

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4006620号

(P4006620)

(45) 発行日 平成19年11月14日(2007.11.14)

(24) 登録日 平成19年9月7日(2007.9.7)

(51) Int. Cl.

F I

<b>C 2 3 C</b>	<b>14/34</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 3 C	14/34	A
<b>C 2 2 F</b>	<b>1/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 F	1/10	A
C 2 2 F	1/00	(2006.01)	C 2 2 F	1/00	6 6 1 D
			C 2 2 F	1/00	6 9 1 B
			C 2 2 F	1/00	6 9 4 A

請求項の数 5 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-365680 (P2001-365680)  
 (22) 出願日 平成13年11月30日(2001.11.30)  
 (65) 公開番号 特開2003-166051 (P2003-166051A)  
 (43) 公開日 平成15年6月13日(2003.6.13)  
 審査請求日 平成16年4月8日(2004.4.8)

(73) 特許権者 591007860  
 日鉱金属株式会社  
 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号  
 (74) 代理人 100093296  
 弁理士 小越 勇  
 (74) 代理人 230101177  
 弁護士 木下 洋平  
 (72) 発明者 山越 康廣  
 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 宮下 博仁  
 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

審査官 富永 泰規

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高純度ニッケルターゲットの製造方法及び高純度ニッケルターゲット

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

純度が4N5(99.995重量%)以上である高純度ニッケルを熱間鍛造した後、30%以上の圧延率で冷間圧延し、これをさらに250°C以上400°C以下の温度で熱処理する工程からなり、前記冷間圧延と熱処理を少なくとも2回以上繰り返し、平均結晶粒径が10~150µmである膜のユニフォーム性に優れたマグネトロンスパッタリング用、純度が4N5(99.995重量%)以上である高純度ニッケルターゲットの製造方法。

【請求項2】

純度が4N5(99.995重量%)以上である高純度ニッケルからなるスパッタリングターゲットであって、平均結晶粒径が10~150µmであり、スパッタリングのエロージョン面における平均結晶粒径のばらつきが変動係数18%以内である膜のユニフォーム性に優れたマグネトロンスパッタリング用、純度が4N5(99.995重量%)以上である高純度ニッケルターゲット。

【請求項3】

平均結晶粒径が30~120µmである膜のユニフォーム性に優れた請求項2記載のマグネトロンスパッタリング用高純度ニッケルターゲット。

【請求項4】

平均結晶粒径の5倍以上に粒成長した粗大結晶粒を含まない膜のユニフォーム性に優れた請求項2又は3記載のマグネトロンスパッタリング用高純度ニッケルターゲット。

10

20

## 【請求項5】

高純度ニッケルを熱間鍛造した後、30%以上の圧延率で冷間圧延し、これをさらに250°C以上400°C以下の温度で熱処理する工程からなり、前記冷間圧延と熱処理を少なくとも2回以上繰り返すことによって得られた、平均結晶粒径が10～150μmである膜のユニフォーミティに優れた請求項2～4のいずれか1項に記載のマグネトロンスパッタリング用高純度ニッケルターゲット。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、膜のユニフォーミティ（膜厚の均一性）とプラズマのイグニッション（点弧）性に優れたニッケルスパッタリングターゲットの製造方法及びこれによって得られた高純度ニッケルターゲットに関する。

10

## 【0002】

## 【従来の技術】

ハードディスク用磁気記録媒体、磁気ヘッド、LSIチップ等に磁性膜を形成する方法として、スパッタリング法が広く用いられている。

スパッタリング法は、陽極となる基板と陰極となるターゲットとを対向させ、不活性ガス雰囲気下でこれらの基板とターゲットの間に高電圧を印加して電場を発生させるものであり、この時電離した電子と不活性ガスが衝突してプラズマが形成され、このプラズマ中の陽イオンがターゲット表面に衝突してターゲット構成原子を叩きだし、この飛び出した原子が対向する基板表面に付着して膜が形成されるという原理を用いたものである。

20

## 【0003】

現在、スパッタリングの多くは、いわゆるマグネトロンスパッタリングと呼ばれている方法が使用されている。マグネトロンスパッタリング法は、ターゲットの裏側に磁石をセットしターゲット表面に電界と垂直方向に磁界を発生させてスパッタリングを行なう方法であり、このような直交電磁界空間内ではプラズマの安定化および高密度化が可能であり、スパッタ速度を大きくすることができるという特徴を有している。

## 【0004】

一般に、このようなマグネトロンスパッタリング法を用い、NiやCo等の強磁性体またはフェリ磁性体等の磁性体薄膜を基板上に形成することが行なわれている。マグネトロンスパッタリングは磁界中に電子を捕らえて、効率よくスパッタガスを電離するが、ターゲットが磁化をもつ場合、ターゲットそのものが磁気特性によって、スパッタ面近傍の磁界に影響を与える。

30

近年、特にゲート材料として、シリサイド化温度が低いこと、膜抵抗が低いこと、さらにはシリサイド反応で使用されるシリコンが少ないなどの特性があることから、コバルトに替えてニッケルを使用する提案がなされている。

## 【0005】

一般に、強磁性体は磁氣的に閉回路を作るためにマグネトロンスパッタリングすることが極めて難しいという問題がある。しかし、最近ではニッケルのような強磁性体ターゲットでも、強力なマグネットを用いるなどのマグネトロンスパッタリング装置の改善によって、ニッケルターゲットの厚さが5mm程度あれば、十分な成膜速度が得られるようになっている。

40

しかし、逆に言うとニッケルのようなターゲットにおいては、その厚さを5mm以下好ましくは3mm以下に薄くし、かつ均一な膜が得られるように、ターゲットを加工する必要があるという大きな課題がある。

また、スパッタ面内の磁気特性が不均一である（磁気異方性がある）ターゲットを用いるとエロージョン部の最深部が歪み、予定した膜厚分布が得られないという問題があり、磁気異方性を利用するニッケルターゲットは、特にこの傾向が著しいと言える。

## 【0006】

圧延を施したターゲット素材は、当然歪みが等方的ではない。すなわち結晶粒が一方向に

50

延ばされた集合組織となる。このため、三次元的に見た場合には勿論のこと、圧延面内ですら、磁気特性に異方性を生ずる。

ニッケルターゲットは、この磁氣的異方性を利用するものであるが、内部組織に歪み等がそのまま存在するという欠点を有している。

このような圧延板から円盤状のターゲットを切出してターゲットを作製すると、本来円形のエロージョンが進行するところが、1方向に延ばされた形となる。本来、円形基板上への成膜の際に本来円形のエロージョンとなることが期待されていたものであるから、該円形基板上での均一の膜厚が得られないという問題がある。

以上から、通常成膜の厚さは磁気特性を左右するので、ある程度の膜厚があり、かつそれが均一であることが必要である。しかし、ゲート膜は薄くても良く、成膜速度や膜厚は特に問題となることはない。

10

しかしながら、上記の成膜特性において、膜のユニフォーミティ（膜厚の均一性）とプラズマのイグニッション（点弧）性がゲート膜の特性に大きな影響を与え、特に、最近の300mmウエハプロセスでは大きな問題となっている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような問題または欠点に鑑みてなされたもので、300mmウエハを用いた製造プロセスにおいても、膜のユニフォーミティ（膜厚の均一性）とプラズマのイグニッション（点弧）性を良好にすることができるマグネトロンスパッタリング用高純度ニッケルターゲットの製造方法及び同高純度ニッケルターゲットを提供することにある。

20

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するために、本発明者はスパッタリング用ターゲットの製造工程に着目し、加工工程の改良により、膜のユニフォーミティ（膜厚の均一性）とプラズマのイグニッション（点弧）性を改善することができ、これによって得られた高純度ニッケルターゲットを用いてマグネトロンスパッタリングすることにより、安定した製造条件で、再現性よくかつ品質の良いニッケル薄膜を得ることができるとの知見を得た。

本発明はこの知見に基づき、

1．高純度ニッケルを熱間鍛造した後、30%以上の圧延率で冷間圧延し、これをさらに250℃以上の温度で熱処理する工程からなり、前記冷間圧延と熱処理を少なくとも2回以上繰り返すことを特徴とする膜のユニフォーミティに優れたマグネトロンスパッタリング用高純度ニッケルターゲットの製造方法

30

2．純度が4N5（99.995重量%）以上である高純度ニッケルからなるスパッタリングターゲットであって、平均結晶粒径が10～150μmであり、スパッタリングのエロージョン面における平均結晶粒径のばらつきが変動係数18%以内であることを特徴とする膜のユニフォーミティに優れたマグネトロンスパッタリング用高純度ニッケルターゲット

3．平均結晶粒径が30～120μmであることを特徴とする膜のユニフォーミティに優れた上記2記載のマグネトロンスパッタリング用高純度ニッケルターゲット

4．平均結晶粒径の5倍以上に粒成長した粗大結晶粒を含まないことを特徴とする膜のユニフォーミティに優れた上記2又は3記載のマグネトロンスパッタリング用高純度ニッケルターゲット

40

5．高純度ニッケルを熱間鍛造した後、30%以上の圧延率で冷間圧延し、これをさらに250℃以上の温度で熱処理する工程からなり、前記冷間圧延と熱処理を少なくとも2回以上繰り返すことによって得ることを特徴とする膜のユニフォーミティに優れた上記2～4のそれぞれに記載のマグネトロンスパッタリング用高純度ニッケルターゲット

を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】

高純度ニッケルターゲットの製造に際しては、まず高純度ニッケルを溶製し、これをプロ

50

ック（インゴット）に鑄造する。

次に、これを熱間鍛造し、さらに30%以上の圧延率で冷間圧延し、これを250°C以上400°C以下の温度で熱処理する。本発明においては前記冷間圧延と熱処理を少なくとも2回以上繰り返すことを特徴とする。

最終的に、平板状その他のマグネトロンスパッタリング装置にセットできるターゲット形状に加工する。

高純度ニッケルはそもそも軟質な材料であり、異常な粒成長を起こし易く、細粒の中に粗大粒が混在する不均一な金属組織に成り易いという傾向がある。

そして、この不均一組織は膜の膜のユニフォーミティに大き影響することが分かった。また、このような高純度ニッケルターゲット内部組織の粗大粒の混在は、プラズマのイグニッション（点弧）性にも悪影響を与えると考えられる。

10

#### 【0010】

上記のように、マグネトロンスパッタリングの際に好適なプラズマを形成させるためには、ニッケルターゲットを5mm以下、好ましくは3mm程度の厚さにする必要があるが、もし異常な粒成長を起こしたターゲットの不均一組織が存在すると、それはターゲットが薄いだけに、ターゲット全体に大きく影響を与えることになる。その結果、スパッタリング膜のユニフォーミティ及びプラズマのイグニッション（点弧）性をより悪化させる。

このような、異常な粒成長を起こさない均一組織のニッケルターゲットにするためには、上記の通り凝固組織を破壊したインゴットを30%以上の圧延率での冷間圧延と250°C以上400°C以下の温度での熱処理を2回以上、繰り返して平板状に形成していくことが重要である。また、このような加工の繰り返しにより、ターゲット板に平坦性を持たせることができるという特徴を有する。

20

#### 【0011】

30%未満の圧延率では、異常粒成長した粗大組織を十分破壊（分断）できず、また250°C未満では再結晶による微細結晶を生じさせることができない。また、400°Cを超えると逆に再結晶組織が粗大化する傾向があるので、望ましくない。したがって、熱処理の範囲は250°C以上400°C以下とする。また、一回の30%以上の圧延率での冷間圧延と250°C以上400°C以下の温度での熱処理（たとえ80%程度の強加工をしても）では、異常粒成長した粗大組織を十分に消失させることができない。

したがって、この工程は少なくとも2回以上、繰り返すことが必要である。なお、この冷間圧延と熱処理は必ずしも同一条件とする必要はない。

30

以上の工程によって、膜のユニフォーミティ及びプラズマのイグニッション（点弧）性に優れたマグネトロンスパッタリング用高純度ニッケルターゲットを製造することができる。

#### 【0012】

高純度ニッケルターゲットとしては、純度が4N5（99.995重量%）以上、好ましくは5N（99.999重量%）以上である高純度ニッケルであることが望ましく、またターゲット中の平均結晶粒径が10～150μm、好ましくは30～120μmであり、スパッタリングのエロージョン面における平均結晶粒径のばらつきが変動係数18%以内であることが望ましい。これによって、膜のユニフォーミティ及びプラズマのイグニッション（点弧）性に優れた好適なマグネトロンスパッタリング用高純度ニッケルターゲットを得ることができる。

40

さらにまた、マグネトロンスパッタリング用高純度ニッケルターゲット中に、晶粒径の5倍以上に粒成長した粗大結晶粒を含まないことが望ましい。これによって、膜のユニフォーミティ及びプラズマのイグニッション（点弧）性がさらに改善される。

#### 【0013】

##### 【実施例および比較例】

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、本発明の技術思想に含まれる実施例以外の種々の変形を包

50

含するものである。

【0014】

(実施例1～実施例5)

純度99.999%のニッケルを原料として電子ビーム溶解し、これを鑄造してインゴット(120 × 70 h)とした。このインゴットを均熱化処理(900～1150℃で2時間保持)した後、熱間鍛造(こねくり鍛造)を行った。熱間鍛造の開始温度は900℃～1150℃であり、真歪み約5.5で行った。900℃未満の熱間鍛造では割れが入ることが多く、1150℃を超える温度では材料の酸化が著しいので、上記の範囲の温度とした。

これを圧延率30～60%で冷間圧延し、250℃～400℃で1時間熱処理し、再結晶させた。次に、これをさらに圧延率30～60%で冷間圧延し、250～400℃で1時間熱処理し、再結晶させた。

これによって得た圧延板から試料を切り出し、厚さ3mm、直径440mmの円盤状ニッケルターゲット試料とした。ターゲット試料の平均粒径は下表に示す通り38.6～142.1μmにあり、異常結晶粒が見られない組織のターゲットが得られた。

上記実施例1～5のニッケルターゲット製造条件の詳細並びに結晶組織の観察及び結晶粒径の測定結果を、表1に示す。なお、結晶粒径の測定及び組織観察位置は円盤状のニッケルターゲットを放射状に均一に17点をとって観察し、結晶粒径の測定については、それらの平均値とした。

【0015】

次に、このニッケルターゲットを用いて300mmウエハに対してマグネトロンスパッタリングを実施し、膜のユニフォーミティ(%、3)及びプラズマのイグニッション(点弧)性を測定及び観察した。なお、膜のユニフォーミティは間接的に4端子法による抵抗値から計算した。

膜のユニフォーミティの測定結果は、いずれも4未満であり、しかもターゲットライフ90kwh(スパッタパワー1kw)まで持続し、優れた膜のユニフォーミティを示した。その詳細を、同様に表1に示す。なお、表1には、プラズマのイグニッション(点弧)性を表示していないが、いずれも良好であった。

【0016】

【表1】

	製造温度 (開始温度℃)	冷間圧延 (%)	熱処理 (1回目)	冷間圧延 (%)	熱処理 (2回目)	結晶組織 (μm)	粗大結晶粒	変動係数 (%)	厚さ μm
実施例1	900	30	300°C×1hr	30	300°C×1hr	115.6	無し	13.4	<4
実施例2	900	50	300°C×1hr	30	300°C×1hr	80.3	無し	11.5	<4
実施例3	1150	40	250°C×1hr	60	400°C×1hr	142.1	無し	17.2	<3
実施例4	1150	50	300°C×1hr	50	300°C×1hr	38.6	無し	10.5	<3
実施例5	1150	60	275°C×1hr	30	350°C×1hr	120.5	無し	15.6	<4
比較例1	900	80	200°C×1hr	なし	なし	再結晶しない	-	-	<15
比較例2	900	80	250°C×1hr	なし	なし	20.5	有り149μm	30.5	<11
比較例3	900	80	270°C×1hr	なし	なし	46.6	有り420μm	70.2	<10
比較例4	900	50	300°C×1hr	なし	なし	77.7	有り435μm	33.3	<9
比較例5	900	50	350°C×1hr	なし	なし	80.7	有り470μm	46.1	<9
比較例6	900	70	300°C×1hr	なし	なし	40.8	有り371μm	36.4	<8
比較例7	900	70	400°C×1hr	なし	なし	160.3	有り780μm	72.3	<9
比較例8	900	70	500°C×1hr	なし	なし	190.8	有り983μm	44.3	<12
比較例9	900	80	200°C×1hr	なし	なし	再結晶しない	-	-	<13
比較例10	1150	70	300°C×1hr	なし	なし	44	有り350μm	56.4	<7.5
比較例11	1150	70	400°C×1hr	なし	なし	120.3	有り800μm	66.6	<8
比較例12	1150	70	500°C×1hr	なし	なし	180.2	有り912μm	36.6	<8
比較例13	1150	70	600°C×1hr	なし	なし	210.3	有り1170μm	45.3	<10
比較例14	900	20	300°C×1hr	60	300°C×1hr	50.1	有り305μm	81.6	<8
比較例15	1150	25	300°C×1hr	50	300°C×1hr	60.3	有り402μm	42.5	<10
比較例16	900	50	300°C×1hr	25	300°C×1hr	70.4	有り391μm	30.6	<11
比較例17	1150	80	300°C×1hr	20	300°C×1hr	49.2	有り288μm	25.8	<12
比較例18	1150	30	500°C×1hr	30	300°C×1hr	180.3	無し	22.3	<7.3
比較例19	1150	30	300°C×1hr	30	600°C×1hr	236	無し	24.3	<6.7

## 【0017】

(比較例1～比較例13)

実施例と同様の純度99.999%のニッケルを原料として電子ビーム溶解し、これを鑄造してインゴット(120×70h)とした。このインゴットを均熱化処理(900～1150°Cで2時間保持)した後、熱間鍛造を行った。熱間鍛造の開始温度は900°C～1150°Cであり、真歪み約5.5で行った。

これを圧延率50～80%で冷間圧延し、250°C～600°Cで1時間熱処理した。この冷間圧延と熱処理は1回である。

これによって得た圧延板から試料を切り出し、厚さ3mm、直径44.0mmの円盤状ニッケルターゲット試料とした。

10

20

30

40

50

ターゲット試料の平均粒径は下表に示す通り20.5～210.3 μmにあり、粗大結晶粒(149～1170 μm)が存在する組織のターゲットが得られた。なお、熱処理200 °Cの比較例1及び比較例9については、再結晶せず圧延組織が残存していた。

上記比較例1～13のニッケルターゲット製造条件の詳細並びに結晶組織の観察及び結晶粒径の測定結果を、表1に示す。なお、結晶粒径の測定及び組織観察位置は、実施例と同様に円盤状のニッケルターゲットを放射状に均一に17点をとって観察し、結晶粒径の測定については、それらの平均値とした。

#### 【0018】

次に、このニッケルターゲットを用いて実施例と同一の条件でマグネトロンスパッタリングを実施し、膜のユニフォーミティ(%)、3 )及びプラズマのイグニッション(点弧)性を測定及び観察した。なお、膜のユニフォーミティの測定は間接的に4端子法による抵抗値から計算した。

10

膜のユニフォーミティの測定結果は上限値が7.5～15の範囲にあり、膜のユニフォーミティが著しく悪い結果となった。その詳細を、同様に表1に示す。なお、表1には、プラズマのイグニッション(点弧)性は不良であった。

#### 【0019】

(比較例14～比較例19)

実施例と同様の純度99.999%のニッケルを原料として電子ビーム溶解し、これを鑄造してインゴット(120 × 70 h)とした。このインゴットを均熱化処理(900～1150 °Cで2時間保持)した後、熱間鍛造を行った。熱間鍛造の開始温度は900 °C～1150 °Cであり、真歪み約5.5で行った。

20

但し、比較例14と15については、第1回目の圧延を、20又は25%の低い圧延率で冷間圧延し、300 °Cで1時間熱処理した。

また比較例16と17については、第2回目の圧延を、20又は25%の低い圧延率で冷間圧延し、さらに300 °Cで1時間熱処理した。このように2回の冷間圧延と2回の熱処理を実施したが、冷間圧延率は本発明の条件から逸脱している。

さらに比較例18と比較例19については、比較例18では一回目の熱処理温度を500 °Cに、比較例19では二回目の熱処理温度を600 °Cにしたものであるが、結晶粒のばらつきが大きくなった。

これによって得た圧延板から試料を切り出し、厚さ3 mm、直径440 mmの円盤状ニッケルターゲット試料とした。

30

ターゲット試料の平均粒径は下表に示す通り22.3～81.6 μmにあり、粗大結晶粒(288～402 μm)が存在する組織のターゲットが得られた。

上記比較例14～19のニッケルターゲット製造条件の詳細並びに結晶組織の観察及び結晶粒径の測定結果を、表1に示す。なお、結晶粒径の測定及び組織観察位置は、実施例と同様に円盤状のニッケルターゲットを放射状に均一に17点をとって観察し、結晶粒径の測定については、それらの平均値とした。

#### 【0020】

次に、このニッケルターゲットを用いて実施例と同一の条件でマグネトロンスパッタリングを実施し、膜のユニフォーミティ(%)、3 )及びプラズマのイグニッション(点弧)性を測定及び観察した。なお、膜のユニフォーミティの測定は間接的に4端子法による抵抗値から計算した。

40

膜のユニフォーミティの測定結果は上限値が6.7～12の範囲にあり、膜のユニフォーミティが著しく悪い結果となった。その詳細を、同様に表1に示す。なお、表1には、プラズマのイグニッション(点弧)性は不良であった。

#### 【0021】

##### 【発明の効果】

本発明のマグネトロンスパッタリング用高純度ニッケルターゲットの製造方法及び同高純度ニッケルターゲットは、結晶粒径が均一で粗大化した異常結晶粒がなく、300 mmウエハを用いた成膜プロセスにおいても、膜のユニフォーミティ(膜厚の均一性)とプラズ

50

マのイグニッション（点弧）性を良好にすることができるという優れた効果を有する。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2001-098367(JP,A)  
特開昭62-063670(JP,A)  
特開平11-158614(JP,A)  
特開平11-080942(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C23C 14/00 - 14/58、  
C22F 1/10