表１に示すように、シート抵抗Ｒｓのバラツキが３．７％、膜厚均一性のバラツキが１．２％といずれも小さく、均一性に優れた非常に良好な薄膜が得られた。

[0030]（実施例４）

純度９９．９９７％のタンタル原料を電子ビーム溶解し、これを鋳造して厚さ５４ｍｍ、直径１９５ｍｍφのビレットとした。その後、１０００℃で熱処理した。次に、このビレットを室温で鍛伸した後、９００℃の温度で熱処理した。次に、これを室温で鍛伸及び据え込み鍛造し、再び９００℃の温度で熱処理を実施した。次に、再度これを室温で鍛伸及び据え込み鍛造し、９００℃の温度で熱処理を実施した。このように鍛造と熱処理を繰り返し行った結果、鍛造工程全体の真歪の積算値は４．２であった。次いで圧下率８８％で冷間圧延し、次に８００℃で熱処理を行い、その後仕上げ加工を行って厚さ１０ｍｍ、直径４５０ｍｍφのターゲットとした。

以上の工程により得られたターゲットを電子顕微鏡で解析したところ、平均結晶粒径が６７．９μｍであり、そのバラツキは４８．２％であった。ま

た、このターゲットをスパッタリングして、シリコンウエハ（１２インチ）にタンタル薄膜を形成し、シート抵抗を測定した。その結果、表１に示すように、シート抵抗Ｒｓのバラツキが２．３％、膜厚均一性のバラツキが２．１％といずれも小さく、均一性に優れた非常に良好な薄膜が得られた。

[0031]（実施例５）

純度９９．９９７％のタンタル原料を電子ビーム溶解し、これを鋳造して厚さ５４ｍｍ、直径１９５ｍｍφのビレットとした。その後、１３００℃で熱処理した。次に、このビレットを室温で鍛伸した後、９００℃の温度で熱処理した。次に、これを室温で鍛伸及び据え込み鍛造し、再び９００℃の温度で熱処理を実施した。次に、再度これを室温で鍛伸及び据え込み鍛造し、９００℃の温度で熱処理を実施した。このように鍛造と熱処理を繰り返し行った結果、鍛造工程全体の真歪の積算値は４．２であった。次いで圧下率８８％で冷間圧延し、次に８００℃で熱処理を行い、その後仕上げ加工を行って厚さ１０ｍｍ、直径４５０ｍｍφのターゲットとした。

以上の工程により得られたターゲットを電子顕微鏡で解析したところ、平均結晶粒径が７０．３μｍであり、そのバラツキは４８．２％であった。また、このターゲットをスパッタリングして、シリコンウエハ（１２インチ）にタンタル薄膜を形成し、シート抵抗を測定した。その結果、表１に示すように、シート抵抗Ｒｓのバラツキが２．２％、膜厚均一性のバラツキが３．９％といずれも小さく、均一性に優れた非常に良好な薄膜が得られた。

[0032]（実施例６）

純度９９．９９７％のタンタル原料を電子ビーム溶解し、これを鋳造して厚さ５４ｍｍ、直径１９５ｍｍφのビレットとした。その後、１３５０℃で熱処理した。次に、このビレットを室温で鍛伸した後、８５０℃の温度で熱処理した。次に、これを室温で鍛伸及び据え込み鍛造し、再び８５０℃の温度で熱処理を実施した。次に、再度これを室温で鍛伸及び据え込み鍛造し、８５０℃の温度で熱処理を実施した。このように鍛造と熱処理を繰り返し行った結果、鍛造工程全体の真歪の積算値は４．４であった。次いで圧下率８

９％で冷間圧延し、次に７５０℃で熱処理を行い、その後仕上げ加工を行って厚さ１０ｍｍ、直径４５０ｍｍφのターゲットとした。

以上の工程により得られたターゲットを電子顕微鏡で解析したところ、平均結晶粒径が３４．４μｍであり、そのバラツキは５３．６％であった。また、このターゲットをスパッタリングして、シリコンウエハ（１２インチ）にタンタル薄膜を形成し、シート抵抗を測定した。その結果、表１に示すように、シート抵抗Ｒｓのバラツキが３．５％、膜厚均一性のバラツキが４．７％といずれも小さく、均一性に優れた非常に良好な薄膜が得られた。

[0033]（実施例７）

純度９９．９９７％のタンタル原料を電子ビーム溶解し、これを鋳造して厚さ５４ｍｍ、直径１９５ｍｍφのビレットとした。その後、１２００℃で熱処理した。次に、このビレットを室温で鍛伸した後、１２５０℃の温度で熱処理した。次に、これを室温で鍛伸及び据え込み鍛造し、再び１１００℃の温度で熱処理を実施した。次に、再度これを室温で鍛伸及び据え込み鍛造し、１１００℃の温度で熱処理を実施した。このように鍛造と熱処理を繰り返し行った結果、鍛造工程全体の真歪の積算値は３．８であった。

次いで圧下率８５％で冷間圧延し、次に１０００℃で熱処理を行い、その後仕上げ加工を行って厚さ１０ｍｍ、直径４５０ｍｍφのターゲットとした。

以上の工程により得られたターゲットを電子顕微鏡で解析したところ、平均結晶粒径が１５４．３μｍであり、そのバラツキは４３．４％であった。また、このターゲットをスパッタリングして、シリコンウエハ（１２インチ）にタンタル薄膜を形成し、シート抵抗を測定した。その結果、表１に示すように、シート抵抗Ｒｓのバラツキが３．０％、膜厚均一性のバラツキが２．６％といずれも小さく、均一性に優れた非常に良好な薄膜が得られた。

[0034]（実施例８）

純度９９．９９７％のタンタル原料を電子ビーム溶解し、これを鋳造して厚さ５４ｍｍ、直径１９５ｍｍφのビレットとした。その後、１２００℃で熱処理した。次に、このビレットを室温で鍛伸した後、１０００℃の温度で

熱処理した。次に、これを室温で鍛伸及び据え込み鍛造し、再び１０００℃の温度で熱処理を実施した。次に、再度これを室温で鍛伸及び据え込み鍛造し、１０００℃の温度で熱処理を実施した。次に、再度これを室温で鍛伸及び据え込み鍛造し、１０００℃の温度で熱処理を実施した。このように鍛造と熱処理を繰り返し行った結果、鍛造工程全体の真歪の積算値は３．６であった。次いで、圧下率８２％で冷間圧延し、次に９００℃で熱処理を行い、その後仕上げ加工を行って厚さ１０ｍｍ、直径４５０ｍｍφのターゲットとした。

以上の工程により得られたターゲットを電子顕微鏡で解析したところ、平均結晶粒径が１０２．１μｍであり、そのバラツキは４６．３％であった。また、このターゲットをスパッタリングして、シリコンウエハ（１２インチ）にタンタル薄膜を形成し、シート抵抗を測定した。その結果、表１に示すように、シート抵抗Ｒｓのバラツキが３．１％、膜厚均一性のバラツキが３．８％といずれも小さく、均一性に優れた非常に良好な薄膜が得られた。

[0035] （比較例１）

純度９９．９９７％のタンタル原料を電子ビーム溶解し、これを鋳造して厚さ５４ｍｍ、直径１９５ｍｍφのビレットとした。その後、１２００℃で熱処理した。次に、このビレットを室温で鍛伸した後、１１００℃の温度で熱処理した。次に、これを室温で鍛伸及び据え込み鍛造し、再び１１００℃の温度で熱処理を実施した。次に、再度これを室温で鍛伸及び据え込み鍛造し、１１００℃の温度で熱処理を実施した。このように鍛造と熱処理を繰り返し行った結果、鍛造工程全体の真歪の積算値は２．２であった。次いで、圧下率８２％で冷間圧延し、次に１０００℃で熱処理を行い、その後仕上げ加工を行って厚さ１０ｍｍ、直径４５０ｍｍφのターゲットとした。

以上の工程により得られたターゲットを電子顕微鏡で解析したところ、平均結晶粒径が１３７．９μｍであり、そのバラツキは３６．７％であった。また、このターゲットをスパッタリングして、シリコンウエハ（１２インチ）にタンタル薄膜を形成し、シート抵抗を測定した。その結果、表１に示す

ように、シート抵抗Ｒｓのバラツキが３．２％と小さいが、膜厚均一性のバラツキが６．９％と大きく、均一性に劣る薄膜が得られた。

[0036]（比較例２）

純度９９．９９７％のタンタル原料を電子ビーム溶解し、これを鋳造して厚さ５４ｍｍ、直径１９５ｍｍφのビレットとした。その後、１１００℃で熱処理した。次に、このビレットを室温で鍛伸した後、１１００℃の温度で熱処理した。次に、これを室温で鍛伸及び据え込み鍛造し、再び１１００℃の温度で熱処理を実施した。次に、再度これを室温で鍛伸及び据え込み鍛造し、１１００℃の温度で熱処理を実施した。このように鍛造と熱処理を繰り返し行った結果、鍛造工程全体の真歪の積算値は２．４であった。次いで、圧下率８２％で冷間圧延し、次に１０００℃で熱処理を行い、その後仕上げ加工を行って厚さ１０ｍｍ、直径４５０ｍｍφのターゲットとした。

以上の工程により得られたターゲットを電子顕微鏡で解析したところ、平均結晶粒径が１３７．０μｍであり、そのバラツキは３６．１％であった。また、このターゲットをスパッタリングして、シリコンウエハ（１２インチ）にタンタル薄膜を形成し、シート抵抗を測定した。その結果、表１に示すように、シート抵抗Ｒｓのバラツキが６．３％、膜厚均一性のバラツキが５．３％といずれも大きく、均一性に非常に劣る薄膜が得られた。

[0037]（比較例３）

純度９９．９９７％のタンタル原料を電子ビーム溶解し、これを鋳造して厚さ５４ｍｍ、直径１９５ｍｍφのビレットとした。その後、１３５０℃で熱処理した。次に、このビレットを室温で鍛伸した後、１１００℃の温度で熱処理した。次に、これを室温で鍛伸及び据え込み鍛造し、再び１１００℃の温度で熱処理を実施した。次に、再度これを室温で鍛伸及び据え込み鍛造し、１１００℃の温度で熱処理を実施した。このように鍛造と熱処理を繰り返し行った結果、鍛造工程全体の真歪の積算値は２．２であった。

次いで圧下率８２％で冷間圧延し、次に１０００℃で熱処理を行い、その後仕上げ加工を行って厚さ１０ｍｍ、直径４５０ｍｍφのターゲットとした。

以上の工程により得られたターゲットを電子顕微鏡で解析したところ、平均結晶粒径が１３５．９μｍであり、そのバラツキは３７．３％であった。また、このターゲットをスパッタリングして、シリコンウエハ（１２インチ）にタンタル薄膜を形成し、シート抵抗を測定した。その結果、表１に示すように、シート抵抗Ｒｓのバラツキが４．６％と小さいが、膜厚均一性のバラツキが６．３％と大きく、均一性に劣る薄膜が得られた。

[0038]（比較例４）

純度９９．９９７％のタンタル原料を電子ビーム溶解し、これを鋳造して厚さ５４ｍｍ、直径１９５ｍｍφのビレットとした。その後、１３００℃で熱処理した。次に、このビレットを室温で鍛伸した後、９００℃の温度で熱処理した。次に、これを室温で鍛伸及び据え込み鍛造し、再び９００℃の温度で熱処理を実施した。次に、再度これを室温で鍛伸及び据え込み鍛造し、９００℃の温度で熱処理を実施した。このように鍛造と熱処理を繰り返し行った結果、鍛造工程全体の真歪の積算値は５．２であった。次いで圧下率９１％で冷間圧延し、次に８００℃で熱処理を行い、その後仕上げ加工を行って厚さ１０ｍｍ、直径４５０ｍｍφのターゲットとした。

以上の工程により得られたターゲットを電子顕微鏡で解析したところ、平均結晶粒径が５０．０μｍであり、そのバラツキは２３．６％であった。また、このターゲットをスパッタリングして、シリコンウエハ（１２インチ）にタンタル薄膜を形成し、シート抵抗を測定した。その結果、表１に示すように、膜厚均一性のバラツキが３．５％と小さいが、シート抵抗Ｒｓのバラツキが６．５％と大きく、均一性に劣る薄膜が得られた。

[0039]（比較例５）

純度９９．９９７％のタンタル原料を電子ビーム溶解し、これを鋳造して厚さ５４ｍｍ、直径１９５ｍｍφのビレットとした。その後、１１００℃で熱処理した。次に、このビレットを室温で鍛伸した後、９００℃の温度で熱処理した。次に、これを室温で鍛伸及び据え込み鍛造し、再び９００℃の温度で熱処理を実施した。次に、再度これを室温で鍛伸及び据え込み鍛造し、

９００℃の温度で熱処理を実施した。このように鍛造と熱処理を繰り返し行った結果、鍛造工程全体の真歪の積算値は５．３であった。次いで圧下率９１％で冷間圧延し、次に８００℃で熱処理を行い、その後仕上げ加工を行って厚さ１０ｍｍ、直径４５０ｍｍφのターゲットとした。

以上の工程により得られたターゲットを電子顕微鏡で解析したところ、平均結晶粒径が６７．１μｍであり、そのバラツキは２２．２％であった。また、このターゲットをスパッタリングして、シリコンウエハ（１２インチ）にタンタル薄膜を形成し、シート抵抗を測定した。その結果、表１に示すように、シート抵抗Ｒｓのバラツキが３．７％と小さいが、膜厚均一性のバラツキが６．３％と大きく、均一性に劣る薄膜が得られた。

[0040]（比較例６）

純度９９．９９７％のタンタル原料を電子ビーム溶解し、これを鋳造して厚さ５４ｍｍ、直径１９５ｍｍφのビレットとした。その後、１３００℃で熱処理した。次に、このビレットを室温で鍛伸した後、１０００℃の温度で熱処理した。次に、これを室温で鍛伸及び据え込み鍛造し、再び１０００℃の温度で熱処理を実施した。次に、再度これを室温で鍛伸及び据え込み鍛造し、１０００℃の温度で熱処理を実施した。このように鍛造と熱処理を繰り返し行った結果、鍛造工程全体の真歪の積算値は５．５であった。次いで圧下率９５％で冷間圧延し、次に９００℃で熱処理を行い、その後仕上げ加工を行って厚さ１０ｍｍ、直径４５０ｍｍφのターゲットとした。

以上の工程により得られたターゲットを電子顕微鏡で解析したところ、平均結晶粒径が９９．８μｍであり、そのバラツキは３５．８％であった。また、このターゲットをスパッタリングして、シリコンウエハ（１２インチ）にタンタル薄膜を形成し、シート抵抗を測定した。その結果、表１に示すように、シート抵抗Ｒｓのバラツキが２．９％と小さいが、膜厚均一性のバラツキが５．６％と大きく、均一性に劣る薄膜が得られた。

[0041]（比較例７）

純度９９．９９７％のタンタル原料を電子ビーム溶解し、これを鋳造して

厚さ５４ｍｍ、直径１９５ｍｍφのビレットとした。その後、１１００℃で熱処理した。次に、このビレットを室温で鍛伸した後、８５０℃の温度で熱処理した。次に、これを室温で鍛伸及び据え込み鍛造し、再び８５０℃の温度で熱処理を実施した。次に、再度これを室温で鍛伸及び据え込み鍛造し、８５０℃の温度で熱処理を実施した。このように鍛造と熱処理を繰り返し行った結果、鍛造工程全体の真歪の積算値は５．４であった。次いで圧下率９５％で冷間圧延し、次に７７５℃で熱処理を行い、その後仕上げ加工を行って厚さ１０ｍｍ、直径４５０ｍｍφのターゲットとした。

以上の工程により得られたターゲットを電子顕微鏡で解析したところ、平均結晶粒径が３９．０μｍであり、そのバラツキは６６．２％であった。また、このターゲットをスパッタリングして、シリコンウエハ（１２インチ）にタンタル薄膜を形成し、シート抵抗を測定した。その結果、表１に示すように、シート抵抗Ｒｓのバラツキが２．８％と小さいが、膜厚均一性のバラツキが１７．３％と大きく、均一性に劣る薄膜が得られた。

[0042]（比較例８）

純度９９．９９７％のタンタル原料を電子ビーム溶解し、これを鋳造して厚さ５４ｍｍ、直径１９５ｍｍφのビレットとした。その後、１２００℃で熱処理した。次に、このビレットを室温で鍛伸した後、１２００℃の温度で熱処理した。次に、これを室温で鍛伸及び据え込み鍛造し、再び１２００℃の温度で熱処理を実施した。次に、再度これを室温で鍛伸及び据え込み鍛造し、１２００℃の温度で熱処理を実施した。このように鍛造と熱処理を繰り返し行った結果、鍛造工程全体の真歪の積算値は２．０であった。

次いで、圧下率８０％で冷間圧延し、次に１１００℃で熱処理を行い、その後仕上げ加工を行って厚さ１０ｍｍ、直径４５０ｍｍφのターゲットとした。

以上の工程により得られたターゲットを電子顕微鏡で解析したところ、平均結晶粒径が２１４．３μｍであり、そのバラツキは６７．２％であった。また、このターゲットをスパッタリングして、シリコンウエハ（１２インチ

）にタンタル薄膜を形成し、シート抵抗を測定した。その結果、表１に示すように、シート抵抗Ｒｓのバラツキが６．６％、膜厚均一性のバラツキが１６．２％といずれも大きく、均一性に優れた非常に良好な薄膜が得られた。

[0043]

［表1］

	第1焼成温度	第1焼成雰囲気	第2焼成温度	第2焼成雰囲気	比率	比誘電率	シート表面のAl濃度			シート抵抗Rsバラツキ	膜厚バラツキ	判定
	(℃)		(℃)		(%)	(℃)	平均(μm)	最小(μm)	最大(μm)	バラツキ		
実施例1	1200		800		58	800	66.1	30.1	194.0	47.6%	2.5%	◎
実施例2	1100		800		58	800	88.7	30.1	204.1	47.3%	2.9%	
実施例3	1200		900		57	650	71.0	30.2	224.5	50.1%	1.2%	○
実施例4	1000		900		57	650	71.0	30.2	224.5	50.1%	3.3%	
実施例5	1200		800		58	800	67.8	30.1	189.7	48.4%	1.2%	◎
実施例6	1200		900		58	800	70.3	30.1	199.2	49.2%	2.1%	
実施例7	1350		850		59	750	32.5	2.1	68.0	53.6%	2.2%	○
実施例8	1300		1100		85	1000	154.2	30.2	282.9	43.8%	3.5%	
実施例9	1200		1000		83	850	102.1	40.8	185.4	46.3%	3.0%	◎
実施例10	1200		1100		82	1000	137.9	69.2	240.9	35.7%	3.1%	
比較例1	1100		1100		82	1000	131.0	59.8	233.7	36.1%	6.3%	○
比較例2	1350		1100		82	1000	126.9	62.3	230.8	37.3%	4.6%	
比較例3	1200		920		81	850	90.0	32.4	88.1	23.6%	6.3%	×
比較例4	1100		900		91	850	67.1	40.1	80.8	22.2%	3.7%	
比較例5	1300		1000		96	900	89.8	30.3	159.5	35.8%	2.0%	×
比較例6	1100		850		85	775	39.0	1.3	78.1	66.2%	2.8%	×
比較例7	1300		1200		80	1100	214.3	72.6	393.2	67.2%	6.6%	×
比較例8	1200		1100		82	1000	137.9	69.2	240.9	35.7%	6.9%	×

判定：◎はシート抵抗Rsバラツキが3%以下、且つ膜厚バラツキが3%以内の場合
○はシート抵抗Rsバラツキが3%超5%以下、あるいは膜厚バラツキが3%超5%以内の場合
×はシート抵抗Rsバラツキ、膜厚バラツキのいずれかが5%超の場合

[0044] このように、実施例１～８のいずれにおいてもタンタルターゲットの平均結晶粒径のバラツキは４０％以上６０％以下であることが確認された。こうした組織構造が、膜厚や比抵抗を均一にするために非常に重要な役割を有することが分かった。

また、実施例１～８では、鍛造と熱処理の一連の工程を３～４回繰り返し行ったが、１回又は前記以外の繰り返し回数であっても真歪が３．０以上５．０以下であるときは、良好な結果が得られた。

産業上の利用可能性

[0045] 本発明は、タンタルスパッタリングターゲットの平均結晶粒径のバラツキを制御することにより、そのターゲットを用いて形成した薄膜の膜厚や比抵抗に均一性を向上することができる。したがって、本発明のターゲットを使用すれば、微細な配線を安定的に作製することが可能となる。半導体装置における配線層用バリア膜を成膜するのに使用されるタンタルスパッタリングターゲットとして有用である。

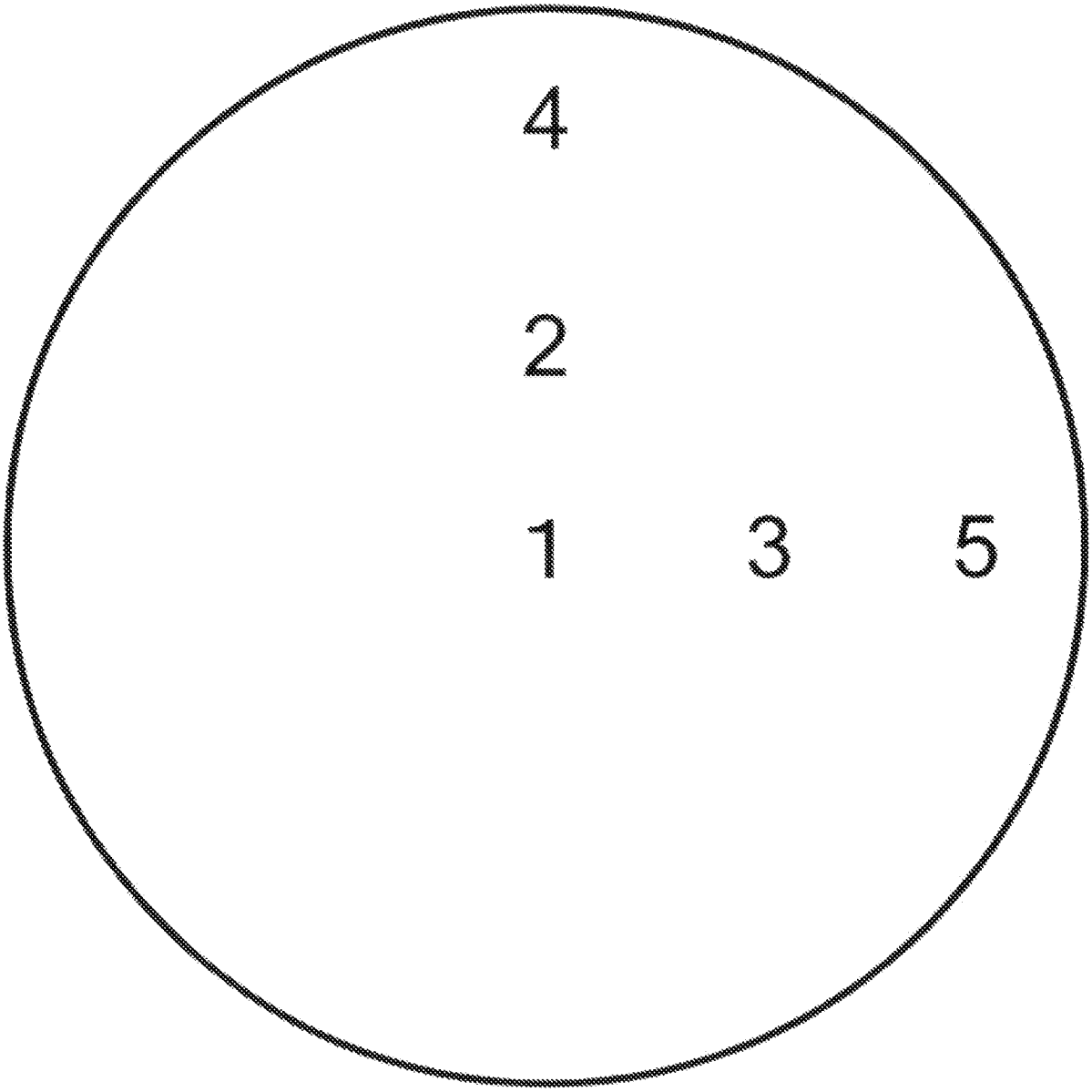
請求の範囲

［請求項1］ ターゲットの平均結晶粒径が５０μｍ以上２００μｍ以下であって、ターゲット面内の結晶粒径のバラツキが４０％以上６０％以下であることを特徴とするタンタルスパッタリングターゲット。

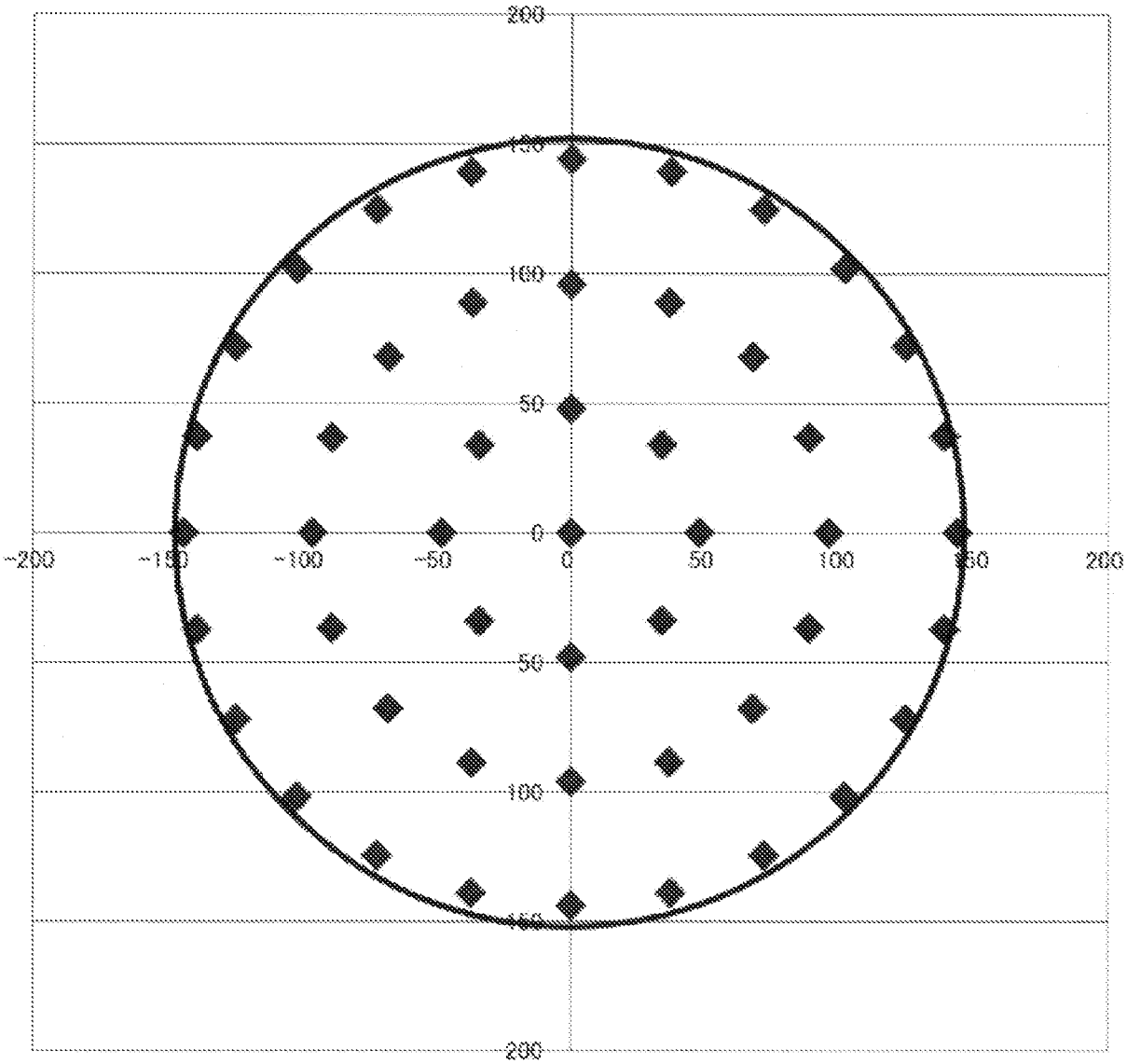
［請求項2］ 請求項１記載のタンタルスパッタリングターゲットを用いて形成した半導体配線用バリア膜であって、ターゲットライフに対するシート抵抗Ｒｓのバラツキが５．０％以下であり、かつ、ターゲットライフに対する膜厚均一性のバラツキが５．０％以下であることを特徴とする半導体配線用バリア膜。

［請求項3］ タンタル原料を電子ビーム溶解・鋳造したインゴット又はビレットを９００℃以上１４００℃以下で熱処理し、次に、鍛造を行い、その後８５０℃以上１１００℃以下で熱処理して、真歪３．０以上５．０以下とし、次に、圧下率８０％以上９０％以下で圧延を行い、その後７５０℃以上１０００℃以下で熱処理し、さらに、これをターゲット形状に仕上げ加工することを特徴とするタンタルターゲットの製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/057790

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C14/34(2006.01)i, *C22F1/18*(2006.01)i, *C23C14/14*(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)
C23C14/00-14/58

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/018971 A1 (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 17 February 2011 (17.02.2011), paragraphs [0040] to [0042]; table 1 & JP 2011-137239 A & JP 2011-137240 A & JP 4913261 B & US 2012/0031756 A1 & EP 2465968 A1 & SG 174153 A & CN 102575336 A & TW 201107514 A & IL 214915 D & KR 10-2012-0027113 A & SG 184778 A & SG 184780 A	1-3
A	JP 6-264232 A (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 20 September 1994 (20.09.1994), paragraphs [0022], [0023] (Family: none)	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
"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	Date of mailing of the international search report
08 April, 2013 (08.04.13)	16 April, 2013 (16.04.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/057790

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/018970 A1 (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 17 February 2011 (17.02.2011), paragraphs [0040] to [0042]; table 1 & JP 2011-144454 A & JP 2011-168890 A & US 2012/0037501 A1 & EP 2465967 A1 & SG 174152 A & CN 102471874 A & TW 201105811 A & IL 214914 D & KR 10-2012-0027000 A & SG 185976 A & SG 185978 A	1-3

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５７７９０

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, C22F1/18(2006.01)i, C23C14/14(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C23C14/00-14/58

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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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）

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	WO 2011/018971 A1 (ＪＸ日鉱日石金属株式会社) 2011.02.17, [0040]－[0042], 表１ & JP 2011-137239 A & JP 2011-137240 A & JP 4913261 B & US 2012/0031756 A1 & EP 2465968 A1 & SG 174153 A & CN 102575336 A & TW 201107514 A & IL 214915 D & KR 10-2012-0027113 A & SG 184778 A & SG 184780 A	1-3
A	JP 6-264232 A (日鉱金属株式会社) 1994.09.20, 【００２２】, 【００２３】 (ファミリーなし)	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。

＊　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 ０８．０４．２０１３	国際調査報告の発送日 １６．０４．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｇ　４１４０ 櫻木　伸一郎 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

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
A	WO 2011/018970 A1 (ＪＸ日鉱日石金属株式会社) 2011.02.17, [0040]－[0042], 表１ & JP 2011-144454 A & JP 2011-168890 A & US 2012/0037501 A1 & EP 2465967 A1 & SG 174152 A & CN 102471874 A & TW 201105811 A & IL 214914 D & KR 10-2012-0027000 A & SG 185976 A & SG 185978 A	1-3