

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-167635

(P2013-167635A)

(43) 公開日 平成25年8月29日(2013.8.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO 1 N 15/02 (2006.01)	GO 1 N 15/02 A	2 G O 5 9
GO 1 N 21/49 (2006.01)	GO 1 N 21/49 A	

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2013-80800 (P2013-80800) (22) 出願日 平成25年4月8日 (2013.4.8) (62) 分割の表示 特願2008-550326 (P2008-550326) の分割 原出願日 平成18年11月21日 (2006.11.21) (31) 優先権主張番号 11/331, 489 (32) 優先日 平成18年1月13日 (2006.1.13) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 500575824 ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド アメリカ合衆国ニュージャージー州07962-2245, モーリスタウン, コロンビア・ロード 101, ビー・オー・ボックス 2245 (74) 代理人 100140109 弁理士 小野 新次郎 (74) 代理人 100075270 弁理士 小林 泰 (74) 代理人 100096013 弁理士 富田 博行 (74) 代理人 100092967 弁理士 星野 修
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属材料の液体一粒子分析

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 金属含有物品中の不純物を検出する方法の提供。

【解決手段】 金属材料の一部分を金属物品から取り出し、酸または塩基を含む液体中に可溶化して、液体試料を生成する。液体試料を入射レーザー光線にかけ、試料から散乱された光を検出する。本発明は、物理蒸着ターゲット材料を分析する方法を含む。ターゲット材料の一部分をターゲットから取り出し、酸を含む溶液で濯ぐ。ターゲット材料の一部分を溶解させて、液体試料を生成する。試料を入射レーザー光線にかけ、レーザー光線の散乱を検出して、特定のサイズの範囲内の試料中に存在する粒子の数を測定する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属含有物品中の不純物を検出する方法であって、
金属材料を含む物品を提供すること、
前記金属材料の一部分を取り出すこと、
金属材料の前記一部分を酸又は塩基に溶解して不溶解性不純物を含む液体試料を生成させること、ここで、前記不純物は、非金属粒子、混在物、及びそれらの組み合わせのうちの少なくとも 1 つである、
前記溶解工程の前記液体試料に、入射レーザー光線及び非コヒーレント広帯域光線のうちの少なくとも 1 つをあてること、
前記液体試料中の不純物から散乱された光を検出すること、及び
前記検出工程に基づいて、前記液体試料中に存在する粒子の数を計測するか、及び／又は、前記液体試料中に存在する粒子の粒子径を測定すること、
を含む方法。

10

【請求項 2】

請求項 1 記載の方法であって、前記金属材料が、Al、Cu、Ti、Ta、Co、W、又はこれらの合金から選択される方法。

【請求項 3】

請求項 1 記載の方法であって、前記液体試料が、前記溶解工程後にろ過されることなく、入射レーザー光線及び非コヒーレント広帯域光線のうちの少なくとも 1 つにあてられる方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属含有物品中の不純物を検出する方法及び物理蒸着ターゲット材料を分析する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

高純度金属及び高純度金属合金は、幅広い技術分野においてますます重要になっている。高純度金属にとって非常に重要な分野の一つは半導体製造である。半導体構造物の場合、金属純度は、半導体デバイスの品質及び機能にかなり影響し得る。従って、原料物質中に存在する不純物は、半導体製造に使用するための適合性を左右する可能性があるため、原料物質中に存在する不純物を検出する及び／または定量化するための技術を開発することはますます重要になっている。

30

【0003】

物理蒸着（PVD）方法は、半導体の製造の際に様々な基板（例えば半導性基板が挙げられるがこれに限定されるものではない）の上に薄い金属膜を形成するために広く使用されている。代表的な PVD 装置 10 の一部分の略図を図 1 に示す。装置 10 は、ターゲットアセンブリ 12 を含む。図示されたターゲットアセンブリは、PVD または“スパッタリング”ターゲット 16 を連結するバックングプレート 14 を含む。これとは別のアセンブリ形状（図示せず）は、一体型のバックングプレート及びターゲットを有する。

40

【0004】

通常、装置 10 は、堆積事象の間に基板を支持するための基板ホルダー 18 を含むことになる。基板 20、例えば半導性材料ウェーハは、ターゲット 16 から間隔を置いて供給される。ターゲット 16 の表面 17 はスパッタリング表面と呼ばれる。稼働中、スパッタされる材料 18 は、ターゲットの表面 17 から追いつき、基板を含むスパッタリングチャンバ内部の表面の上に堆積し、層または薄膜 22 が形成される。

【0005】

スパッタリング利用系 10 は、最も一般には、真空チャンバを用いて、例えば、DC マグネトロンスパッタリングまたは高周波（RF）スパッタリングによって実現される。

50

金属及び合金を含む様々な材料を、物理蒸着を使用して堆積することができる。一般的なターゲット材料としては、例えば、アルミニウム、チタン、銅、タンタル、ニッケル、モリブデン、金、銀、白金及びこれらの合金を挙げられる。スパッタリングターゲットは通常、高純度材料から製造される。しかしながら、ターゲット材料中の微小な粒子または混在物、例えば酸化物又は他の非金属不純物でさえも、堆積した膜に影響することがあり、欠陥があるデバイス又は不完全なデバイスを生じる可能性がある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

例えば酸化物のような不純物に関する金属材料（例えばPVDターゲット材料）の従来の分析は通常、材料の小さな試料を酸中に溶解させる溶解法を必要とする。得られた溶液をろ過して、フィルター表面に不溶解粒子を保持する。フィルター表面に保持された粒子のサイズ及び数を次に測定して、金属材料中に存在する不純物粒子の量を確定する。しかしながら、この従来の方法は、多数の問題を提起する。第1に、粒子は、ろ過プロセスの最中に凝集して、不正確なサイズ及び数のデータを与える。第2に、粒子を測定するために使用される画像化システムは、約2ミクロンを超えるサイズを有する粒子を検出することに限定される。第3に、この方法は比較的労力と時間を要する。従って、金属材料分析のための代替的な方法を開発することが望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、一態様において、金属含有物品中の不純物を検出する方法を包含する。分析すべき金属材料を含む物品が提供される。金属材料の一部を取り出し、酸を含む液体中に可溶化して、液体試料を生成する。液体試料を入射レーザー光線にかけ、試料から散乱した光を検出する。

【0008】

本発明は、一態様において、物理蒸着ターゲット材料を分析する方法を包含する。ターゲット材料の一部をターゲットから取り出し、酸を含む溶液で濯ぐ。材料の一部によって含まれる金属を溶解させることによって、分析用に試料を作製する。試料を入射レーザー光線にかけ、レーザー光線の散乱を検出して、特定のサイズの範囲内の試料中に存在する粒子の数を測定する。

【0009】

本発明の好適な具体例を、添付図面に関して以下に説明する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の一態様として、金属材料の分析のために利用することができる新規な方法が提示される。本発明の方法は、特に、材料中の不純物及び／または粒子欠陥が材料の特定目的に対する有用性または材料の適合性を左右することがある高純度金属材料に関して、材料品質を決定するために極めて有用となることができる。

【0011】

本発明の方法の用途に関して、特に関心が持たれている分野は、物理蒸着ターゲット材料における不純物及び／または粒子欠陥を決定する及び／または定量化する分野である。本方法を利用して、ターゲットの形成において最終製造工程の前に材料適合性を決定できるか、又はターゲット形成の後、任意のスパッタリング事象の前か若しくはターゲット材料の一部がスパッタリングプロセスによって取り出された後に利用することができる。本発明の方法は、また、物理蒸着された膜及び層の分析のために役に立つ可能性がある。特定の場合に、ターゲット材料及び得られた膜の両方を分析して、堆積した層中に存在する粒子若しくは不純物がターゲット中の粒子若しくは不純物の存在の結果であるか又は追加の若しくは別のファクターが、得られた膜中に存在する汚染物に寄与するかを決定することができる。

【0012】

本発明の方法を、ターゲット材料及び堆積した膜の分析という観点から説明するが、本発明の方法が、それらに代わる別の金属及び合金材料を分析することにも適していることは理解されるはずである。従って、本発明は、他の金属物品、特に、粒子及び汚染物の存在が所期の目的に対する物品の適合性に影響し得るような金属物品について前記方法を実施することを想定している。

【0013】

本発明に従う方法の概略を、図2を参照しつつ説明する。初めのプロセス100において、分析すべき物理蒸着ターゲットの一部分または他の金属の物品を、例えば切断するか又は別のやり方で取り出すことによって、分析すべき材料を得る。取り出された部分を次に好ましくは洗浄するか又は濯いで、分析の前に任意の表面汚染物を取り出すことができる。代表的な濯ぎ溶液は、例えば、ターゲット材料が少なくともわずかに可溶である酸または塩基溶液である。

10

【0014】

本発明の方法を実施する場合、全ての試薬及び分析溶液を、好ましくは、高純度又は超純粋材料を使用して調製し、加えて、分析すべき材料と接触させる前にろ過する。

使用する前記材料の一部分のサイズは、特定の量に限定されるものではなく、例えば、約10～約30グラムとすることができる。好ましくは、試料の質量は、物品を代表する試料を構成するのに十分に大きい。本発明は、入手可能な材料が限定されている場合、例えば堆積した材料を分析する場合には、より小さな試料を使用することを想定していることは理解できるはずである。

20

【0015】

図2に示すように、分析すべき前記材料の一部分を使用して、後続のプロセス200における液体試料を調製する。本明細書では、“液体試料”という用語は、液体を含む試料（例えば液体溶液が挙げられるがこれに限定されるものではない。）を指し、該試料は粒子及び／または不溶解材料を含有してよい。通常、液体試料は、溶解した金属材料によって供給される溶液及び汚染物粒子から本質的になるか又はこれらからなる。

【0016】

液体試料の調製は、金属材料を適切な溶媒中に溶解させることを含む。使用することができる適切な溶媒は、金属材料を溶解させるのに十分な量及び強度を有する酸溶液である。これに代わる別の適切な溶媒は、金属材料を溶解させるのに十分な量及び強度を有する塩基溶液である。当業者には理解できるように、利用する強度及び特定の酸または塩基を、ターゲット材料の単数若しくは複数の金属または合金に基づいて決定することができる。本発明に従う方法を利用して分析ことができる代表的なターゲット材料は、Cu、Al、Ti、Ta、Ru、W、Au、Ag、Mo、Co、Ni、Se、Te、Ge、Sn、Pb、並びにこれらの混合物及び合金が挙げられるがこれらに限定されるものではない金属材料または金属を含む合金とすることができる。従って、適切な酸、酸混合物、塩基または塩基混合物を、分析すべき特定の材料を溶解するために選択することができる。

30

【0017】

従来の溶解法とは異なり、金属の溶解後にろ過することなく、本発明の調製された液体試料を分析する。ろ過を避けることによって、ろ過の最中の粒子の凝集が回避される。従って、粒子数の計測の最中に生じる誤差は少ない。

40

【0018】

図2に示すように、調製された液体試料を、プロセス300においてレーザー光線にかけることができる。プロセス300を、レーザー計数装置を用いて実施することができる。他に、プロセス300は、非コヒーレントの広帯域光源計数装置から放出される広帯域光線を利用することができる。本発明の方法を、レーザー分析に関して以下に説明するが、本発明の方法は、広帯域光源を利用する場合にもあてはまることは理解できるはずである。

【0019】

試料を入射レーザー光線にかける場合、試料内部の粒子は光線の散乱を引き起こす。従

50

って、散乱検出工程 400 を実施して、液体試料内部に存在する粒子の粒子カウント及びサイズについての情報を提供することができる。

【0020】

プロセス工程 300 及び 400 を好ましくは、レーザー源及び光学的検出器または検出器アレイを含む液体粒子カウンターを利用して実施する。液体レーザー粒子カウンターの従来の使用は通常、水質分析、及び場合によっては液体化学試薬／溶媒純度分析に限定されてきた。しかしながら、本研究は、本発明の方法が、適切に鋭敏な市販の液体粒子カウンターを利用して実施でき、溶解した金属試料を含む液体中の汚染物粒子含量を正確に分析することができることを明らかにする。利用することができる代表的な市販の粒子カウンターは、リキラズ (LIQUILAZ) (登録商標) カウンター (パーティクル・メジャリング・システムズ、Inc. コロラド州ボールダー) である。

10

【0021】

物理蒸着ターゲット材料から調製した液体試料を分析する場合、液体試料中に存在する粒子は、通常、溶解の前にターゲット材料中に存在した酸化物または他の非金属粒子／混在物を含有する。本明細書では、混在物という用語は、金属／合金の構成要素ではなく、金属／合金中に存在する任意の無機化合物を指し、黒鉛、カーバイド及びサルフェートが挙げられるがこれらに限定されるものではない。通常、こうした粒子は、粒度 (粒子径) 約 20 ミクロン未満の粒子からなる。従って、本発明のためには、適切な液体レーザー分析系は、粒度 20 ミクロン未満を有する粒子を検出し、その数を計測するのに十分な感度を有する。

20

【0022】

入射レーザー光線の波長は、特定の値に限定されるわけではない。適切なレーザー波長を、分析する／計数すべき特定の粒度範囲に基づいて決定することができる。

入射光線のために選択される特定の波長は、液体試料の溶液による入射光線の偏向又は散乱が最小量または無視できるほどであるようなものであることが好ましい。従って、光線の散乱は実質的に、液体試料内部の粒子が原因となり得る。

【0023】

検出器アレイを提供して、散乱検出プロセス 400 を実施することができる。得られた散乱パターンに基づいて、粒度を測定することができる。

ある範囲内の粒度が液体試料中に存在する場合、試料を第 1 のレーザー波長にかけることができ、第 1 のレーザーから生じる散乱されたパターンの検出の後に、液体試料を、第 1 のレーザー光線と異なる波長を有する第 2 のレーザー光線にかけることができる。様々な波長を使用した追加の回のレーザー分析を実施して、粒度情報を最大限に引き出すことができる。液体レーザー分析感度は波長に依存するので、短い波長を利用して、小さな粒子 (0.2 ミクロンという小さなサイズ) を検出することができる。

30

【0024】

特定の場合に、高純度ターゲット材料は、非常に小さな (5 ミクロン以下) 粒度を有する粒子／混在物のみを含む。特定の場合に、粒子は、サイズ約 1 ミクロン未満の粒子からなる。本発明の方法を利用して、きわめて高純度の PVD ターゲットの中にさえも存在する非金属粒子／混在物の場合の粒子の数及び粒度を正確に測定できる。特定の場合に、約 1 nm の解像度でサイズを測定することができる。従って、本発明の方法は、以前の方法が許容可能な大きさの粒子よりもはるかに小さな粒子を検出し、分析することができる。加えて、本発明の処理方法は、従来利用されてきた溶解／ろ過法よりも労力を要しない。

40

【0025】

図 3 を参照すると、これは、スパッタリングターゲット性能に対する粒子カウントの相関を示す。図 3 に示したデータは、リキラズ (登録商標) SO2 粒子カウンターに結合した CLS700 液体サンプラーを利用して、3 つの銅合金スパッタリングターゲットから得た。図に示したように、本発明の方法を利用して得られた粒子カウント情報は、半導体製造用の特定のターゲットの観測された適合性と十分な相関関係を有する。こうした結果は、本発明によるターゲット材料の分析は、ターゲット適合性を予測するか又は示すこと

50

ができる汚染物粒子／混在物含量を測定することができることを示す。本発明による分析を利用して、ターゲット製造の最中に又はターゲットを使用する前にターゲット材料を分析することができる。さらに、本方法をターゲット及び／または膜分析のために使用することにより、堆積した膜またはデバイス構造物が汚染されているか又はデバイス構造物に欠陥が生じている場合にスパッタリングシステムの故障診断を行うことができる。このような情報は、特定のターゲットの全て若しくは一部分が、汚染物、粒子及び／若しくは混在物を含むか、または、汚染物若しくは欠陥が、他のソース若しくは影響が原因で導入されつつあるかを示すことができる。

【0026】

本発明の方法は、物理蒸着ターゲット材料及び堆積した充填材料を分析することに加えて、金属材料（例えばIMPコイル及びアノード材料など）の分析といった用途のために特に有用となり得る。

本願は、以下の発明を含む。

【0027】

[請求項1]

金属含有物品中の不純物を検出する方法であって、
金属材料を含む物品を提供すること、
前記金属材料の一部分を取り出すこと、
液体中に金属材料の前記一部分を可溶化させて、液体試料を調製すること、
前記液体試料を入射レーザー光線及び非コヒーレント広帯域光線のうちの少なくとも1つ
にかけること、及び
前記液体試料から散乱された光を検出すること
を含み、前記液体は酸溶液または塩基溶液のうちの1つである、前記方法。

[請求項2]

前記金属材料中に存在する前記不純物は、前記金属材料中に存在する非金属粒子及び混在物のうちの少なくとも1つを含む、請求項1に記載の方法。

[請求項3]

前記金属材料中に存在する前記不純物は、前記非金属粒子及び混在物のうちの少なくとも1つから実質的になる、請求項1に記載の方法。

[請求項4]

前記液体試料中に存在する不純物は、サイズ範囲100・未満の粒子を含む、請求項1に記載の方法。

[請求項5]

前記液体試料中に存在する不純物は粒子を含み、前記試料中の全ての粒子は、粒度約1・未満を有する、請求項1に記載の方法。

[請求項6]

前記液体試料中に存在する粒子の数を計測することをさらに含む、請求項5に記載の方法。

[請求項7]

散乱光を検出することが、散乱パターンを得ることを含み、前記散乱パターンに基づいて、前記液体試料中に存在する粒子状不純物の粒度を測定することをさらに含む、請求項1に記載の方法。

[請求項8]

測定された粒度は100・未満である、請求項7に記載の方法。

[請求項9]

前記測定された粒度は直径20・未満である、請求項7に記載の方法。

[請求項10]

前記測定された粒度は1・未満である、請求項7に記載の方法。

[請求項11]

前記測定された粒度は0.5・未満である、請求項7に記載の方法。

10

20

30

40

50

[請求項 12]

前記金属含有物品はスパッタリングターゲットである、請求項 1 に記載の方法。

[請求項 13]

前記金属材料の前記一部分は、前記ターゲットからの任意のスパッタリングの前に取り出される、請求項 12 に記載の方法。

[請求項 14]

前記金属材料の前記一部分は、前記ターゲットからのスパッタリングが生じた後に取り出される、請求項 12 に記載の方法。

[請求項 15]

前記金属含有物品は、スパッタリングターゲットからのスパッタリングによって堆積された前記金属材料の層を含む、請求項 1 に記載の方法。

10

[請求項 16]

前記入射レーザー光線は、第 1 の波長を有する第 1 のレーザー光線であり、前記液体試料を第 1 の入射レーザー光線にかけた後に、前記液体試料を前記第 1 の波長と異なる第 2 の波長を有する第 2 の入射レーザー光線にかけることをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

[請求項 17]

前記第 1 のレーザー光線からの散乱は、第 1 のサイズの範囲内の第 1 の組の粒子に関する粒度及び計数情報を提供し、第 2 のレーザー光線からの散乱は、第 2 のサイズの範囲内の第 2 の組の粒子に関する粒度及び計数情報を提供する、請求項 16 に記載の方法。

20

[請求項 18]

物理蒸着ターゲット材料を分析する方法であって、

前記ターゲット材料の一部分を、ターゲットから取り出すこと、
材料の前記一部分を、酸を含む溶液で濯ぐこと、

液体中の材料の前記一部分に含まれる金属を溶解させることによって、分析のための試料を調製すること、

前記試料をレーザー光線及び非コヒーレント広帯域光線から選択される入射光線にかけること、及び

前記レーザー光線の散乱を検出して、ある粒度の範囲内の前記試料中に存在する粒子の数を計測すること

30

を含む前記方法。

[請求項 19]

前記試料中に存在する前記粒子は、非金属化合物及び混在物のうちの少なくとも 1 つを含む、請求項 18 に記載の方法。

[請求項 20]

前記粒度範囲は 20・未満である、請求項 18 に記載の方法。

[請求項 21]

前記ターゲット材料は、Al、Cu、Ti、Ta、Ru、W、Au、Ag、Mo、Co、Ni、Se、Ni、Se、Te、Ge、Sn 及び Pb からなる群から選択される少なくとも 1 つの金属を含む、請求項 18 に記載の方法。

40

【図面の簡単な説明】

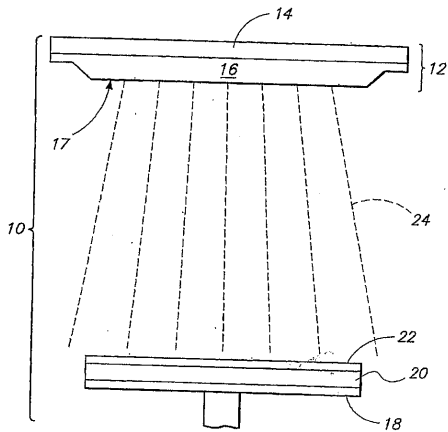
【0028】

【図 1】 代表的な物理蒸着装置の一部分の概略図である。

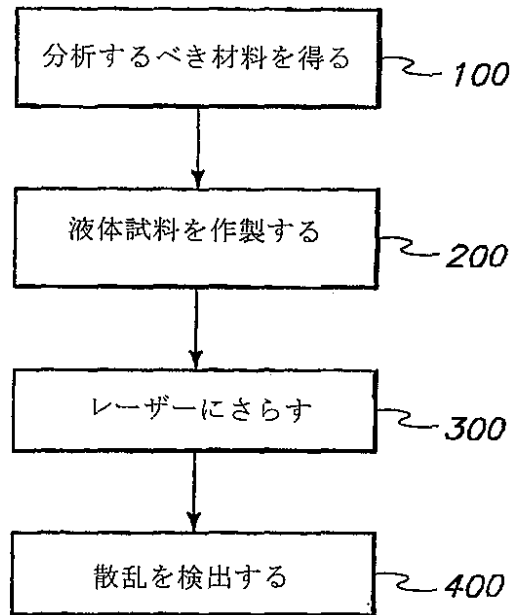
【図 2】 本発明の一態様による方法を概略を示す流れ図である。

【図 3】 本発明の方法によって測定した、スパッタリングターゲット性能に対する粒子カウンタの相関を示す。

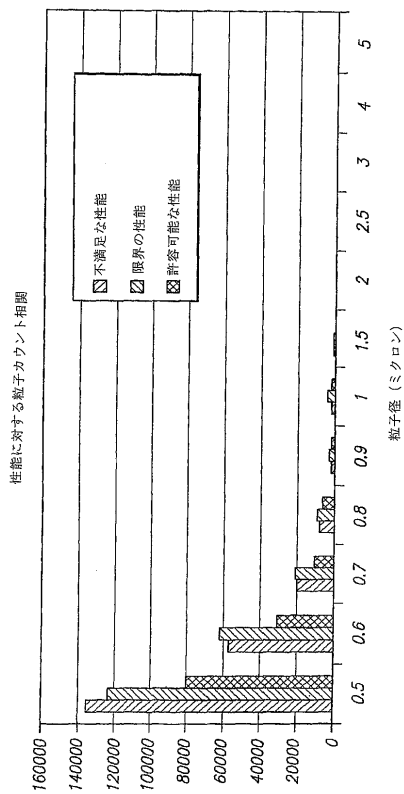
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(74)代理人 100098590

弁理士 中田 隆

(72)発明者 ストロサーズ, スーザン・ディー

アメリカ合衆国ワシントン州 9 9 2 1 7, スポーケン, ノース・フォーカー・ロード 1 2 4 2 6

(72)発明者 カードクス, ジャニン・ケイ

アメリカ合衆国ワシントン州 9 9 0 3 7, ヴェラデール, サウス・ウィングート・レイン 5 1 1
3

(72)発明者 クラーク, ブレット・エム

アメリカ合衆国ワシントン州 9 9 2 0 6, スポーケン, サウス・メリッサ 3 4 1 2

Fターム(参考) 2G059 BB09 CC19 EE01 EE02 GG01 GG03 KK01 KK04