

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02014/097900

発行日 平成29年1月12日 (2017.1.12)

(43) 国際公開日 **平成26年6月26日 (2014.6.26)**

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
C 2 3 C 14/34 (2006.01) C 2 3 C 14/34 A 4 K 0 2 9

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 19 頁)

出願番号	特願2014-534288 (P2014-534288)	(71) 出願人	502362758 J X 金属株式会社 東京都千代田区大手町一丁目1番2号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2013/082773	(74) 代理人	100093296 弁理士 小越 勇
(22) 国際出願日	平成25年12月6日 (2013.12.6)	(74) 代理人	100173901 弁理士 小越 一輝
(11) 特許番号	特許第5829757号 (P5829757)	(72) 発明者	仙田 真一郎 茨城県北茨城市華川町白場187番地4 J X 日鉱日石金属株式会社 磯原工場内
(45) 特許公報発行日	平成27年12月9日 (2015.12.9)	(72) 発明者	永津 光太郎 茨城県北茨城市華川町白場187番地4 J X 日鉱日石金属株式会社 磯原工場内
(31) 優先権主張番号	特願2012-276884 (P2012-276884)	Fターム(参考)	4K029 BA16 BD02 DC03 DC08
(32) 優先日	平成24年12月19日 (2012.12.19)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(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

(57) 【要約】

【要約書】

タンタルスパッタリングターゲットのスパッタ面において、平均結晶粒径が50 μm以上150 μm以下であり、かつ結晶粒径のばらつきが30 μm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。タンタルスパッタリングターゲットのスパッタ面において、(200)面の配向率が70%を超え、かつ、(222)面の配向率が30%以下であり、平均結晶粒径が50 μm以上150 μm以下であり、かつ結晶粒径のばらつきが30 μm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。ターゲットの結晶粒径又は結晶粒径と結晶配向を制御することにより、タンタルスパッタリングターゲットの放電電圧を低くしてプラズマを発生し易くすると共に、成膜中の電圧のふらつきを抑制する効果を有する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

タンタルスパッタリングターゲットのスパッタ面において、平均結晶粒径が $50\ \mu\text{m}$ 以上 $150\ \mu\text{m}$ 以下であり、かつ結晶粒径のばらつきが $30\ \mu\text{m}$ 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】

タンタルスパッタリングターゲットのスパッタ面において、 (200) 面の配向率が 70% を超え、かつ (222) 面の配向率が 30% 以下であり、さらに平均結晶粒径が $50\ \mu\text{m}$ 以上 $150\ \mu\text{m}$ 以下であり、かつ結晶粒径のばらつきが $30\ \mu\text{m}$ 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。

10

【請求項 3】

タンタルスパッタリングターゲットのスパッタ面において、 (200) 面の配向率が 80% 以上、かつ (222) 面の配向率が 20% 以下であり、さらに平均結晶粒径が $50\ \mu\text{m}$ 以上 $150\ \mu\text{m}$ 以下であり、かつ結晶粒径のばらつきが $30\ \mu\text{m}$ 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 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のスパッタリングターゲットを用いて形成した拡散バリア層用薄膜。

【請求項 5】

請求項 4 記載の拡散バリア層用薄膜が用いられた半導体デバイス。

20

【請求項 6】

溶解鑄造したタンタルインゴットを鍛造及び再結晶焼鈍した後、圧延及び熱処理し、ターゲットのスパッタ面において、平均結晶粒径が $50\ \mu\text{m}$ 以上 $150\ \mu\text{m}$ 以下であり、かつ結晶粒径のばらつきが $30\ \mu\text{m}$ 以下である結晶組織を形成す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の製造方法。

【請求項 7】

溶解鑄造したタンタルインゴットを鍛造及び再結晶焼鈍した後、圧延及び熱処理し、ターゲットのスパッタ面において、 (200) 面の配向率が 70% を超え、かつ (222) 面の配向率が 30% 以下であり、さらに平均結晶粒径が $50\ \mu\text{m}$ 以上 $150\ \mu\text{m}$ 以下であり、かつ結晶粒径のばらつきが $30\ \mu\text{m}$ 以下である結晶組織を形成す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の製造方法。

30

【請求項 8】

溶解鑄造したタンタルインゴットを鍛造及び再結晶焼鈍した後、圧延及び熱処理し、ターゲットのスパッタ面において、 (200) 面の配向率が 80% 以上、かつ (222) 面の配向率が 20% 以下であり、さらに平均結晶粒径が $50\ \mu\text{m}$ 以上 $150\ \mu\text{m}$ 以下であり、かつ結晶粒径のばらつきが $30\ \mu\text{m}$ 以下である結晶組織を形成す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の製造方法。

【請求項 9】

圧延ロール径 $500\ \text{mm}$ 以下の圧延ロールを用いて、圧延速度 $10\ \text{m/分}$ 以上、圧延率 80% 超で冷間圧延することを特徴とする請求項 6 ~ 8 のいずれかに記載のタンタルスパッタリングターゲットの製造方法。

40

【請求項 10】

温度 $900 \sim 1400$ で熱処理することを特徴とする請求項 6 ~ 9 のいずれかに記載のタンタルスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項 11】

圧延及び熱処理後、切削、研磨により表面仕上げを行うことを特徴とする請求項 6 ~ 10 のいずれかに記載のタンタルスパッタリングターゲットの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、タンタルスパッタリングターゲット及びその製造方法に関する。特に、LSIにおける銅配線の拡散バリア層としてのTa膜又はTa_N膜の形成に用いられるタンタル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】

従来、半導体素子の配線材料としてアルミニウムが使用されていたが、素子の微細化、高集積化に伴い、配線遅延の問題が表面化し、アルミに替わって電気抵抗の小さい銅が使用されるようになった。銅は、配線材料として非常に有効であるが、銅自体が活発な金属であるため、層間絶縁膜に拡散して汚染するという問題があり、銅配線と層間絶縁膜との間に、Ta膜やTa_N膜などの拡散バリア層を形成する必要がある。

10

【0003】

一般に、Ta膜やTa_N膜は、タンタルターゲットをスパッタリングすることにより成膜する。これまでタンタルターゲットについて、スパッタリング時のパフォーマンスに及ぼす影響に関して、ターゲットに含有される各種不純物、ガス成分、結晶の面方位や結晶粒径等が、成膜速度、膜厚の均一性、パーティクル発生等に影響を与えることが知られている。

【0004】

例えば、特許文献1には、ターゲット厚さの30%の位置からターゲットの中心面に向かって(222)配向が優先的である結晶組織にすることより、膜の均一性を向上させることが記載されている。

20

また、特許文献2は、タンタルターゲットの結晶配向をランダムにする(特定の結晶方位にそろえない)ことにより、成膜速度が大きく、膜の均一性を向上させることが記載されている。

また、特許文献3には、原子密度の高い(110)、(200)、(211)の面方位をスパッタ面に選択的に多くすることにより成膜速度が向上し、かつ面方位のばらつきを抑えることでユニフォーム性の向上が記載されている。

【0005】

さらに、特許文献4には、X線回折により求められる(110)面の強度比の、スパッタ表面部分の場所によるばらつきを20%以内にするにより、膜厚均一性を向上させることが記載されている。

30

また、特許文献5には、スエージング、押し出し、回転鍛造、無潤滑の据え込み鍛造をクロック圧延と組み合わせ用い、非常に強い(111)、(100)などの結晶学集合組織を持つ円形の金属ターゲットを作製できると述べられている。

【0006】

この他、下記特許文献6には、タンタルインゴットを、鍛造、焼鈍、圧延加工を施し、最終組成加工後、さらに1173K以下の温度で焼鈍を行い、未再結晶組織を20%以下、90%以下とするタンタルスパッタリングターゲットの製造方法が記載されている。

【0007】

また、特許文献7には、鍛造、冷間圧延等の加工と熱処理により、ターゲットのスパッタ面のピークの相対強度を(110) > (211) > (200)とし、スパッタ特性を安定化させる技術が開示されている。

40

【0008】

さらに、特許文献8には、タンタルインゴットを鍛造し、この鍛造工程で2回以上の熱処理を行い、さらに冷間圧延を施し、再結晶化熱処理を行うことが記載されている。しかしながら、上記特許文献のいずれにも、ターゲットのスパッタ面における結晶粒径又は結晶粒径と結晶配向を制御することによって、タンタルターゲットの放電電圧を低くし、プラズマを発生し易くすると共に、成膜中の電圧のふらつきを抑制するという発想はない。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 0 9 】

【特許文献1】特開2004-107758号公報

【特許文献2】国際公開2005/045090号

【特許文献3】特開平11-80942号公報

【特許文献4】特開2002-363736号公報

【特許文献5】特表2008-532765号公報

【特許文献6】特許第4754617号

【特許文献7】国際公開2011/061897号

【特許文献8】特許第4714123号

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 0 】

本発明は、タンタルスパッタリングターゲットにおいて、ターゲットのスパッタ面における結晶粒径又は結晶粒径と結晶配向を制御することによって、タンタルスパッタリングターゲットの放電電圧を低くし、プラズマを発生し易くすると共に、成膜中の電圧のふらつきを抑制することを課題とする。

特に、活発なCuの拡散による配線周囲の汚染を効果的に防止することができるTa膜又はTa₂N膜などからなる拡散バリア層の形成に有用な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】

20

【 0 0 1 1 】

上記の課題を解決するために、本発明は、以下の発明を提供するものである。

1) タンタルスパッタリングターゲットのスパッタ面において、平均結晶粒径が50 μm以上150 μm以下であり、かつ結晶粒径のばらつきが30 μm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) タンタルスパッタリングターゲットのスパッタ面において、(200)面の配向率が70%を超え、かつ(222)面の配向率が30%以下であり、さらに平均結晶粒径が50 μm以上150 μm以下であり、かつ結晶粒径のばらつきが30 μm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

3) タンタルスパッタリングターゲットのスパッタ面において、(200)面の配向率が80%以上、かつ(222)面の配向率が20%以下であり、さらに平均結晶粒径が50 μm以上150 μm以下であり、かつ結晶粒径のばらつきが30 μm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

30

4) 上記1)～3)のいずれかに記載のスパッタリングターゲットを用いて形成した拡散バリア層用薄膜

5) 上記4)記載の拡散バリア層用薄膜が用いられた半導体デバイス

【 0 0 1 2 】

また、本発明は、

6) 溶解鑄造したタンタルインゴットを鍛造及び再結晶焼鈍した後、圧延及び熱処理し、ターゲットのスパッタ面において、平均結晶粒径が50 μm以上150 μm以下であり、かつ結晶粒径のばらつきが30 μm以下である結晶組織を形成す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の製造方法

40

7) 溶解鑄造したタンタルインゴットを鍛造及び再結晶焼鈍した後、圧延及び熱処理し、ターゲットのスパッタ面において、(200)面の配向率が70%を超え、かつ、(222)面の配向率が30%以下であり、平均結晶粒径が50 μm以上150 μm以下であり、かつ結晶粒径のばらつきが30 μm以下である結晶組織を形成す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の製造方法

8) 溶解鑄造したタンタルインゴットを鍛造及び再結晶焼鈍した後、圧延及び熱処理し、ターゲットのスパッタ面において、(200)面の配向率が80%以上、かつ、(222)面の配向率が20%以下であり、平均結晶粒径が50 μm以上150 μm以下であり、

50

かつ結晶粒径のばらつきが $30\ \mu\text{m}$ 以下である結晶組織を形成することを特徴とする上記5)記載のタンタルスパッタリングターゲットの製造方法。

9) 圧延ロール径 $500\ \text{mm}$ 以下の圧延ロールを用いて、圧延速度 $10\ \text{m/分}$ 以上、圧延率 80% 超で冷間圧延することを特徴とする上記6)~8)のいずれかに記載のタンタルスパッタリングターゲットの製造方法。

10) 温度 $900\sim 1400$ で熱処理することを特徴とする上記6)~9)のいずれかに記載のタンタルスパッタリングターゲットの製造方法。

11) 圧延及び熱処理後、切削、研磨により表面仕上げを行うことを特徴とする上記6)~10)のいずれかに記載のタンタルスパッタリングターゲットの製造方法、を提供する。

10

【発明の効果】

【0013】

本発明のタンタルスパッタリングターゲットは、ターゲットのスパッタ面における結晶粒径又は結晶粒径と結晶配向の双方を制御することによって、タンタルスパッタリングターゲットの放電電圧を低くし、プラズマを発生し易くすると共に、成膜中の電圧のふらつきを抑制することができるという優れた効果を有する。特に、活発なCuの拡散による配線周囲の汚染を効果的に防止することができるTa膜又はTa₂N膜などからなる拡散バリア層の形成に優れた効果を有する。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明のタンタルスパッタリングターゲットは、そのスパッタ面における平均結晶粒径が $50\ \mu\text{m}$ 以上 $150\ \mu\text{m}$ 以下であり、かつ結晶粒径のばらつきが $30\ \mu\text{m}$ 以下であることが特徴の一つである。平均結晶粒径はタンタルスパッタリングターゲット放電電圧に影響を与える。すなわち、平均結晶粒径を上記の範囲で調整することにより放電電圧を低くしプラズマを安定させるとともに成膜中の電圧のふらつきを抑制することができるので、上記のようなスパッタリング時の放電異常の発生を抑制することが可能となる。特に、放電電圧を $620\ \text{V}$ 以下且つ、放電電圧バラつきを $20\ \text{V}$ 以下とすることが可能となり、放電異常発生率を低減することが可能となる。平均結晶粒径が $50\ \mu\text{m}$ 以上 $150\ \mu\text{m}$ 以下の範囲外では、いずれもプラズマを安定させるとともに成膜中の電圧のふらつきを抑制する効果が減少する傾向にある。

20

30

【0015】

上記平均結晶粒径の調整と、(200)面の配向率を高くし(222)面の配向率を低くすることにより、さらにスパッタリング時の放電異常の発生を抑制するという特性を向上させることができる。

タンタルの結晶構造は体心立方格子構造(略称、BCC)であるため、(222)面の方が(200)面よりも隣接する原子間距離が短く、(222)面の方が(200)面よりも原子が密に詰まっている状態にある。このため、スパッタリングの際、(222)面の方が(200)面よりもタンタル原子をより多く放出して、スパッタレート(成膜速度)が早くなると考えられる。

【0016】

本発明において、タンタルスパッタリングターゲットは、タンタルスパッタリングターゲットのスパッタ面において、平均結晶粒径が $50\ \mu\text{m}$ 以上 $150\ \mu\text{m}$ 以下であり、かつ結晶粒径のばらつきが $30\ \mu\text{m}$ 以下とし、さらにそのスパッタ面における(200)面の配向率は 70% を超え、かつ(222)面の配向率は 30% 以下とするものである。好ましくは、(200)面の配向率は 80% 以上、かつ、(222)面の配向率は 20% 以下とする。

40

【0017】

このようにスパッタ面における(200)面の配向率を高く、(222)面の配向率を低くすることにより、通常の条件ではスパッタレート(成膜速度)が遅くなることが考えられる。しかし、成膜速度を過度に上げる必要が無い場合には、タンタルスパッタリング

50

ターゲット放電電圧を低くすることができるので、プラズマが発生し易くなり、プラズマを安定させることができるというメリットがある。

【0018】

通常、スパッタリングによりタンタル膜を成膜するときに、設定した投入電力にて放電を維持できるように電圧および電流が調整される。しかし、何らかの影響により電流が低下し、電力を一定値に維持しようとして電圧が上昇することがあり、一般に、このような状態を放電異常と呼ぶ。

本発明は、タンタルスパッタリングターゲットにおいて、ターゲットのスパッタ面における結晶粒径又は結晶粒径と結晶配向を制御し、必要に応じて(200)面の配向率を高くし(222)面の配向率を低くすることにより、タンタルスパッタリングターゲットの放電電圧を低くし、プラズマを安定させることができるので、上記のようなスパッタリング時の放電異常の発生を抑制することを可能となる。特に、放電電圧を620V以下且つ、放電電圧バラつきを20V以下とすることで、放電異常発生率を低減することが可能となる。

【0019】

本発明において配向率とは、X線回折法によって得られる(110)、(200)、(211)、(310)、(222)、(321)それぞれの回折ピークの測定強度を標準化し、それぞれの面方位の強度の総和を100とした時の、特定の面方位の強度比を意味する。なお、標準化にはJCPDS(Joint Committee for Powder Diffraction Standard)を用いた。

例えば、(200)面の配向率(%)は、 $[(200)\text{の測定強度} / (200)\text{のJCPDS強度}] / (\text{各面の測定強度} / \text{各面のJCPDS強度}) \times 100$ となる。

【0020】

本発明のタンタルスパッタリングターゲットは、銅配線におけるTa膜又はTa_N膜などの拡散バリア層を形成するために用いることができる。スパッタ時の雰囲気中に窒素を導入してTa_N膜を成膜する場合においても、本発明のスパッタリングターゲットは、ターゲットのスパッタ面における結晶粒径又は結晶粒径と結晶配向を制御し、さらに(200)面の配向率を高くし(222)面の配向率を低くすることによって、タンタルスパッタリングターゲットの放電電圧を低くし、プラズマを発生し易くすると共に、プラズマの安定性を向上させることができるという優れた効果を有するので、当該Ta膜又はTa_N膜などの拡散バリア層を備えた銅配線形成、さらに、その銅配線を備えた半導体デバイス製造において、製品歩留まりを向上することができる。

【0021】

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。その例を示すと、まず、タンタル原料として、通常4N(99.99%)以上の高純度タンタルを使用する。これを電子ビーム溶解等により溶解し、これを鑄造してインゴット又はビレットを作製する。次に、このインゴット又はビレットを、鍛造、再結晶焼鈍、を行う。具体的には、例えば、インゴット又はビレット - 締め鍛造 - 1100~1400の温度での焼鈍 - 冷間鍛造(一次鍛造) - 再結晶温度~1400の温度での焼鈍 - 冷間鍛造(二次鍛造) - 再結晶温度~1400の温度での焼鈍を行う。

【0022】

次に、冷間圧延を行う。この冷間圧延の条件を調整することで、本発明のタンタルスパッタリングターゲットの配向率を制御することができる。具体的には、圧延ロールはロール径が小さいものがよく、500mm以下のものが好ましい。また、圧延速度はできるだけ速い方がよく、10m/min以上が好ましい。さらに、圧延を1回のみ実施する場合は、圧延率は高く80%超であることが好ましく、圧延を2回以上繰り返す場合は、圧延率は60%以上とし、ターゲットの最終厚みを圧延1回の場合と同じにする必要がある。圧延率は総計で80%超とするのが望ましい。

【0023】

10

20

30

40

50

次に、熱処理を行う。冷間圧延の条件と併せて、冷間圧延後に行う熱処理条件を調整することで、本発明のタンタルスパッタリングターゲットの配向率を制御することができる。具体的には熱処理温度は高い方が良く、好ましくは900～1400とする。圧延で導入される歪みの量にもよるが、再結晶組織を得るためには900以上の温度で熱処理する必要がある。一方、1400超で熱処理することは、経済的に好ましくない。この後、ターゲットの表面を機械加工、研磨加工等の仕上げ加工によって、最終的な製品に仕上げる。

【0024】

上記の製造工程によってタンタルスパッタリングターゲットを製造するが、本発明において、特に重要なことは、ターゲットのスパッタ面における結晶粒径又は結晶粒径と結晶配向を制御し、必要に応じて、さらにターゲットのスパッタ面の結晶配向において、(200)面の配向率を高くし、かつ、(222)面の配向率を低くすることである。

結晶粒径及び結晶配向の制御に大きくかわるのは、主として圧延工程である。圧延工程においては、圧延ロールの径、圧延速度、圧延率等のパラメータを制御することにより、圧延時に導入される歪みの量や分布を変えることが可能となり、(200)面の配向率及び(222)面の配向率の制御が可能となる。

結晶粒径又は配向率の調整を効果的に行うには、ある程度の繰り返しの条件設定が必要であるが、一旦結晶粒径及び(200)面の配向率及び(222)面の配向率の調整ができると、その製造条件を設定することにより、恒常的特性の(一定レベルの特性を持つ)ターゲットの製造が可能となる。

【0025】

通常、ターゲットを製造する場合には、圧延ロール径500mm以下の圧延ロールを使用し、圧延速度を10m/min以上、1パスの圧延率を8～12%、パス回数は15～25回とすることが有効である。しかし、本発明の結晶配向が達成できる製造工程であれば、必ずしも、この製造工程のみに限定する必要はない。一連の加工において、鍛造・圧延で鑄造組織を破壊するとともに、再結晶化を十分に行うという条件設定が有効である。冷間圧延のロールの材質(セラミックスロール、金属製ロール)に特に制限はないが、剛性の高いロールを使用するのが、より有効である。

さらに、溶解鑄造したタンタルインゴット又はピレットに鍛造し、圧延等の加工を加えた後は、再結晶焼鈍し、組織を微細かつ均一化するのが望ましい。

【実施例】

【0026】

次に、実施例に基づいて本発明を説明する。以下に示す実施例は、理解を容易にするためのものであり、これらの実施例によって本発明を制限するものではない。すなわち、本発明の技術思想に基づく変形及び他の実施例は、当然本発明に含まれる。

純度99.995%のタンタル原料を電子ビーム溶解し、これを鑄造して直径195mmのインゴットとした。次に、このインゴットを室温で締め鍛造して直径150mmとし、これを1100～1400の温度で再結晶焼鈍した。再度、これを室温で鍛造して厚さ100mm、直径150mmとし(一次鍛造)、これを再結晶温度～1400の温度で再結晶焼鈍した。さらに、これを室温で鍛造して厚さ70～100mm、直径150～185mmとし(二次鍛造)、これを再結晶温度～1400の温度で再結晶焼鈍して、ターゲット素材を得た。

【0027】

(実施例1)

実施例1では、得られたターゲット素材を、圧延ロール径400mmの圧延ロールを用いて、圧延速度10m/min、10%の圧延率で20パス、トータルの圧延率88%で冷間圧延して厚さ14mm、直径520mmとした。これを1400の温度で熱処理した。その後、表面を切削、研磨してターゲットとした。

以上の工程により、(200)面の配向率が82.6%、(222)面の配向率が13.4%の結晶組織を有し、平均結晶粒径は127.1μm、結晶粒径のバラツキが28.0

10

20

30

40

50

μmのタンタルスパッタリングターゲットを得ることができた。

【0028】

なお、結晶粒径は、電子顕微鏡にて、1500 μm × 1200 μmの視野で撮影した結晶組織写真に対して、analySIS FIVE (Soft imaging System)を用いて測定した。また、結晶粒径のバラツキは、ターゲット面内5箇所[中心+4箇所(直角方向に外周2箇所及び中心と外周2箇所の半分の点)]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。以下の実施例、比較例も同様にして測定した。

このスパッタリングターゲットを使用して、スパッタリングを実施したところ、放電電圧は615.3 V、放電電圧バラツキは14.5 Vであり、放電異常発生率は5.3%と良好であった。この結果を、表1に示す。

10

【0029】

通常、放電異常発生率を計算する場合は、電圧が電源の上限値である1000 Vまで達した回数を全放電回数で割り返すことで行うが、本実施例においても、同条件で行った。タンタル膜の成膜は、下記の条件で行った(以下の実施例、比較例も同様とした)。

<成膜条件>

電源：直流方式

電力：15 kW

到達真空度： 5×10^{-8} Torr

雰囲気ガス組成：Ar

スパッタガス圧： 5×10^{-3} Torr

スパッタ時間：15秒

20

【0030】

(実施例2)

実施例2では、得られたターゲット素材を、圧延ロール径400 mmの圧延ロールを用いて、圧延速度15 m/min、9%の圧延率で25パス、トータルの圧延率90%で冷間圧延して厚さ14 mm、直径520 mmとし、これを800の温度で熱処理した。その後、表面を切削、研磨してターゲットとした。

以上の工程により、(200)面の配向率が77.6%、(222)面の配向率が7.0%の結晶組織を有し、平均結晶粒径は66.3 μm、結晶粒径のバラツキが19.0 μmのタンタルスパッタリングターゲットを得ることができた。

30

このスパッタリングターゲットを使用して、スパッタリングを実施したところ、放電電圧は611.4 V、放電電圧バラツキは12.6 Vであり、放電異常発生率は3.1%と良好であった。この結果を、表1に示す。

【0031】

(実施例3)

実施例3では、得られたターゲット素材を、圧延ロール径400 mmの圧延ロールを用いて、圧延速度20 m/min、8%の圧延率で23パス、トータルの圧延率85%で冷間圧延して厚さ14 mm、直径520 mmとし、これを1000の温度で熱処理した。その後、表面を切削、研磨してターゲットとした。以上の工程により、(200)面の配向率が74.1%、(222)面の配向率が11.9%の結晶組織を有し、平均結晶粒径は80.4 μm、結晶粒径のバラツキが25.6 μmのタンタルスパッタリングターゲットを得ることができた。

40

このスパッタリングターゲットを使用して、スパッタリングを実施したところ、放電電圧は612.3 V、放電電圧バラツキは9.8 Vであり、放電異常発生率は6.4%と良好であった。この結果を、表1に示す。

【0032】

(実施例4)

実施例4では、得られたターゲット素材を、圧延ロール径500 mmの圧延ロールを用いて、圧延速度15 m/min、12%の圧延率で18パス、トータルの圧延率90%で

50

冷間圧延して厚さ14mm、直径520mmとし、これを900の温度で熱処理した。その後、表面を切削、研磨してターゲットとした。以上の工程により、(200)面の配向率が71.7%、(222)面の配向率が14.9%の結晶組織を有し、平均結晶粒径は51.9 μ m、結晶粒径のパラッキが16.4 μ mのタンタルスパッタリングターゲットを得ることができた。

このスパッタリングターゲットを使用して、スパッタリングを実施したところ、放電電圧は611.8V、放電電圧パラッキは17.7Vであり、放電異常発生率は4.5%と良好であった。この結果を、表1に示す。

【0033】

(実施例5)

実施例5では、得られたターゲット素材を、圧延ロール径500mmの圧延ロールを用いて、圧延速度20m/min、12%の圧延率で15パス、トータルの圧延率85%で冷間圧延して厚さ14mm、直径520mmとし、これを1200の温度で熱処理した。その後、表面を切削、研磨してターゲットとした。以上の工程により、(200)面の配向率が70.3%、(222)面の配向率が16.1%の結晶組織を有し、平均結晶粒径は98.1 μ m、結晶粒径のパラッキが24.8 μ mのタンタルスパッタリングターゲットを得ることができた。

このスパッタリングターゲットを使用して、スパッタリングを実施したところ、放電電圧は612.6V、放電電圧パラッキは7.6Vであり、放電異常発生率は9.6%と良好であった。この結果を、表1に示す。

【0034】

(比較例1)

比較例1では、得られたターゲット素材を、圧延ロール径650mmの圧延ロールを用いて、圧延速度15m/min、15%の圧延率で10パス、トータルの圧延率80%で冷間圧延して厚さ14mm、直径520mmとし、これを800の温度で熱処理した。その後、表面を切削、研磨してターゲットとした。以上の工程により、(200)面の配向率が43.6%、(222)面の配向率が39.1%の結晶組織を有し、平均結晶粒径は74.4 μ m、結晶粒径のパラッキが48.2 μ mのタンタルスパッタリングターゲットを得ることができた。

このスパッタリングターゲットを使用して、スパッタリングを実施したところ、放電電圧は622.5V、放電電圧パラッキは17.0Vであり、放電異常発生率は16.6%と悪かった。この結果を、表1に示す。

【0035】

(比較例2)

比較例2では、得られたターゲット素材を、圧延ロール径500mmの圧延ロールを用いて、圧延速度10m/min、13%の圧延率で11パス、トータルの圧延率78%で冷間圧延して厚さ14mm、直径520mmとし、これを800の温度で熱処理した。その後、表面を切削、研磨してターゲットとした。以上の工程により、(200)面の配向率が64.8%、(222)面の配向率が15.1%の結晶組織を有し、平均結晶粒径は64.2 μ m、結晶粒径のパラッキが49.6 μ mのタンタルスパッタリングターゲットを得ることができた。

このスパッタリングターゲットを使用して、スパッタリングを実施したところ、放電電圧は627.0V、放電電圧パラッキは18.0Vであり、放電異常発生率は20.5%と悪かった。この結果を、表1に示す。

【0036】

(比較例3)

比較例3では、得られたターゲット素材を、圧延ロール径500mmの圧延ロールを用いて、圧延速度20m/min、7%の圧延率で23パス、トータルの圧延率90%で冷間圧延して厚さ14mm、直径520mmとし、これを800の温度で熱処理した。その後、表面を切削、研磨してターゲットとした。以上の工程により、(200)面の配

10

20

30

40

50

向率が71.2%、(222)面の配向率が18.3%の結晶組織を有し、平均結晶粒径は39.8 μ m、結晶粒径のパラッキが10.9 μ mのタンタルスパッタリングターゲットを得ることができた。

このスパッタリングターゲットを使用して、スパッタリングを実施したところ、放電電圧は610.4V、放電電圧パラッキは24.2Vであり、放電異常発生率は26.2%と悪かった。この結果を、表1に示す。

【0037】

(比較例4)

比較例4では、得られたターゲット素材を、圧延ロール径500mmの圧延ロールを用いて、圧延速度20m/min、20%の圧延率で9パス、トータルの圧延率86%で冷間圧延して厚さ14mm、直径520mmとし、これを1000の温度で熱処理した。その後、表面を切削、研磨してターゲットとした。以上の工程により、(200)面の配向率が71.6%、(222)面の配向率が12.1%の結晶組織を有し、平均結晶粒径は142.0 μ m、結晶粒径のパラッキが46.8 μ mのタンタルスパッタリングターゲットを得ることができた。

このスパッタリングターゲットを使用して、スパッタリングを実施したところ、放電電圧は603.4V、放電電圧パラッキは28.4Vであり、放電異常発生率は18.3%と悪かった。この結果を、表1に示す。

【0038】

以上の実施例及び比較例が示すように、本願発明の条件の範囲にあるものはタンタルスパッタリングターゲットの放電電圧を低くしてプラズマを発生し易くすると共に、プラズマの安定性を向上させる効果を有する。すなわち、比較例に比べて、放電電圧を下げることができ、放電電圧のパラッキを低く抑えることができ、さらに放電異常発生率を低減できるという優れた効果を有する。

【0039】

10

20

【表 1】

	(200)配向率 (%)	(222)配向率 (%)	平均粒径 (μm)	粒径のバラつき (μm)	放電電圧 (V)	最大 (V)	最小 (V)	放電電圧バラつき (V)	放電異常発生率 (%)
実施例1	82.6	13.4	127.1	28.0	615.3	615.1	600.6	14.5	5.3
実施例2	77.6	7.0	66.3	19.0	611.4	617.5	604.9	12.6	3.1
実施例3	74.1	11.9	80.4	25.6	612.3	617.2	607.4	9.8	6.4
実施例4	71.7	14.9	51.9	16.4	611.8	619.3	601.6	17.7	4.5
実施例5	70.3	16.1	98.1	24.8	612.6	616.4	608.8	7.6	9.6
比較例1	43.6	39.1	74.4	48.2	622.5	631.0	614.0	17.0	16.6
比較例2	64.8	15.1	64.2	49.6	627.0	636.0	618.0	18.0	20.5
比較例3	71.2	18.3	39.8	10.9	610.4	617.8	593.6	24.2	26.2
比較例4	71.6	12.1	142.0	46.8	603.4	620.7	592.3	28.4	18.3

【産業上の利用可能性】

【0040】

本発明は、タンタルスパッタリングターゲットを提供するものであり、ターゲットのスパッタ面における結晶粒径又は結晶粒径と結晶配向を制御することによって、タンタルスパッタリングターゲットの放電電圧を低くしてプラズマを発生し易くすると共に、プラズマの安定性を向上させる効果を有する。本発明のタンタルスパッタリングターゲットは特に

10

20

30

40

50

、活発なCuの拡散による配線周囲の汚染を効果的に防止することができるTa膜又はTa₂N膜などからなる拡散バリア層の形成に有用である。

【手続補正書】

【提出日】平成26年2月18日(2014.2.18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(削除)

【請求項2】

タンタルスパッタリングターゲットのスパッタ面において、(200)面の配向率が70%を超え、かつ(222)面の配向率が30%以下であり、さらに平均結晶粒径が50μm以上150μm以下であり、かつ結晶粒径のばらつきが30μm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3】

タンタルスパッタリングターゲットのスパッタ面において、(200)面の配向率が80%以上、かつ(222)面の配向率が20%以下であり、さらに平均結晶粒径が50μm以上150μm以下であり、かつ結晶粒径のばらつきが30μm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4】

請求項2～3のいずれかに記載のスパッタリングターゲットを用いて形成した拡散バリア層用薄膜。

【請求項5】

請求項4記載の拡散バリア層用薄膜が用いられた半導体デバイス。

【請求項6】

(削除)

【請求項7】

溶解鑄造したタンタルインゴットを鍛造及び再結晶焼鈍した後、圧延及び熱処理し、ターゲットのスパッタ面において、(200)面の配向率が70%を超え、かつ(222)面の配向率が30%以下であり、さらに平均結晶粒径が50μm以上150μm以下であり、かつ結晶粒径のばらつきが30μm以下である結晶組織を形成す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の製造方法。

【請求項8】

溶解鑄造したタンタルインゴットを鍛造及び再結晶焼鈍した後、圧延及び熱処理し、ターゲットのスパッタ面において、(200)面の配向率が80%以上、かつ(222)面の配向率が20%以下であり、さらに平均結晶粒径が50μm以上150μm以下であり、かつ結晶粒径のばらつきが30μm以下である結晶組織を形成す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の製造方法。

【請求項9】

圧延ロール径500mm以下の圧延ロールを用いて、圧延速度10m/分以上、圧延率80%超で冷間圧延することを特徴とする請求項7～8のいずれかに記載のタンタルスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項10】

温度900(超)～1400で熱処理することを特徴とする請求項7～9のいずれかに記載のタンタルスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項11】

圧延及び熱処理後、切削、研磨により表面仕上げを行うことを特徴とする請求項7～1

0のいずれかに記載のタンタルスパッタリングターゲットの製造方法。

【手続補正書】

【提出日】平成26年7月25日(2014.7.25)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

タンタルスパッタリングターゲットのスパッタ面において、(200)面の配向率が70%を超え、かつ(222)面の配向率が30%以下であり、さらに平均結晶粒径が50 μ m以上150 μ m以下であり、かつ結晶粒径のばらつきが30 μ m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】

タンタルスパッタリングターゲットのスパッタ面において、(200)面の配向率が80%以上、かつ(222)面の配向率が20%以下であり、さらに平均結晶粒径が50 μ m以上150 μ m以下であり、かつ結晶粒径のばらつきが30 μ m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3】

請求項1～2のいずれかに記載のスパッタリングターゲットを用いて形成した拡散バリア層用薄膜。

【請求項4】

請求項3に記載の拡散バリア層用薄膜が用いられた半導体デバイス。

【請求項5】

溶解鑄造したタンタルインゴットを鍛造及び再結晶焼鈍した後、圧延及び熱処理し、ターゲットのスパッタ面において、(200)面の配向率が70%を超え、かつ(222)面の配向率が30%以下であり、さらに平均結晶粒径が50 μ m以上150 μ m以下であり、かつ結晶粒径のばらつきが30 μ m以下である結晶組織を形成す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の製造方法。

【請求項6】

溶解鑄造したタンタルインゴットを鍛造及び再結晶焼鈍した後、圧延及び熱処理し、ターゲットのスパッタ面において、(200)面の配向率が80%以上、かつ(222)面の配向率が20%以下であり、さらに平均結晶粒径が50 μ m以上150 μ m以下であり、かつ結晶粒径のばらつきが30 μ m以下である結晶組織を形成す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の製造方法。

【請求項7】

圧延ロール径500mm以下の圧延ロールを用いて、圧延速度10m/分以上、圧延率80%超で冷間圧延することを特徴とする請求項5～6のいずれか一項に記載のタンタルスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項8】

温度900(超)～1400で熱処理することを特徴とする請求項5～7のいずれか一項に記載のタンタルスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項9】

圧延及び熱処理後、切削、研磨により表面仕上げを行うことを特徴とする請求項5～8のいずれかに記載のタンタルスパッタリングターゲットの製造方法。

【手続補正書】

【提出日】平成27年9月3日(2015.9.3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

タンタルスパッタリングターゲットのスパッタ面において、(200)面の配向率が70%を超え、かつ(222)面の配向率が30%以下であり、さらに平均結晶粒径が50 μ m以上150 μ m以下であり、かつ結晶粒径のばらつきが30 μ m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】

タンタルスパッタリングターゲットのスパッタ面において、(200)面の配向率が80%以上、かつ(222)面の配向率が20%以下であり、さらに平均結晶粒径が50 μ m以上150 μ m以下であり、かつ結晶粒径のばらつきが30 μ m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 3】

溶解鑄造したタンタルインゴットを鍛造及び再結晶焼鈍した後、圧延及び熱処理し、ターゲットのスパッタ面において、(200)面の配向率が70%を超え、かつ(222)面の配向率が30%以下であり、さらに平均結晶粒径が50 μ m以上150 μ m以下であり、かつ結晶粒径のばらつきが30 μ m以下である結晶組織を形成す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の製造方法。

【請求項 4】

溶解鑄造したタンタルインゴットを鍛造及び再結晶焼鈍した後、圧延及び熱処理し、ターゲットのスパッタ面において、(200)面の配向率が80%以上、かつ(222)面の配向率が20%以下であり、さらに平均結晶粒径が50 μ m以上150 μ m以下であり、かつ結晶粒径のばらつきが30 μ m以下である結晶組織を形成す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の製造方法。

【請求項 5】

圧延ロール径500mm以下の圧延ロールを用いて、圧延速度10m/分以上、圧延率80%超で冷間圧延することを特徴とする請求項 3 ~ 4のいずれか一項に記載のタンタルスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項 6】

温度900 より大きく 1400 以下の温度で熱処理することを特徴とする請求項 3 ~ 5のいずれか一項に記載のタンタルスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項 7】

圧延及び熱処理後、切削、研磨により表面仕上げを行うことを特徴とする請求項 3 ~ 6のいずれかに記載のタンタルスパッタリングターゲットの製造方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2013/082773
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C23C14/34(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) C23C14/34		
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.
Y	JP 2004-107758 A (Nikko Materials Co., Ltd.), 08 April 2004 (08.04.2004), paragraphs [0002] to [0027] & US 2005/0155856 A1 & EP 1541708 A1 & WO 2004/027109 A1 & DE 60334706 D & TW 225895 B & KR 10-2005-0057382 A & CN 1659305 A	1-11
X Y	WO 2012/020631 A1 (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 16 February 2012 (16.02.2012), paragraphs [0022], [0025] to [0049] & US 2013/0092534 A1 & EP 2604718 A1 & KR 10-2013-0008089 A & SG 186765 A & CN 103052733 A & TW 201209177 A	1, 6, 9-11 1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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	"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
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 27 December, 2013 (27.12.13)		Date of mailing of the international search report 14 January, 2014 (14.01.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082773

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 2012-528489 A (Arizona Board of Regents, for and on behalf of Arizona State University), 12 November 2012 (12.11.2012), paragraph [0090] & US 2011/0227203 A1 & EP 2436029 A & WO 2010/065542 A1 & TW 201035271 A & CN 102301835 A & KR 10-2011-0126102 A & SG 171917 A	4, 5
A	JP 2007-530789 A (Praxair S.T. Technology, Inc.), 01 November 2007 (01.11.2007), & US 2003/0089429 A1 & EP 1427865 A & WO 2003/025238 A1 & KR 10-2006-0135914 A & CN 1981065 A & IL 160890 D & TW 224147 B	1-11
A	WO 2011/061897 A1 (Toshiba Corp.), 26 May 2011 (26.05.2011), & US 2012/0267236 A1 & KR 10-2012-0082943 A	1-11

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 8 2 7 7 3									
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											
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											
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>1971-2013年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2013年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2013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	1971-2013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
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									
Y	JP 2004-107758 A (株式会社日鉱マテリアルズ) 2004.04.08, 段落 0002-0027 & US 2005/0155856 A1 & EP 1541708 A1 & WO 2004/027109 A1 & DE 60334706 D & TW 225895 B & KR 10-2005-0057382 A & CN 1659305 A	1-11									
X	WO 2012/020631 A1 (J X 日鉱日石金属株式会社) 2012.02.16, 段落 0022, 0025-0049 & US 2013/0092534 A1 & EP 2604718 A1 & KR 10-2013-0008089 A & SG 186765 A & CN 103052733 A & TW 201209177 A	1, 6, 9-11									
Y		1-11									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 27.12.2013		国際調査報告の発送日 14.01.2014									
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) 塩谷 領大	4G 4665								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3416									

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 8 2 7 7 3
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 2012-528489 A (アリゾナ・ボード・オブ・リージェンツ, フォー・アンド・オン・ビハーフ・オブ・アリゾナ・ステート・ユニバーシティ) 2012. 11. 12, 段落 0090 & US 2011/0227203 A1 & EP 2436029 A & WO 2010/065542 A1 & TW 201035271 A & CN 102301835 A & KR 10-2011-0126102 A & SG 171917 A	4, 5
A	JP 2007-530789 A (ブラックセア エス. ティ. テクノロジー、インコーポレイテッド) 2007. 11. 01, & US 2003/0089429 A1 & EP 1427865 A & WO 2003/025238 A1 & KR 10-2006-0135914 A & CN 1981065 A & IL 160890 D & TW 224147 B	1-11
A	WO 2011/061897 A1 (株式会社東芝) 2011. 05. 26, & US 2012/0267236 A1 & KR 10-2012-0082943 A	1-11

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。