

(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5月14日(14.05.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/095595 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) C22C 27/04 (2006.01)

市テクノパーク 1 2 - 6 三菱マテリアル
株式会社 三田工場内 Hyogo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/039462

(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).

(22) 国際出願日: 2019年10月7日(07.10.2019)

(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 2018-208952 2018年11月6日(06.11.2018) 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,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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).

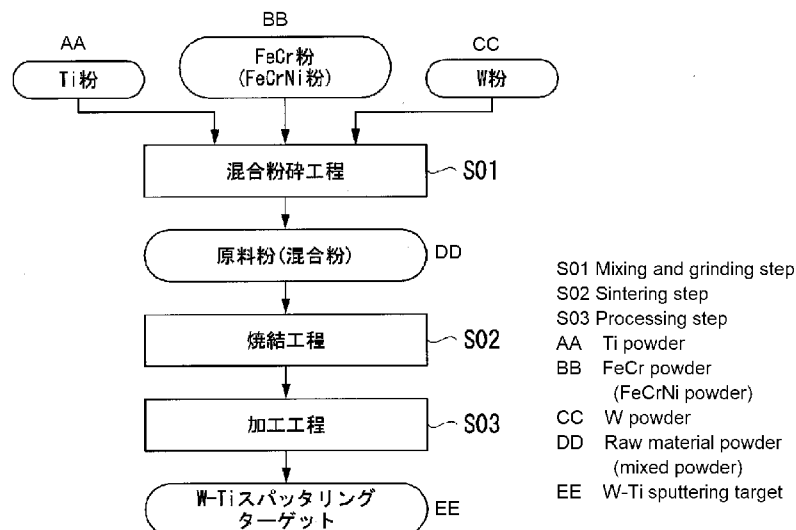
(72) 発明者: 木内 香歩(KIUCHI Kaho); 〒6691339
兵庫県三田市テクノパーク 1 2 - 6 三菱マ
テリアル株式会社 三田工場内 Hyogo (JP). 齋
藤 淳(SAITO Atsushi); 〒6691339 兵庫県三田

(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,

(54) Title: W-Ti SPUTTERING TARGET

(54) 発明の名称: W-Ti スパッタリングターゲット

[図1]



(57) Abstract: The W-Ti sputtering target according to the present invention is characterized by containing Ti within a range of 5-20 mass%, Fe within a range of 25-100 mass ppm, and Cr within a range of 5-35 mass ppm, the balance having a composition composed of W and unavoidable impurities.

(57) 要約: 本発明に係るW-Ti スパッタリングターゲットは、Tiを5質量%以上20質量%以下の範囲内、Feを25質量ppm以上100質量ppm以下の範囲内、Crを5質量ppm以上35質量ppm以下の範囲内で含有し、残部がW及び不可避不純物からなる組成を有することを特徴とする。

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)）

明 細 書

発明の名称：W-Tiスパッタリングターゲット

技術分野

[0001] 本発明は、W-Ti膜を成膜するためのW-Tiスパッタリングターゲットに関するものである。

本願は、2018年11月6日に日本に出願された特願2018-208952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] 従来、半導体チップを基板に実装する際には、例えばAl電極やCu電極の上にAuバンプやはんだバンプ等を形成している。

例えばAl電極とAuバンプとが直接接触させられた場合には、AlとAuとが相互に拡散してAlとAuの金属間化合物が形成されてしまい、電気抵抗が上昇したり密着性が低下したりするおそれがあった。また、例えばCu電極とはんだバンプとが直接接触させられた場合には、Cuとはんだ中のSnとが相互に拡散してCuとSnの金属間化合物が形成されてしまい、電気抵抗が上昇したり密着性が低下したりするおそれがあった。

[0003] そこで、例えば特許文献1、2に開示されたW-Tiスパッタリングターゲットを用いて、下地電極とバンプとの間に相互の元素の拡散を防止する拡散防止層として、W-Ti膜を形成している。

特許文献1、2に記載されたW-Tiスパッタリングターゲットは、それぞれ粉末焼結法によって製造されている。

[0004] 下地電極及びバンプの間に拡散防止層としてW-Ti膜を成膜する際には、下地電極の全面にW-Ti膜を成膜した上でバンプを形成し、バンプが形成されていない領域のW-Ti膜をエッチングで除去していた。しかし、このW-Ti膜は、エッチングレートが非常に遅いため、生産効率が悪いといった問題があった。

[0005] そこで、特許文献3においては、Feを微量添加したW-Tiスパッタリ

ングターゲットを用いることにより、成膜されたW-Ti膜にFeを含有させ、エッチングレートを改善可能であることが開示されている。

また、特許文献4においては、ターゲット面内におけるFe濃度のばらつきを規定することにより、エッチングレートが均一なW-Ti膜を成膜可能であることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第2606946号公報

特許文献2：特開平05-295531号公報

特許文献3：特許第4747368号公報

特許文献4：特許第5999161号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献3、4に開示されているように、Feを微量添加したW-Tiスパッタリングターゲットを用いることにより、成膜されたW-Ti膜のエッチングレートが改善されることになる。

しかしながら、例えば特許文献2に記載されているように、W-Tiスパッタリングターゲット中にFe等の不純物が混入すると、スパッタ成膜時に異常放電が発生しやすくなり、長時間安定してスパッタ成膜を行うことができなくなるおそれがあった。

[0008] 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、Feの添加によって高いエッチングレートのW-Ti膜を成膜することができるとともに、スパッタ時における異常放電の発生を十分に抑制することができるW-Ti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

[0009] 上記の課題を解決するために、本発明者らが鋭意検討した結果、W-Tiスパッタリングターゲットに、Fe粒子が酸化物の状態で存在すると、スパ

ツタ時に異常放電が発生しやすくなることが分かった。そして、F eとともにC rを適量添加すると、W-T iスパッタリングターゲット内においてF eとC rとが共存することになり、スパッタ時において、F eに起因した異常放電の発生を抑制可能であるとの知見を得た。

[0010] 本発明は、上述の知見に基づいてなされたものであって、本発明の一態様に係るW-T iスパッタリングターゲットは、T iを5質量%以上20質量%以下の範囲内、F eを25質量ppm以上100質量ppm以下の範囲内、C rを5質量ppm以上35質量ppm以下の範囲内で含有し、残部がW及び不可避不純物からなる組成を有することを特徴としている。

[0011] このような構成とされたW-T iスパッタリングターゲットにおいては、F eを25質量ppm以上100質量ppm以下の範囲内で含有しているので、成膜されたW-T i膜のエッチングレートを改善することができる。

そして、このような構成とされたW-T iスパッタリングターゲットは、C rを5質量ppm以上35質量ppm以下の範囲内で含有しているので、F eに起因した異常放電の発生を抑制することができ、安定してスパッタ成膜を行うことが可能となる。

[0012] 本発明の他の態様に係るW-T iスパッタリングターゲットにおいては、さらに、N iを1質量ppm以上15質量ppm以下の範囲内で含有してもよい。

この場合、W-T iスパッタリングターゲットが、N iを1質量ppm以上15質量ppm以下の範囲内で含有することにより、C rとの相乗効果によってF eに起因した異常放電の発生をさらに抑制することが可能となる。

[0013] また、本発明の他の態様に係るW-T iスパッタリングターゲットにおいては、ターゲット面内において複数の箇所ではF e濃度及びC r濃度を測定し、以下の(1)式で算出されるF e濃度のばらつき及びC r濃度のばらつきが、それぞれ50%以下であってもよい。

$$(1) \text{ 式: (濃度のばらつき) } = \{ (C_{\max} - C_{\min}) / C_{\text{ave}} \} \times 100$$

C a v e : 測定対象元素の複数点の平均濃度

C m a x : 測定対象元素の複数点の最大濃度

C m i n : 測定対象元素の複数点の最小濃度

この場合、ターゲット面内におけるF e濃度のばらつきが抑制されているので、F e濃度のばらつきが小さくエッチングレートが均一なW-T i膜を成膜することができる。

また、ターゲット面内におけるC r濃度のばらつきが抑制されているので、F eとC rとが共存することになり、F eに起因した異常放電の発生をターゲット面全体で抑制することができる。

発明の効果

[0014] 以上のように、本発明によれば、F eの添加によって高いエッチングレートのW-T i膜を成膜できるとともに、スパッタ時における異常放電の発生を十分に抑制することができるW-T iスパッタリングターゲットを提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の一実施形態に係るW-T i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。

[図2]ターゲット面が円形をなすW-T iスパッタリングターゲットのターゲット面におけるF e濃度の測定位置を示す説明図である。

[図3]ターゲット面が矩形をなすW-T iスパッタリングターゲットのターゲット面におけるF e濃度の測定位置を示す説明図である。

[図4]実施例において、S i基板上に成膜されたW-T i膜のエッチングレートを測定した箇所を説明する説明図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下に、本発明の実施形態であるW-T i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。

本実施形態に係るW-T iスパッタリングターゲットは、例えば液晶ドライバーI CをC O Fテープに接合するために液晶ドライバーI C上に形成さ

れたAuバンプとAlパッド部（下地電極）との間に、拡散防止層としてW-Ti膜をスパッタリングによって成膜する際に用いられるものである。

[0017] 本実施形態に係るW-Tiスパッタリングターゲットは、Tiを5質量%以上20質量%以下の範囲内、Feを25質量ppm以上100質量ppm以下の範囲内、Crを5質量ppm以上35質量ppm以下の範囲内で含有し、残部がW及び不可避不純物からなる組成を有する。

本実施形態に係るW-Tiスパッタリングターゲットにおいては、さらに、Niを1質量ppm以上15質量ppm以下の範囲内で含有していてもよい。

[0018] また、本実施形態に係るW-Tiスパッタリングターゲットにおいては、ターゲット面内において複数の箇所ではFe濃度及びCr濃度を測定し、以下の（1）式で算出されるFe濃度のばらつき及びCr濃度のばらつきが、それぞれ50%以下とされていてもよい。

$$(1) \text{式: (濃度のばらつき)} = \{ (C_{\max} - C_{\min}) / C_{\text{ave}} \} \times 100$$

Cave: 測定対象元素の複数点の平均濃度

Cmax: 測定対象元素の複数点の最大濃度

Cmin: 測定対象元素の複数点の最小濃度

[0019] 以下に、上述のように成分組成を規定した理由について説明する。

[0020] <Ti: 5質量%以上20質量%以下>

W-TiスパッタリングターゲットにおけるTi含有量が5質量%未満とされた場合には、成膜されたW-Ti膜と下地電極との密着性が低下するおそれがある。

一方、W-TiスパッタリングターゲットにおけるTi含有量が20質量%を超えた場合には、成膜されたW-Ti膜の電気抵抗が上昇してしまうとともに、成膜されたW-Ti膜によってバンプを構成する元素（本実施形態ではAu）と下地電極を構成する元素（本実施形態ではAl）との相互の拡散を十分に防止できなくなるおそれがある。

そこで、本実施形態においては、W-TiスパッタリングターゲットにおけるTiの含有量を5質量%以上20質量%以下の範囲内に規定している。

Tiの含有量の下限は、7質量%以上とすることが好ましく、9質量%以上とすることがさらに好ましい。また、Tiの含有量の上限は、15質量%以下とすることが好ましく、13質量%以下とすることがさらに好ましい。

[0021] <Fe: 25質量ppm以上100質量ppm以下>

W-TiスパッタリングターゲットにおいてFeを添加することにより、成膜されたW-Ti膜において結晶粒界にFe相が存在することになる。このFe相は、W-Ti相に比べて耐食性が低くエッチングされやすいため、エッチング時にFe相及び結晶粒界が優先的に溶解することで、W-Ti膜のエッチングレートが改善されることになる。W-TiスパッタリングターゲットにおけるFeの含有量が25質量ppm未満とされた場合には、成膜されたW-Ti膜のエッチングレートを十分に改善することができないおそれがある。

一方、W-TiスパッタリングターゲットにおけるFeの含有量が100質量ppmを超えた場合には、成膜されたW-Ti膜によってバンプを構成する元素（本実施形態ではAu）と下地電極を構成する元素（本実施形態ではAl）との相互の拡散を十分に防止できなくなるおそれがある。また、W-Tiスパッタリングターゲット中のFe粒子が酸化物として存在し、スパッタ時に異常放電が発生しやすくなるおそれがある。

そこで、本実施形態においては、W-TiスパッタリングターゲットにおけるFeの含有量を25質量ppm以上100質量ppm以下の範囲内に規定している。

Feの含有量の下限は、30質量ppm以上とすることが好ましく、35質量ppm以上とすることがさらに好ましい。また、Feの含有量の上限は、75質量ppm以下とすることが好ましく、50質量ppm以下とすることがさらに好ましい。

[0022] <Cr: 5質量ppm以上35質量ppm以下>

W-T i スパッタリングターゲットにおいてF eとともにC rを添加することにより、F eとC rとが共存することで、酸化物の状態で存在するF e粒子の数が低減する。これにより、スパッタ時における異常放電の発生を抑制することが可能となる。W-T i スパッタリングターゲットにおけるC rの含有量が5質量ppm未満では、スパッタ時における異常放電の発生を十分に抑制することができないおそれがある。

一方、W-T i スパッタリングターゲットにおけるC rの含有量が35質量ppmを超えると、成膜したW-T i 膜の耐食性が向上してしまい、エッチングレートが低くなるおそれがある。

そこで、本実施形態においては、W-T i スパッタリングターゲットにおけるC rの含有量を5質量ppm以上35質量ppm以下の範囲内に規定している。

C rの含有量の下限は、8質量ppm以上とすることが好ましく、12質量ppm以上とすることがさらに好ましい。また、C rの含有量の上限は、32質量ppm以下とすることが好ましく、30質量ppm以下とすることがさらに好ましい。

[0023] <Ni : 1質量ppm以上15質量ppm以下>

W-T i スパッタリングターゲットにおいてC rとともにNiを添加することにより、C rとの相乗効果によってF eに起因した異常放電の発生をさらに抑制することが可能となる。このため、必要に応じてNiを添加することが好ましい。

W-T i スパッタリングターゲットにおけるNiの含有量を1質量ppm以上とすることにより、さらなる異常放電の抑制効果を確実に得ることができる。

一方、W-T i スパッタリングターゲットにおけるNiの含有量を15質量ppm以下とすることにより、成膜したW-T i 膜の耐食性が必要以上に向上せず、エッチングレートが低くなることを抑制できる。

そこで、本実施形態において、Niを添加する場合には、W-T i スパッ

タリングターゲットにおけるNiの含有量を1質量ppm以上15質量ppm以下の範囲内とすることが好ましい。

W-TiスパッタリングターゲットにNiを添加する場合には、Niの含有量の下限は、3質量ppm以上とすることが好ましく、5質量ppm以上とすることがさらに好ましい。また、W-TiスパッタリングターゲットにNiを添加する場合には、Niの含有量の上限は、14質量ppm以下とすることが好ましく、13質量ppm以下とすることがさらに好ましい。

[0024] <Fe濃度のばらつき>

本実施形態におけるW-Tiスパッタリングターゲットを用いてW-Ti膜を成膜する場合には、W-Tiスパッタリングターゲットのターゲット面の全体からそれぞれ原子がはじき飛ばされて成膜されることになる。

ターゲット面内において複数個所でFe濃度を測定し、測定されたFe濃度のばらつきが50%以下である場合には、ターゲット面内においてFe濃度のばらつきが小さくされていることになる。よって、このW-Tiスパッタリングターゲットを用いて成膜したW-Ti膜においても、Fe濃度のばらつきが小さくなり、エッチングレートが均一となる。

Fe濃度のばらつきは、30%以下とすることが好ましく、10%以下とすることがさらに好ましい。

[0025] <Cr濃度のばらつき>

本実施形態におけるW-Tiスパッタリングターゲットにおいては、FeとCrとが共存することによって、スパッタ時において、Fe粒子に起因した異常放電の発生を抑制している。

ターゲット面内において複数個所でCr濃度を測定し、測定されたCr濃度のばらつきが50%以下である場合には、ターゲット面内においてCr濃度のばらつきが小さくされていることになる。よって、このW-Tiスパッタリングターゲット全体でFeとCrが共存することになり、スパッタ時において、Feに起因した異常放電の発生をさらに抑制することが可能となる。

ターゲット面内のC r濃度のばらつきは、30%以下とすることが好ましく、10%以下とすることがさらに好ましい。

[0026] 本実施形態においては、W-T iスパッタリングターゲットのターゲット面が円形をなす場合には、図2に示すように、円の中心(1)、及び、円の中心を通過するとともに互いに直交する2本の直線上の外周部分(2)、(3)、(4)、(5)の5点でF e濃度及びC r濃度を測定し、上述のF e濃度のばらつき、及び、C r濃度のばらつきを求めている。外周部分(2)、(3)、(4)、(5)は、外周縁から内側に向かって直径の10%以内の範囲内とした。

[0027] また、W-T iスパッタリングターゲットのターゲット面が矩形をなす場合には、図3に示すように、対角線が交差する交点(1)と、各対角線上の角部(2)、(3)、(4)、(5)の5点でF e濃度及びC r濃度を測定し、上述のF e濃度のばらつき、及び、C r濃度のばらつきを求めている。角部(2)、(3)、(4)、(5)は、角部から内側に向かって対角線全長の10%以内の範囲内とした。

[0028] 次に、本実施形態に係るW-T iスパッタリングターゲットを製造する一実施形態について、図1のフロー図を参照して説明する。

本実施形態に係るW-T iスパッタリングターゲットの製造方法は、図1に示すように、所定の配合量で配合された原料粉を混合粉碎する混合粉碎工程S01と、混合粉碎された原料粉を加熱して焼結させる焼結工程S02と、得られた焼結体を加工する加工工程S03と、を備えている。

[0029] まず、原料粉として、T i粉、W粉、及び、F eC r粉(又はF eC rNi粉)を準備する。

T i粉としては、純度が99.999質量%以上、平均粒径が1 μ m以上40 μ m以下とされたものを用いることが好ましい。

また、W粉としては、純度が99.999質量%以上、平均粒径が0.5 μ m以上20 μ m以下とされたものを用いることが好ましい。

[0030] さらに、F eC r粉(又はF eC rNi粉)としては、F e及びC r以外

(又はFe、Cr及びNi以外)の不純物量が0.001質量%以下、平均粒径が $75\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下とされたものを用いることが好ましい。

FeCr粉(又はFeCrNi粉)の平均粒径が $75\mu\text{m}$ 未満では、取り扱いが困難となるおそれがあり、平均粒径が $150\mu\text{m}$ を超えると、後述する混合粉砕工程S01において、粉を十分に粉砕できないおそれがある。

[0031] FeCr粉(又はFeCrNi粉)は、例えばアトマイズによって製造することができる。FeCr粉(又はFeCrNi粉)の組成は、W-Tiスパッタリングターゲットの目標組成に応じて調整することが好ましい。

Feの単体粉は、保管や混合粉砕の時に酸化されて酸化鉄となるおそれがある。スパッタリングターゲット中の酸化鉄は、異常放電や異常放電の原因となる。これに対し、本実施形態では、Feの単体粉ではなく、CrやNiとの合金粉として添加するので、スパッタリングターゲット中への酸化鉄の混入を防止できる。

[0032] <混合粉砕工程S01>

これらの原料粉を、Tiを5質量%以上20質量%以下の範囲内、Feを25質量ppm以上100質量ppm以下の範囲内、Crを5質量ppm以上35質量ppm以下の範囲内、必要に応じて、さらにNiを1質量ppm以上15質量ppm以下の範囲内で含有し、残部がW及び不可避不純物からなる組成となるように秤量するとともに、この原料粉を混合粉砕する。

本実施形態においては、秤量された原料粉をボールミルによって混合し、さらに超硬合金製のボールを用いて、アトライタ装置によって混合粉砕する。

この混合粉砕工程S01により、FeCr粉(又はFeCrNi粉)は、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下になるように粉砕されることになる。

ボールの材質としては、例えば、WCなどの超硬合金、ジルコニア、アルミナ、SUS、タングステンなどが利用できる。

[0033] この混合粉砕工程S01においては、原料粉と接触する容器壁やボール等から、Fe、Cr(及びNi)が混入することがある。この場合、これらの

混入量を考慮して、所定の組成となるように、FeCr粉（又はFeCrNi粉）の組成、添加量を調整することが好ましい。

[0034] ＜焼結工程S02＞

次に、上述のようにして混合粉砕された原料粉（混合粉）を、真空又は不活性ガス雰囲気中又は還元雰囲気中で焼結を行う。この焼結工程S02において、平均粒径が10 μ m以下にまで粉砕されたFeCr粉（又はFeCrNi粉）は、W中に均一に拡散されることになる。

焼結工程における焼結温度は、製造するW-Ti合金の融点 T_m に応じて設定することが好ましい。

[0035] この焼結工程S02において、焼結方法として、常圧焼結、ホットプレス、熱間静水圧プレスを適用することが可能である。

本実施形態では、グラファイト製モールドに原料粉（混合粉）を充填し、圧力を10MPa以上60MPa以下、温度を1000℃以上1500℃、とした真空ホットプレスによって焼結を行った。

[0036] ＜加工工程S03＞

焼結工程S02で得られた焼結体に対して切削加工又は研削加工を施すことにより、所定形状のスパッタリングターゲットに加工する。

[0037] 以上のような工程により、本実施形態であるW-Tiスパッタリングターゲットが製造される。このW-Tiスパッタリングターゲットは、Inをはんだとして、Cu又はSUS（ステンレス）又はその他の金属（例えばMo）からなるバックングプレートにボンディングして使用される。

[0038] 以上のような構成とされた本実施形態であるW-Tiスパッタリングターゲットによれば、Feを25質量ppm以上100質量ppm以下の範囲内で含有しているので、成膜されたW-Ti膜のエッチングレートを改善することができる。

そして、Crを5質量ppm以上35質量ppm以下の範囲内で含有しているので、W-Tiスパッタリングターゲット内において、FeとCrが共存することになり、Fe粒子に起因した異常放電の発生を抑制することがで

き、安定してスパッタ成膜を行うことが可能となる。

[0039] また、本実施形態であるW-Tiスパッタリングターゲットにおいて、さらにNiを1質量ppm以上15質量ppm以下の範囲内で含有している場合には、W-Tiスパッタリングターゲット内において、FeとCrとNiとが共存することになり、Fe粒子に起因した異常放電の発生をさらに抑制することが可能となる。

[0040] さらに、本実施形態であるW-Tiスパッタリングターゲットにおいて、ターゲット面内において複数の箇所Fe濃度を測定し、上述の(1)式で算出されるFe濃度のばらつき及びCr濃度のばらつきが、それぞれ50%以下である場合には、ターゲット面内におけるFe濃度のばらつきが抑制されているので、Fe濃度のばらつきが小さくエッチングレートが均一なW-Ti膜を成膜することができるとともに、ターゲット面内におけるCr濃度のばらつきが抑制されているので、Feに起因した異常放電の発生をターゲット面全体で抑制することができる。

[0041] 本実施形態では、Ti粉、W粉及びFeCr粉（又はFeCrNi粉）を混合粉碎することにより、焼結前のFeCr粉（又はFeCrNi粉）の粒径が10 μ m以下とされているので、焼結時において、Fe粒子を母相となるW中に均一に拡散させることができ、焼結体全体にFeを均一に分布させることが可能となる。また、FeとCr（及びNi）を共存させることができる。

[0042] 50 μ m以下の粒子を全体の50%以上含む微細なFeCr粉（又はFeCrNi粉）を直接使用した場合には危険物として取り扱う必要があるが、本実施形態では、平均粒径が75 μ m以上150 μ m以下とされたFeCr粉（又はFeCrNi粉）を、他の原料粉（Ti粉、W粉）とともに混合粉碎することで粒径を10 μ m以下としており、さらにFeCr粉（又はFeCrNi粉）の比率が十分に低いことから、取り扱いが容易となる。

[0043] 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

。

例えば、本実施形態では、アトライタ装置を用いて原料粉を混合粉碎するものとして説明したが、これに限定されることはなく、他の方法によって原料粉を混合粉碎してもよい。原料粉を混合粉碎する方法としては、遊星ボールミル、振動ボールミル等が挙げられる。

原料や製造工程等から混入する不純物は、発明の効果を妨げない範囲であれば許容される。例えば、Cuの混入が考えられるが、30質量ppm以下であれば、許容される。

実施例

[0044] 以下に、本発明に係るW-Ti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について説明する。

[0045] <本発明例>

原料粉として、純度が99.999質量%以上、平均粒径が15 μ mとされたTi粉、純度が99.999質量%以上、平均粒径が1 μ mとされたW粉、及び、Fe及びCr以外（又はFe、Cr及びNi以外）の不純物量が0.001質量%以下、平均粒径が100 μ mとされたFeCr粉（又はFeCrNi粉）を用意し、表1に示す組成となるように、Ti粉、W粉及びFeCr粉（又はFeCrNi粉）を秤量した。

[0046] 秤量されたTi粉、W粉、及び、FeCr粉（又はFeCrNi粉）のうち、W粉とFeCr粉（又はFeCrNi粉）をアトライタ装置（日本コークス工業株式会社MA1D）に、直径約5mmの超硬合金製ボールとともに投入し、回転数300ppmの条件にてAr雰囲気下で1時間の混合粉碎を実施した。このアトライタの混合容器の内側には、粉碎混合時の容器からの不純物の混入を防止するため、W箔による内貼りを施した。超硬合金製ボールの投入重量は、W粉とFeCr粉（又はFeCrNi粉）の投入重量の約10倍とした。

本発明例13については、ボールミルによる混合のみを実施し、原料粉の粉碎を実施しなかった。

[0047] 混合粉碎されたW粉及びFeCr粉（又はFeCrNi粉）とTi粉とを、ボールミル装置によって混合し、混合粉を得た。焼結前の混合粉をEPMA装置にて観察し、特性X線の面分析像によりFeCr粉（又はFeCrNi粉）を特定し、その粒子径を確認した。その粒子径を表1に示す。検出されたFeCr粉（又はFeCrNi粉）は、本発明例13を除き、10μm未満の粒子径を有していた。

[0048] 得られた混合粉をグラファイト製モールドに充填し、圧力：15MPa、温度：1200℃、3時間保持の条件で真空ホットプレスすることによりホットプレス焼結体を作製し、得られたホットプレス焼結体を機械加工して直径：152.4mm、厚さ：6mmを有する本発明例のW-Tiスパッタリングターゲットを作製した。

[0049] <比較例>

本発明例と同様の原料を用い、表1に示す組成となるように、各粉を秤量した。そして、本発明例と同様の工程で製造し、評価を実施した。

[0050] <W-Tiスパッタリングターゲットの組成>

得られたW-Tiスパッタリングターゲットについて、図2に示すように、円の中心（1）と、中心を通過するとともに互いに直交する2本の直線上の外周から約10mmの位置（2）、（3）、（4）、（5）の5点から、超硬合金製のドリルを用いて組成分析用の試料を採取した。

[0051] これらの試料のFe濃度、Cr濃度（及びNi濃度）をICP発光分光分析法により分析した。5つの試料の平均値を表2に示す。

そして、Fe濃度、Cr濃度については、以下の（1）式を用いて、Fe濃度のばらつき及びCr濃度のばらつきを評価した。評価結果を表2に示す。

$$(1) \text{ 式: (濃度のばらつき) } = \{ (C_{\max} - C_{\min}) / C_{\text{ave}} \} \times 100$$

C_{ave} : 測定対象元素の複数点の平均濃度

$C_{\max}$: 測定対象元素の複数点の最大濃度

C m i n : 測定対象元素の複数点の最小濃度

[0052] <W-T i 膜の成膜>

次に、上述の本発明例及び比較例のW-T i スパッタリングターゲットを無酸素銅製のバックングプレートにはんだ付けし、これをスパッタ装置（株式会社アルバック製S I H-450H）に装着し、以下の条件にてスパッタリング成膜を実施した。

[0053] 基板：直径100mmのS i 基板

到達真空度： $<5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$

基板とターゲットの距離：70mm

電力：直流600W

ガス圧力：Ar 1.0Pa

基板加熱：なし

膜厚：300nm

[0054] <W-T i 膜のエッチングレート評価>

このようにして得られた直径100mmのS i 基板のうち図4に示す（1）の位置から、20mm角の試料を切り出した。さらにこの試料を、10mm×20mmの二つの部分に切断し、切断した片方の試料をウォーターバスにより液温30℃に設定された31vol%過酸化水素水に5分間浸漬した。過酸化水素から取り出した後、純水で十分すすぎ、さらに付着した純水の液滴を、乾燥空気を吹き付けて飛ばし、試料を乾燥させた。

[0055] この試料の過酸化水素水に浸漬していない側と、浸漬した側の両方について断面をフィールドエミッション式の走査電子顕微鏡（FE-SEM：株式会社日立ハイテクノロジーズ製SU-70）にて観察し、W-T i 膜の膜厚を測定した。過酸化水素に浸漬した側としていない側の膜厚差を求め、この膜厚差を浸漬時間（5分）で割り、直径100mmの基板の各位置におけるエッチングレートを算出した。この結果を表2に示す。

[0056] <スパッタ時の異常放電の評価>

上述と同様のスパッタ条件にて、60分間連続して、スパッタリング法に

よる成膜を実施した。この成膜実施の間、DCスパッタ装置の電源（m k s 社製 R P G - 5 0）に付属するアークカウンターを用いて、異常放電の回数をカウントした。評価結果を表2に示す。

[0057] [表1]

		原料粉の配合比					焼結前の 平均粒子径
		Ti (質量%)	Fe (質量ppm)	Cr (質量ppm)	Ni (質量ppm)	W	FeCr粉末 (FeCrNi粉末) (μ m)
本 発 明 例	1	5	34	10	2	残	<10
	2	10	45	14	6	残	<10
	3	10	25	14	6	残	<10
	4	10	77	14	6	残	<10
	5	10	100	14	6	残	<10
	6	10	45	5	0	残	<10
	7	20	45	10	0	残	<10
	8	10	45	14	0	残	<10
	9	10	45	35	0	残	<10
	10	10	45	14	1	残	<10
	11	10	45	14	10	残	<10
	12	10	45	14	15	残	<10
	13	10	45	14	6	残	100
比 較 例	1	10	16	5	2	残	<10
	2	10	28	4	2	残	<10
	3	10	6	2	5	残	<10
	4	10	5	2	1	残	<10
	5	10	122	38	16	残	<10
	6	10	16	38	16	残	<10
	7	10	45	37	0	残	<10
	8	10	45	14	17	残	<10

[0058]

[表2]

	ターゲットの組成						Fe濃度のばらつき (%)	Cr濃度のばらつき (%)	評価	
	Ti (質量%)	Fe (質量ppm)	Cr (質量ppm)	Ni (質量ppm)	W				エッチングレート (nm/分)	異常放電 (回)
1	5.0	34.1	10.2	1.9	残		29	23	27.9	6
2	9.9	45.1	14.1	5.9	残		23	23	33.1	5
3	10.1	25.0	14.1	6.0	残		50	23	22.0	5
4	10.0	76.9	13.9	6.1	残		11	24	33.6	7
5	9.9	100.0	14.0	6.0	残		6	22	40.0	8
6	10.0	44.9	5.0	0.0	残		22	50	35.0	16
7	20.0	45.1	9.9	0.0	残		22	31	30.4	10
8	10.1	45.0	13.9	0.0	残		24	14	29.0	9
9	10.0	45.1	35.0	0.0	残		23	7	22.2	6
10	9.9	44.9	13.9	1.0	残		24	22	34.2	8
11	10.1	44.9	14.0	10.0	残		23	23	30.6	5
12	10.0	45.0	14.1	15.0	残		22	23	21.9	5
13	10.1	45.1	14.0	6.0	残		58	61	33.0	10
1	10.0	15.9	4.9	2.1	残		57	52	18.7	19
2	9.9	27.9	4.1	1.9	残		48	52	22.3	21
3	10.1	6.1	2.0	4.9	残		53	54	17.0	23
4	10.0	4.9	2.1	1.0	残		60	55	16.9	24
5	10.1	121.9	37.9	15.9	残		4	6	18.4	8
6	9.9	16.1	38.0	16.1	残		57	5	17.8	6
7	10.0	44.9	36.9	0.0	残		23	5	18.7	7
8	10.1	45.1	14.1	17.0	残		23	24	18.6	5
本発明例										
比較例										

[0059] 比較例 1, 3, 4 においては、Fe 含有量が 25 質量 ppm 未満であるため、比較例 7 においては、Cr 含有量が 35 質量 ppm を超えているため、比較例 8 においては、Ni 含有量が 15 質量 ppm を超えているため、エッチングレートが遅かった。比較例 1～4 においては、Cr 含有量が 5 質量 ppm 未満であるため、異常放電の発生回数が多かった。比較例 5 は、Fe と

C r の含有量がともに本発明の上限を超えており、N i 含有量が15質量ppmを超えているため、C r 及びN i による耐腐食性の向上が大きく影響して、エッチングレートが遅くなっている。比較例6は、F e 含有量が25質量ppm未満であるとともに、C r 含有量が35質量ppmを超えており、N i 含有量が15質量ppmを超えているため、エッチングレートが遅かった。

[0060] これに対し、本発明例1～13においては、成膜したW-Ti膜のエッチングレートが高く、成膜時の異常放電の発生回数も少なかった。

以上の確認実験の結果から、本発明例のW-Tiスパッタリングターゲットによれば、F e の添加によって高いエッチングレートのW-Ti膜を成膜することができるとともに、スパッタ時における異常放電の発生を十分に抑制することができることが確認された。

産業上の利用可能性

[0061] 本発明によれば、F e の添加によって高いエッチングレートのW-Ti膜を成膜することができるとともに、スパッタ時における異常放電の発生を十分に抑制することができるW-Tiスパッタリングターゲットを提供することが可能となる。

請求の範囲

[請求項1] Ti を 5 質量%以上 20 質量%以下の範囲内、 Fe を 25 質量 ppm 以上 100 質量 ppm 以下の範囲内、 Cr を 5 質量 ppm 以上 35 質量 ppm 以下の範囲内で含有し、残部が W 及び不可避不純物からなる組成を有することを特徴とする $W-Ti$ スパッタリングターゲット。

[請求項2] さらに、 Ni を 1 質量 ppm 以上 15 質量 ppm 以下の範囲内で含有することを特徴とする請求項 1 に記載の $W-Ti$ スパッタリングターゲット。

[請求項3] ターゲット面内において複数の箇所で Fe 濃度及び Cr 濃度を測定し、以下の (1) 式で算出される Fe 濃度のばらつき及び Cr 濃度のばらつきが、それぞれ 50% 以下であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の $W-Ti$ スパッタリングターゲット。

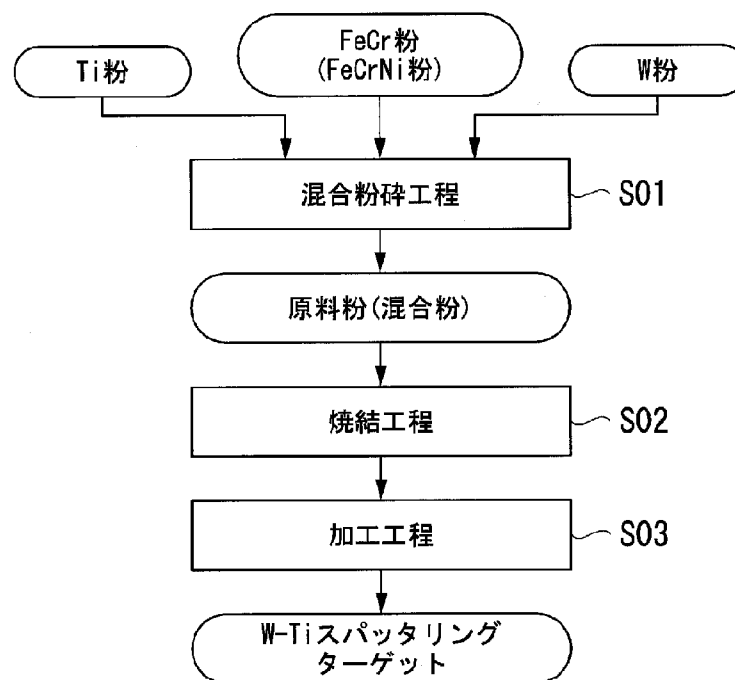
$$(1) \text{ 式: (濃度のばらつき)} = \{ (C_{\max} - C_{\min}) / C_{\text{ave}} \} \times 100$$

C_{ave} : 測定対象元素の複数点の平均濃度

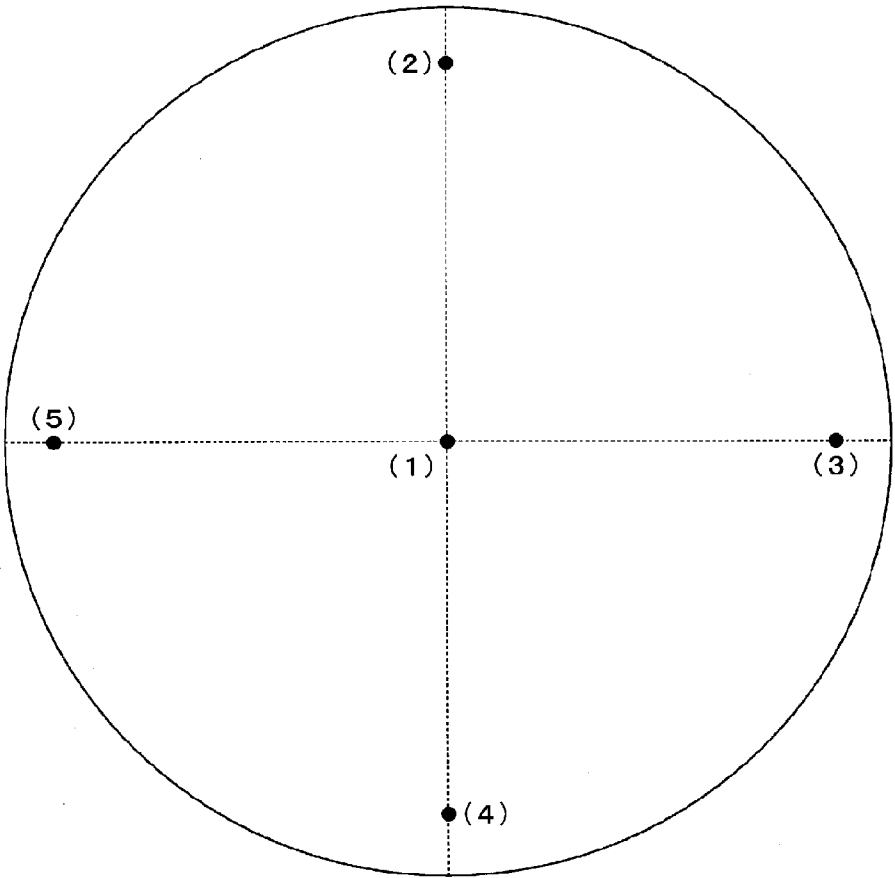
$C_{\max}$: 測定対象元素の複数点の最大濃度

$C_{\min}$: 測定対象元素の複数点の最小濃度

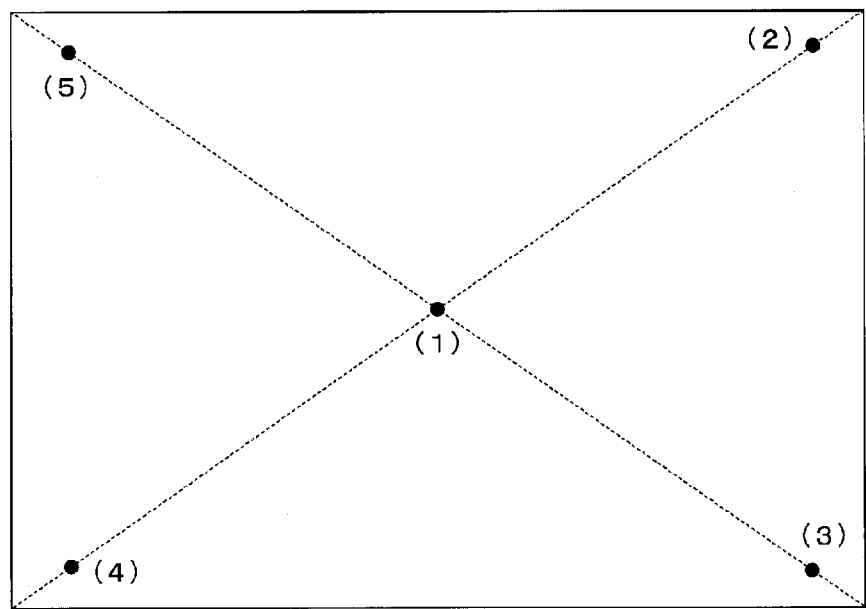
[図1]



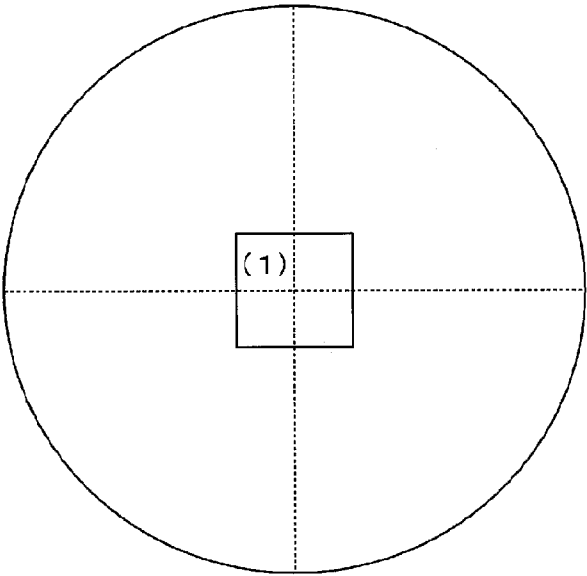
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/039462

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C23C14/34 (2006.01) i, C22C27/04 (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, C22C27/04

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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.
X A	JP 2012-087335 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 10 May 2012, claims, paragraphs [0006], [0011]-[0015] (Family: none)	1 2-3
A	WO 2016/056441 A1 (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 14 April 2016, entire text, all drawings & JP 2016-74962 A & KR 10-2016-0133571 A & CN 106460160 A & TW 201619405 A	1-3
A	JP 2008-218693 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 18 September 2008, entire text, all drawings (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
10 December 2019 (10.12.2019)

Date of mailing of the international search report
17 December 2019 (17.12.2019)

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/JP2019/039462

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 05-295531 A (TOSHIBA CORP.) 09 November 1993, entire text, all drawings & US 5470527 A & EP 574119 A2 & KR 10-1993-0021815 A	1-3
A	JP 05-051732 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 02 March 1993, entire text, all drawings (Family: none)	1-3

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, C22C27/04(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（I P C））

Int.Cl. C23C14/34, C22C27/04

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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）

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 A	JP 2012-087335 A（三菱マテリアル株式会社）2012.05.10, 特許請求の範囲、[0006]、[0011]ー[0015]（ファミリーなし）	1 2-3
A	WO 2016/056441 A1（三菱マテリアル株式会社）2016.04.14, 全文、全図 & JP 2016-74962 A & KR 10-2016-0133571 A & CN 106460160 A & TW 201619405 A	1-3
A	JP 2008-218693 A（三菱マテリアル株式会社）2008.09.18, 全文、全図（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

10.12.2019

国際調査報告の発送日

17.12.2019

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）

有田 恭子

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

9540

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	JP 05-295531 A (株式会社東芝) 1993. 11. 09, 全文、全図 & US 5470527 A & EP 574119 A2 & KR 10-1993-0021815 A	1 - 3
A	JP 05-051732 A (三菱マテリアル株式会社) 1993. 03. 02, 全文、全図 (ファミリーなし)	1 - 3