

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3782353号

(P3782353)

(45) 発行日 平成18年6月7日(2006.6.7)

(24) 登録日 平成18年3月17日(2006.3.17)

(51) Int. Cl.

C 2 3 C 14/34 (2006.01)

F I

C 2 3 C 14/34

A

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2001-539935 (P2001-539935)	(73) 特許権者	591007860
(86) (22) 出願日	平成12年10月24日(2000.10.24)		株式会社日鉱マテリアルズ
(86) 国際出願番号	PCT/JP2000/007411		東京都港区虎ノ門2丁目10番1号
(87) 国際公開番号	W02001/038598	(74) 代理人	100093296
(87) 国際公開日	平成13年5月31日(2001.5.31)		弁理士 小越 勇
審査請求日	平成14年2月12日(2002.2.12)	(72) 発明者	福世 秀秋
(31) 優先権主張番号	特願平11-331073		茨城県北茨城市華川町白場187番地4
(32) 優先日	平成11年11月22日(1999.11.22)		株式会社日鉱マテリアルズ磯原工場内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	新藤 裕一朗
			茨城県北茨城市華川町白場187番地4
			株式会社日鉱マテリアルズ磯原工場内
		(72) 発明者	高橋 秀行
			茨城県北茨城市華川町白場187番地4
			株式会社日鉱マテリアルズ磯原工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スパッタリング用チタンターゲット

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

スパッタリング用チタンターゲットに含有する酸素が20ppm以下であり、該ターゲットの平均結晶粒径が20μm以下であることを特徴とするスパッタリング用チタンターゲット。

【請求項2】

ヴィッカーズ硬度(Vs)が120以下であることを特徴とする請求項1記載のスパッタリング用チタンターゲット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スパッタリング用チタンターゲットに含有する酸素、窒素、水素等のガス成分の不純物濃度を著しく低減させ、成膜時のパーティクルの発生を効果的に抑えることのできる高品質のスパッタリング用チタンターゲットに関する。

なお、本明細書中に記載する酸素、窒素、水素等のガス成分の不純物濃度については全て質量分率で表示する。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体の飛躍的な進歩に端を発して様々な電子機器が生まれ、さらにその性能の向上と新しい機器の開発が日々刻々なされている。

10

20

このような中で、電子、デバイス機器がより微小化し、かつ集積度が高まる方向にある。これら多くの製造工程の中で多数の薄膜が形成されるが、チタンもその特異な金属的性質からチタン及びその合金膜、チタンシリサイド膜、あるいは窒化チタン膜などとして、多くの電子機器薄膜の形成に利用されている。

このようなチタン（合金、化合物を含む）の薄膜を形成する場合に、注意を要することは、それ自体が極めて高い純度を必要とすることである。

#### 【0003】

半導体装置等に使用される薄膜派は一層薄くかつ短小化される方向にあり、相互間の距離が極めて小さく集積密度が向上しているために、薄膜を構成する物質あるいはその薄膜に含まれる不純物が隣接する薄膜に拡散するという問題が発生する。これにより、自膜及び隣接膜の構成物質のバランスが崩れ、本来所有していなければならない膜の機能が低下するという大きな問題が起こる。

10

#### 【0004】

このような薄膜の製造工程において、数百度に加熱される場合があり、また半導体装置を組み込んだ電子機器の使用中でも温度が上昇する。このような温度上昇は前記物質の拡散速度をさらに上げ、拡散による電子機器の機能低下に大きな問題を生ずることとなる。

また、一般に上記のチタン及びその合金膜、チタンシリサイド膜、あるいは窒化チタン膜等はスパッタリングや真空蒸着などの物理的蒸着法により形成することができる。この中で最も広範囲に使用されているスパッタリング法について説明する。このスパッタリング法は陰極に設置したターゲットに、Ar<sup>+</sup>などの正イオンを物理的に衝突させてターゲットを構成する金属原子をその衝突エネルギーで放出させる手法である。

20

#### 【0005】

窒化物を形成するにはターゲットとしてチタンまたはその合金（TiAl合金など）を使用し、アルゴンガスと窒素の混合ガス雰囲気中でスパッタリングすることによって形成することができる。

このスパッタリング膜の形成に際して、チタン（合金・化合物を含む）ターゲットに不純物が存在すると、スパッタチャンバ内に浮遊する粗大化した粒子が基板上に付着して薄膜回路を断線または短絡させたり、薄膜の突起物の原因となるパーティクルの発生量が増し、またガス成分である酸素、水素、窒素等が存在するとスパッタリング中に、該ガスによる突発が原因と考えられる異常放電を起こし、均一な膜が形成されないという問題が発生する。

30

#### 【0006】

このようなことから、従来不純物となる遷移金属、高融点金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはその他の金属を低減させる必要があることはいうまでもないが、これらの元素を可能な限り低減させても上記のようなパーティクルの発生があり、根本的な解決策を見出していないのが現状である。

また、チタン薄膜は窒化チタンTi-N膜を形成する場合のパーティクル発生防止用ペースティング層として使用することがあるが、膜が硬くて十分な接着強度が得られず、成膜装置内壁または部品から剥がれてしまいペースティング層としての役割をせず、パーティクル発生原因となるという問題があった。

40

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

本発明は、上記の諸問題点の解決、特にパーティクルや異常放電現象が発生せず、汚染物質が少なく、かつ軟質のスパッタリング用チタンターゲットを提供することを目的としたものである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0008】

本発明は、1)スパッタリング用チタンターゲットに含有する酸素が20ppm以下であり、該ターゲットの平均結晶粒径が20μm以下であることを特徴とするスパッタリン

50

グ用チタンターゲット、2)スパッタリング用チタンターゲットに含有する酸素、窒素、水素のガス成分の不純物濃度が20ppm以下であり、該ターゲットの平均結晶粒径が20 $\mu$ m以下であることを特徴とするスパッタリング用チタンターゲット、3)ヴィッカーズ硬度(Vs)が120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用チタンターゲット、を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0009】

図1は、実施例の積算電力量とパーティクルの発生状況を示す相関図である。

図2は、比較例1の積算電力量とパーティクルの発生状況を示す相関図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の、スパッタリング用チタンターゲットは、該ターゲットに含有する酸素が20ppm以下であり、さらに該ターゲットの最大結晶粒径が20 $\mu$ m以下である。含有する酸素が20ppmを超え、該ターゲットの最大結晶粒径が20 $\mu$ mを超えると後述するように、スパッタリングの進行と共に、次第にパーティクルの発生が増大してくる。

従来は、酸素含有量を低減させると結晶粒径が粗大化する傾向があるため、双方を厳密に調整することがなされていなかった。しかし、本発明において、このように、酸素含有量の低減と結晶粒径の粗大化防止が、パーティクル発生防止に特に有効であるとの知見が得られた。

【0011】

さらに、チタンターゲットに存在する酸素以外の窒素、水素等のガス成分も酸素と同様の挙動を示すので、酸素、窒素、水素等のガス成分不純物濃度の総量において、20ppm以下であることが望ましい。

また、チタンターゲットの酸素、窒素、水素等のガス成分不純物濃度が20ppm以下である場合には、ヴィッカーズ硬度(Vs)が120以下であり、軟質な膜が形成できる。因みに通常の高純度チタンターゲットのヴィッカーズ硬度(Vs)は150であり、著しい硬度の低下が認められる。

高純度チタンを製造するには、熔融塩電解において、使用する塩を十分乾燥し(真空乾燥脱水、温度300 $^{\circ}$ C以上)、さらに原料等は乾燥雰囲気中に保管する。

【0012】

また、熔融塩電解における雰囲気も不活性雰囲気とし、外気の流入がないようにする。できれば、電析Tiの取出し時等でのバルブの開閉時に大気の混入が懸念されるため、できるだけ湿度を30%以下の雰囲気で作業を実施する。

さらに電解時には、初期カソード電流密度を低電流密度である0.6A/cm<sup>2</sup>以下にして行う。これにより、酸素20ppm以下の電析Tiを得ることができる。

電解温度は600~800 $^{\circ}$ Cとする。600 $^{\circ}$ C未満では電析Tiがスポンジ状になり、酸素が増大する。また800 $^{\circ}$ Cを超えるとルツボ材質等の劣化、塩の蒸発が多くなり、生産性が悪くなる。

また、原料から得られる電析Tiは80%(収率)以下が好ましい。これ以上では、酸素等の不純物の増大を招く。

【0013】

このようにして得た電析Tiを純水洗浄し(酸洗浄は表面が酸化するため好ましくない)、乾燥後、真空中又は不活性雰囲気中に保管し、その後乾燥雰囲気ですべてプレスして、これをさらにEB(電子ビーム)溶解する。これにより、EB溶解時の酸素増大をあまり招くことなく、20ppm以下に抑えることができる。

次に、このように厳密な成分コントロールを行った酸素濃度20ppm以下のEB溶解インゴットに対して、該インゴットの不均一かつ粗大化した鑄造組織を破壊し均一微細化するために、動的な再結晶化が起こる700 $^{\circ}$ C以上、好ましくは800~950 $^{\circ}$ Cで熱間鍛造又は熱間押し等の熱間塑性加工を施してピレットを作製する。

【0014】

10

20

30

40

50

このようにして得たピレットに対して、冷間鍛造又は冷間押し等の冷間塑性変形を繰返し実行し、高歪をピレットに付与することにより、最終的にターゲットの結晶組織を $20\mu\text{m}$ 以下の均一微細組織にする。

次に、このピレットを切断し、ターゲット体積に相当するプリフォームを作製する。このプリフォームにさらに冷間鍛造又は冷間押し等の冷間塑性加工を行って高歪を付与しかつ円板形状等のターゲットに加工する。

さらに、このように高い歪を蓄えた加工組織をもつターゲットを、流動床炉等を用いて急速昇温し、 $400\sim 500^\circ\text{C}$ で短時間の熱処理を行う。これによって、 $20\mu\text{m}$ 以下の微細な再結晶組織をもつターゲットを得る。

#### 【実施例】

10

#### 【0015】

次に、本発明の実施例について説明する。なお、本実施例はあくまで1例であり、この例に制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想の範囲に含まれる実施例以外の態様あるいは変形を全て包含するものである。

#### 【0016】

高純度チタンの製造に際しては、まず電解浴として塩化ナトリウム(NaCl)-塩化カリウム(KCl)浴の塩化物浴を使用した。

この電解浴は使用に先立ち、 $500^\circ\text{C}$ で20hr、十分真空乾燥脱水を行った。電解槽及びその周辺機器には耐食性に富むニッケルを使用し、不純物の混入及び汚染防止を図った。

20

電解温度 $740^\circ\text{C}$ 、カソード初期電流密度 $0.3\text{A}/\text{cm}^2$ 、Ar雰囲気下で電解した。

#### 【0017】

これにより得た電析Tiを純水洗浄し、乾燥脱水後、湿度10%以下の雰囲気下でプレスした。

上記の後、電子ビーム溶解する。熔融塩電解によってアルカリ金属元素は増えるが、この電子ビーム溶解により大きく減少させることができるので、特に問題となることはない。またこれによって、水素等のガス成分の不純物を大幅に低減させることができる。この工程で、酸素の上昇を極力抑える必要があり、高真空下で実施する。

放射性元素のU、Thは電解の際に浴中に濃縮するので、電解析出チタンの不純物としてはさらに減少する。次に、EB溶解インゴットを鍛造、圧延し、急速熱処理を $400\sim 500^\circ\text{C}$ で行った。

30

#### 【0018】

上記の工程の厳密な成分コントロール等により、酸素の濃度を $20\text{ppm}$ 以下とし、さらに材料の平均結晶粒径を $20\mu\text{m}$ 以下とした。これをターゲット形状に加工した後、実生産機を用いてスパッタリングし、その積算電力量(Accumulated Power)とパーティクルの発生状況を観察した。

その結果を図1に示す。パーティクルは8インチウエハー上、 $0.3\mu\text{m}$ 以上のものをカウントした。

スパッタリング初期の段階から積算電力量 $400\text{kWh}$ に至るまで、パーティクルの発生がやや増えるものの、パーティクルの発生が低く抑えられ殆ど変わらない状態で推移しているのが分かる。酸素濃度と結晶粒径の双方をコントロールすることにより、パーティクルの発生を効果的に抑制できた。

40

#### 【0019】

#### (比較例1)

次に、酸素の含有量が $200\text{ppm}$ であり、ターゲットの最大結晶粒径が $100\mu\text{m}$ であるスパッタリングターゲットを用い、同様に実生産機を用いてスパッタリングし、その積算電力量とパーティクルの発生状況を観察した。その結果を図2に示す。

スパッタリング初期の段階から積算電力量 $150\text{kWh}$ に至るまでは比較的パーティクルは低く抑えられているが、数箇所突発的なパーティクル発生が観察された。その後25

50

0 kWhに至るまでにパーティクルの発生が急速に増大し、また不安定になった。

【0020】

(比較例2)

酸素の含有量が30 ppmであり、ターゲットの最大結晶粒径が15 μmであるスパッタリングターゲットを用い、実施例1同様に実生産機を用いてスパッタリングし、その積算電力量とパーティクルの発生状況を観察した。

スパッタリング初期の段階から積算電力量150 kWhに至るまではパーティクルは低く抑えられており、突発的なパーティクル発生も観察されなかった。その後300 kWh付近からパーティクルが徐々に増大し、一般的なパーティクルの上限値である0.3 μm以上のパーティクル30個を300 kWh時点で超えた。

10

【0021】

(比較例3)

酸素の含有量が10 ppmであり、ターゲットの最大結晶粒径が100 μmであるスパッタリングターゲットを用い、実施例1同様に実生産機を用いてスパッタリングし、その積算電力量とパーティクルの発生状況を観察した。

スパッタリング初期から積算電力量250 kWhに至るまではパーティクルは低く抑えられていたが、突発的なパーティクル発生が途中数箇所観察された。その後250 kWh付近で突発的なパーティクルが発生した後、パーティクルは徐々に増大し、一般的なパーティクルの上限値である0.3 μm以上のパーティクル30個を300 kWh時点で超えた。

20

このように、酸素の増加と結晶の粗大化により著しいパーティクルの発生現象がみられた。特に、結晶粒径が大きくなるとスパッタリング中に粗大なチタン粒子が基になって、パーティクルの発生が多く観察された。

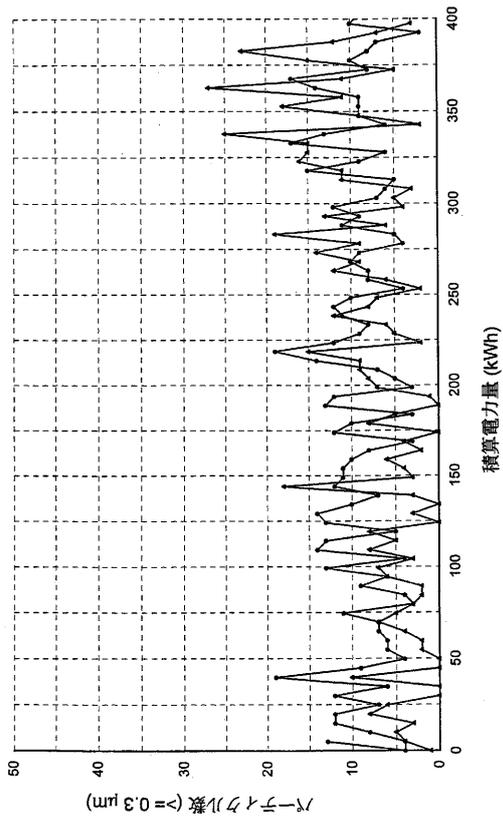
【産業上の利用可能性】

【0022】

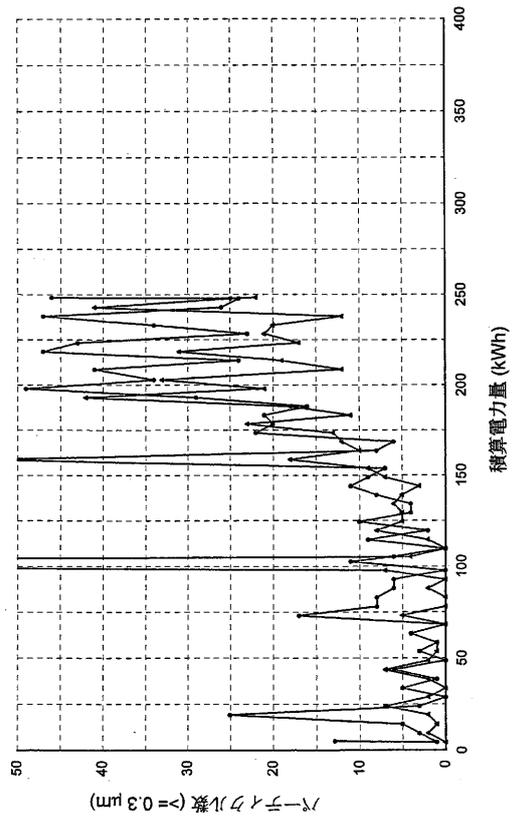
酸素、窒素、水素等のガス成分の不純物濃度を著しく低減させ、かつ最大結晶粒径が20 μm以下である高純度チタンターゲットを用いてスパッタリングすることにより、スパッタリング中のパーティクルの発生個数を著しく減少させることができるという優れた特徴を有し、電子機器等の薄膜の形成に有用なスパッタリング用チタンターゲットを提供する。

30

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

審査官 宮澤 尚之

- (56)参考文献 特開昭62-280335(JP,A)  
特開平10-008245(JP,A)  
特開平09-104972(JP,A)  
特開平07-240391(JP,A)  
特開平06-280009(JP,A)  
欧州特許出願公開第00408383(EP,A1)  
梅木武則,スパッタリングターゲット,東芝技術公開集,日本,1995年10月,第13巻、  
第79号,43-46

- (58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)  
C23C 14/00-14/58  
C22B 1/00-61/00  
JICSTファイル(JOIS)