

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5701879号
(P5701879)

(45) 発行日 平成27年4月15日(2015.4.15)

(24) 登録日 平成27年2月27日(2015.2.27)

(51) Int.Cl. F I
C 2 3 C 14/34 (2006.01) C 2 3 C 14/34 A

請求項の数 5 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2012-524521 (P2012-524521)	(73) 特許権者	502362758 J X 日鉱日石金属株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番3号
(86) (22) 出願日	平成23年7月5日(2011.7.5)	(74) 代理人	100093296 弁理士 小越 勇
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/065364	(72) 発明者	大橋 一允 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
(87) 国際公開番号	W02012/008334	(72) 発明者	山越 康廣 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
(87) 国際公開日	平成24年1月19日(2012.1.19)		
審査請求日	平成24年8月7日(2012.8.7)		
(31) 優先権主張番号	特願2010-161589 (P2010-161589)		
(32) 優先日	平成22年7月16日(2010.7.16)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
前置審査		審査官	植前 充司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タンタル基焼結体スパッタリングターゲットの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

タンタル粉末とチタン粉末とを混合して焼結するスパッタリングターゲットの製造方法であって、粒度が50～200μmの範囲にある、タンタル粉末とチタン粉末とを混合し、これを温度1300～1650℃、圧力150～450kgf/cm²で焼結することを特徴とするチタンの含有量が3wt%以上、50wt%以下であり、残部がタンタル及び不可避免的不純物からなり、相対密度が94%以上であるタンタル基焼結体スパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項2】

相対密度が95%以上であることを特徴とする請求項1記載のタンタル基焼結体スパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項3】

無電解めっきに対する触媒能を持つ白金、金、銀、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウムから選択した1成分以上の金属元素1～15wt%をさらに含有し、残部がタンタル及び不可避免的不純物からなることを特徴とする請求項1又は2記載のタンタル基焼結体スパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項4】

チタンの含有量が3～40wt%であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のタンタル基焼結体スパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項5】

10

20

タンタル粉末とチタン粉末の純度が3 N以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のタンタル基焼結体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】

本発明は、タンタル基焼結体スパッタリングターゲット及びその製造方法に関し、積層体（膜）相互の物質の拡散を防止するためのバリア膜、さらに無電解銅めっきが可能な銅拡散防止用バリア膜を形成するのに適する、タンタル基焼結体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】

一般に、半導体素子や絶縁膜に銅配線を形成する際に、半導体素子（シリコン）に直接銅配線を形成すると、銅が半導体素子（シリコン）又は絶縁膜中に拡散し、半導体の特性を阻害するので、拡散バリア膜を予め形成し、その後銅配線を形成している。

半導体素子の銅配線の拡散バリア膜として、一般にタンタルや窒化タンタルが用いられている。例えば、銅配線を形成する溝の凹部に高純度タンタルターゲットでスパッタリングによりタンタル若しくは窒化タンタルを成膜して拡散バリア膜を形成し、次いで銅あるいは銅合金からなるシード層をスパッタリングにより成膜し、最後に電気めっきで銅を埋め込むことにより行われている。

【0003】

このとき、従来用いられていたタンタル若しくは窒化タンタルでは、密着性に劣る問題があった。このようなことから本発明者らは、タンタルにチタンを添加したターゲットにより形成される銅拡散防止用バリア膜を提案して上記の問題を解決するものである。また、半導体素子へ銅配線部を無電解めっきで形成することが行われるが、このために事前に銅シード層を形成することが必要とされる。このような工程の増加を低減する方策も検討されている。

【0004】

すなわち、半導体素子の配線幅は高密度化に従って更に狭くなる方向に向かっているが、配線幅が45 nm以下まで狭くなると、このシード層の形成が難しくなり密着性に問題が生じてくること、及び電気めっきで銅を埋め込むことが困難になることなどから、埋め込み性に優れる無電解銅めっきでシード層や配線部を形成することが検討されるようになった（特許文献1、2、3、4参照）。

ULSI微細銅配線（ダマシン銅配線）の形成方法として、無電解銅めっき法は現行のスパッタリング法、電気銅めっき法に替わるものとして期待されている。

【0005】

本出願人らは、無電解銅めっき液に添加剤として重量平均分子量（Mw）の小さい水性窒素含有ポリマーを加え、一方被めっき物の基板にはめっき液浸漬前に触媒金属を付着させるか、あるいは触媒金属をあらかじめ最表面に成膜した後、めっき液に浸漬させて該触媒金属上に窒素原子を介してポリマーを吸着させ、その結果めっきの析出速度が抑制され、かつ結晶が非常に微細化して膜厚15 nm以下の均一な薄膜がウエハのような鏡面上に形成可能となることを見出した（特許文献5参照）。

【0006】

また、本出願人らは、触媒金属をあらかじめ最表面に成膜した後、めっき液に浸漬させて該触媒金属上に窒素原子を介してポリマーを吸着させ、その結果めっきの析出速度が抑制され、かつ結晶が非常に微細化して膜厚6 nm以下の均一な薄膜がウエハのような鏡面上に形成可能となることを示した。

しかし、実際にこれら触媒金属をダマシン配線形成に適用するためには銅拡散防止のためのバリア層が別に必要であり、銅を成膜する前に間に二層も入れることとなって、膜厚を厚くできない超微細配線では実用上適用が困難である。

【0007】

10

20

30

40

50

このようなことから本出願人は、先にタンタル又はチタンから選択した1成分以上の金属元素、無電解めっきに対する触媒能を持つ白金、金、銀、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウムから選択した1成分以上の金属元素及び前記タンタル又はチタンの窒化物の形態で含有する窒素からなる銅拡散防止用バリア膜を提案して上記の問題を解決することができた。これ自体は有効なバリア膜としての機能を持つものである（特許文献6参照）。

【0008】

一方、スパッタリングターゲットを製造する場合に、特に問題となるのは、溶解法によりターゲットを製造するのか、焼結法（粉末冶金法）によりターゲットに製造するのか、という点である。この場合、それぞれタンタル（Ta）とチタン（Ti）の合金インゴット又はタンタル（Ta）とチタン（Ti）の焼結体を製造することが基本となるのであるが、これらについては、それぞれ利点と欠点を有している。

溶解法でみた場合、タンタルとチタンは全率固溶であるが、Taの融点は3020°Cであり、高温に加熱しなければ、溶解しないという問題があり、Tiの沸点が3280°Cであるので、製造に危険性が伴うという問題がある。

【0009】

これに対して、焼結法でTa-Tiターゲットを製造する場合には、密度が上げ難く、またターゲットの組成の均一性が十分でないという問題を有している。特に、Tiの含有量が増加するにしたがって、偏析が大きくなり、密度の低下が著しくなる。密度が低いターゲットは、パーティクルの発生を増加させるという問題があり、膜の品質、特にバリア膜としての機能を低下させるという問題がある。

以上から、焼結法でTa-Tiターゲットを製造する場合に、ターゲットの組成の均一性と密度を向上させることができれば、大きな技術的な向上と言える。

【0010】

Ta-Tiターゲットの製造に関する従来技術を見ると、特許文献7に溶解法による高純度タンタル製ターゲットの記載がある。この場合、タンタルの高純度化に特徴があり、Ta-Tiターゲットを製造する技術の開示がなく、その場合の問題点の指摘もない。

特許文献8には、高純度タンタルに微量のチタンを入れた焼結体ターゲットの記載がある。この場合は、TaH₂粉末とTiH₂粉末を混合し、これを脱水素処理し、さらに焼結して高密度化と加熱処理による均質化を狙いとしている。この場合、水素化粉末を利用すること、この脱水素の工程が必要であること、さらに加熱による均質化する工程が必要で、このような複雑かつコスト高になる工程を取らざるを得ない点に、焼結法の難しさを垣間見ることができる。

【0011】

特許文献9に、半導体素子のキャパシタ部の形成方法に関するもので、キャパシタ部の下部電極としてTi膜を形成し、スパッタリングによりその表面がTi+Ta膜とする記載がある。この場合、Ti膜の上に起伏のあるTa膜を形成するもので、基本的に2層構造になっている。ターゲットとしては、Taターゲットを使用する記載はあるが、Ta-Tiターゲットを使用した例ではない。

【0012】

特許文献10に、Taスパッタリングターゲットとその製造方法の記載がある。しかし、この場合は、溶解品であり、Taインゴットを使用してターゲットを作製する技術が開示されているが、焼結品の作製の提案はない。

特許文献11には、Ta-Ti膜とスパッタリングターゲットの開示があるが、このターゲットがどのようにして作製されたものが不明である。以上から、溶解品では、Ta-Tiスパッタリングターゲットの製造が極めて困難であるため、焼結品に一縷の望みを託すことができるが、従来技術では高密度で品質に優れたスパッタリングターゲットの製造に至っていないという問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 3 】

- 【特許文献 1】WO 2006/102182号
- 【特許文献 2】US 2006/0246699号
- 【特許文献 3】US 2006/0251800号
- 【特許文献 4】US 2007/0004201号
- 【特許文献 5】特開2008-223100号公報
- 【特許文献 6】特開2009-147195号公報
- 【特許文献 7】特開昭62-297463号公報
- 【特許文献 8】特開平1-290766号公報
- 【特許文献 9】特開平5-259387号公報
- 【特許文献 10】特開平11-80942号公報
- 【特許文献 11】特開2001-110751号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 4 】

本発明は、タンタル基焼結体スパッタリングターゲット及びその製造方法に関し、積層体（膜）相互の物質の拡散を防止するためのバリア膜、さらに無電解銅めっきが可能な銅拡散防止用バリア膜を形成するためのタンタル基焼結体スパッタリングターゲット及びその製造方法を提供しようとするものであるが、特に、このバリア膜は基板との密着性を向上させることができ、さらに焼結法によりTa-Tiターゲットの密度を向上させ、ターゲットの組成の均一性を高め、偏析を減少させることができるターゲットを提供するものである。

20

この高密度のターゲットを用いることによりパーティクルの発生を減少させ、膜の品質、特にバリア膜としての機能を向上させようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 5 】

上記の課題に鑑み、本発明は以下の発明を提供するものである。

- 1) タンタル粉末とチタン粉末とを混合して焼結したスパッタリングターゲットであって、チタンの含有量が50wt%以下（但し、0wt%を除く）であり、残部がタンタル及び不可避免的不純物からなり、相対密度が90%以上であることを特徴とするタンタル基焼結体スパッタリングターゲット。
- 2) 相対密度が95%以上であることを特徴とする上記1)記載のタンタル基焼結体スパッタリングターゲット。
- 3) 無電解めっきに対する触媒能を持つ白金、金、銀、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウムから選択した1成分以上の金属元素1~15wt%をさらに含有し、残部がタンタル及び不可避免的不純物からなることを特徴とする上記1)又は2)記載のタンタル基焼結体スパッタリングターゲット。
- 4) チタンの含有量が1~40wt%であることを特徴とする上記1)~3)のいずれか一項に記載のタンタル基焼結体スパッタリングターゲット。

30

【 0 0 1 6 】

- 5) タンタル粉末とチタン粉末とを混合し、これを温度1300~1650°C、圧力150~450kgf/cm²で焼結することを特徴とする上記1)~4)のいずれか一項に記載のタンタル基焼結体スパッタリングターゲットの製造方法。
- 6) タンタル粉末とチタン粉末の純度が3N以上であることを特徴とする上記5)記載のタンタル基焼結体スパッタリングターゲットの製造方法。
- 7) タンタル粉末とチタン粉末の粒度が50~200µmの範囲にある粉末を用いて焼結することを特徴とする上記5)又は6)記載のタンタル基焼結体スパッタリングターゲットの製造方法。

40

【発明の効果】

【 0 0 1 7 】

50

本発明は、積層体（膜）相互の物質の拡散を防止するためのバリア膜、特に無電解銅めっきが可能な銅拡散防止用バリア膜を形成するためのタンタル基焼結体スパッタリングターゲット及びその製造方法に関するが、特に、このバリア膜は基板との密着性を向上させることができ、さらに焼結法によりTa-Tiターゲットの密度を向上させ、ターゲットの組成の均一性を高め、偏析を減少させることができるという大きな効果を有する。この高密度のターゲットを用いることによりパーティクルの発生を減少させ、膜の品質、特にバリア膜としての機能を向上させることができる。

【0018】

また、半導体素子への銅拡散バリア性を有する金属と銅配線部を無電解めっきで形成する際に触媒作用をする金属と前記タンタル及びチタンとの焼結体からなるスパッタリングターゲットを窒素ガス雰囲気中でスパッタ成膜することにより、成膜中のバリア性材料、触媒性材料及び窒素含有量を調整して銅シード層を形成することが可能であり、無電解銅めっき性、銅拡散防止バリア性及びめっき膜の耐酸化性を備えた、銅拡散防止用バリア膜、同バリア膜の形成方法、ダマシン銅配線用シード層の形成方法及びダマシン銅配線を形成した半導体ウエハを提供することができるという効果を有する。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明のタンタル基焼結体スパッタリングターゲットは、タンタル粉末とチタン粉末とを混合して焼結したスパッタリングターゲットである。この場合のチタンの含有量が50wt%以下（但し、0wt%を除く）であり、残部がタンタル及び不可避免的不純物からなり、相対密度が90%以上である。相対密度は、さらに95%以上を達成することができる。

【0020】

Tiの添加は、Taを主成分とする膜の密着性を向上させることであるが、TaにTiを添加することにより酸化シリコンなどの酸化物層との密着性が高くなるという現象を生ずる。

チタンの添加量は、微量でも効果があり、密着性の効果を高めるためには、少なくとも不純物レベル以上の添加が望ましい。密着性が向上する機構は必ずしも解明されている訳ではないが、Tiは活性な金属であり、前記酸化物層の酸素と反応し、界面に密着性を向上させる物質が形成されることが原因と考えられる。

【0021】

一方、チタンの含有量を50wt%以下とするのは、スパッタリングによりバリア膜を形成した場合、タンタルのバリア膜としての機能を維持できないからである。上記においてTiの添加は膜の密着性を向上させると述べたが、逆に過剰な添加は、むしろ膜の密着性を低下させる現象を生じる。この結果、上限値は同様に50wt%である。

本発明のTiを含有するTa焼結体スパッタリングターゲットの密度を向上させ、かつこのTa-Tiターゲットを用いてスパッタ成膜した場合の、Taのバリア膜としての機能及びTa-Ti膜の密着性の向上から、好ましいチタンの含有量は1~40wt%であり、さらに好ましい範囲は3~20wt%である。なお、チタンを含有させることは、高価なタンタルの使用を減らすことができ、コスト低減を図ることができるという、副次的効果もある。

【0022】

前記チタンを含有するタンタル基焼結体スパッタリングターゲットに、さらに白金、金、銀、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウムから選択した1成分以上の金属元素1~15wt%を含有させ、残部をタンタル及び不可避免的不純物とすることができる。この添加成分は、無電解めっきに対する触媒能を持つものであり、バリア膜上に無電解めっきを施す場合に極めて有効である。本願発明はこれらを包含する。

【0023】

本願発明のタンタル基焼結体スパッタリングターゲットの製造に際しては、タンタル粉末とチタン粉末とを混合し、これを温度1300~1650°C、圧力150~450k

10

20

30

40

50

g f / cm^2 で焼結することにより製造することができる。1300°C未満では、十分な焼結強度が得られず、密度向上も期待できない。また、1650°Cを超える温度では、添加するTiの融点1670°Cに近くなり、偏析を生ずる可能性が高くなるので、1650°C以下とする。

焼結時の加圧力は、150～450 kg f / cm^2 とするのが良い。150 kg f / cm^2 未満では、焼結密度が上がり難く、加圧力が450 kg f / cm^2 を超える場合には、密度向上の効果が飽和し無駄になるので、上記の範囲とするのが良い。

【0024】

焼結する材料については、タンタル粉末とチタン粉末が高純度であること、少なくとも両粉末の純度が3N以上であることが望ましい。不純物濃度が多くなると偏析を生じやすくなり、密度の低下となるからである。さらに、タンタル粉末とチタン粉末の粒度が50～200 μm の範囲にある粉末を用いて焼結することが望ましい。

粉末の粒度が大きすぎると、密度を高くすることができず、逆に、粉末の粒度が小さ過ぎると、充填時のかさ密度が低くなってしまい、焼結1回あたりの充填枚数が少なくなるため生産性が悪くなる。さらに、混合に長時間を要するため不純物の混入が多くなる。そのため、適度な粒径が望ましいと言える。

【0025】

さらに、本願発明は、触媒金属元素とバリア金属元素を同時に含有させることでバリア兼触媒層を一層とし、膜厚を薄くできる。バリア性を高めるためには、膜中の触媒金属成分比率を下げ、バリア金属成分比率を上げる必要があるが、スパッタ成膜の際にチャンバー内に窒素ガスを導入することにより、バリア成分の成膜速度が下がり、結果的に触媒金属成分の膜中比率を上げることができる。

【0026】

この現象を詳細に検討すると、スパッタリング中にバリア成分であるタンタル又はチタン金属元素は、一部が窒化され、窒化タンタル又は窒化チタンとなるが、この窒化タンタル又は窒化チタンの成膜速度が遅いため、窒化されない触媒金属元素（貴金属元素）は、窒化タンタル又は窒化チタンに比べて、相対的に成膜速度が速くなることが考えられる。したがって、これにより膜中の触媒金属元素（貴金属元素）の比率が高くなり、これが触媒金属成分の膜中比率を上げる原因となると考えられる。

このことは高価な貴金属が多い触媒金属を使用したスパッタリングターゲット製造において、ターゲット中の触媒金属成分比率を大きく上げる必要がなくなるので、実用上有効である。

【0027】

銅拡散防止用バリア膜上に、ダマシン銅配線用シード層を形成する場合には、前記触媒能を持つ金属元素を触媒として、無電解銅めっき膜を成膜するが、このための無電解めっき方法としては、例えば重量平均分子量（Mw）が1,000以上100,000未満である水溶性窒素含有ポリマーを含む無電解銅めっき液を用いて成膜する方法を挙げることができる。適宜この手法を用いることができる。

また、めっき前にめっきする基材の酸処理、アルカリ処理、界面活性剤処理、超音波洗浄あるいはこれらを組み合わせた処理を実施することで、基材のクリーニング、濡れ性向上を図ることができる。

【実施例】

【0028】

次に、実施例について説明するが、この実施例は、あくまで一例であり、この例のみに制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想に含まれる他の態様または変形を、全て包含するものである。

【0029】

（実施例1）

純度99.9%、平均粒径150 μm のチタン粉末1wt%と純度99.9%、平均粒径90 μm のタンタル粉末を99wt%の条件で混合し、焼結体の原料とした。

10

20

30

40

50

次に、この原料粉末を、ホットプレス用の容器に入れ、真空雰囲気中、温度1550°C、保持時間2時間、加圧力240 kgf/cm²の条件の下で、ホットプレスして焼結体を得た。焼結体の密度は94%となった。

【0030】

この焼結体を、旋盤で直径165.1mm、厚さ6.35mmの形状となるように、切削加工してターゲットを製作した。このターゲットを用いて、DCマグネトロンスパッタ装置でスパッタリングを行った。スパッタ条件は、スパッタパワー1kW、Arガス圧0.5Paとし、2kWhrのプレススパッタを実施した後、3.5インチ径のSiO₂絶縁膜が形成された基板上へ、目標膜厚1000 となるようにスパッタした。

【0031】

スパッタリング終了後、各SiO₂絶縁膜が形成された基板上に形成されたタンタル・チタン膜中のパーティクル等の個数を測定した。斯かるパーティクル等の個数の測定には、レーザー式パーティクルカウンターを使用した。その際、パーティクル個数として外径0.3μm以上のパーティクル等の個数を測定し、12枚のSiO₂絶縁膜が形成された基板上のパーティクルの1枚当たりの平均個数をパーティクル数とした。

この結果、パーティクル数は、10個となった。このパーティクル数は、密度向上が原因で、パーティクル数の減少になったと考えられる。

【0032】

(スパッタリング膜の密着性)

次に、基板に付着した膜の密着性を評価した。剥離強度はスクラッチ試験により測定した。具体的には、下記条件でのスクラッチ試験後の試料を、光学顕微鏡により観察し、下地のガラス(ウエハ)が露出した点を皮膜の剥離点とし、スクラッチ開始点からの距離を測長することにより、剥離荷重を算出した。この結果、剥離荷重は13ミリニュートンで、良好な結果となった。

【0033】

(スクラッチ試験の条件)

スクラッチ試験機：CSEM社製、Micro-Scratch-Tester

スクラッチ距離：20mm

スクラッチ荷重：0~10ニュートン

荷重レート：10ニュートン/分

スクラッチ速度：20mm/分

ダイヤモンドコーン形状：先端200μm

下記の実施例及び比較例は、すべて上記の条件で測定を実施した。

【0034】

(バリア性の試験とその結果)

次に、上記スパッタリング焼結体ターゲットを用いて、SiO₂絶縁膜が形成された基板上へタンタル・チタン膜を作製し、その上に銅をスパッタで成膜し、400°C×30分間の真空アニール処理後のバリア性を、AESデプスプロファイル測定により確認した。この結果、銅へのシリコンの拡散が認められず、実施例1のタンタル・チタン膜のバリア性が良好であることが確認できた。以上の結果を、第1表に示す。

【0035】

10

20

30

40

【表1】

	成分組成		焼結条件		圧力(kgf/cm ²)	密度(%)	パーテイクル数	絶縁膜との密着性	バリア性
	Ta(wt%)	Ti(wt%)	その他	温度(°C)					
実施例1	99	1	—	1550	240	94	10	13	良好
実施例2	50	50	—	1550	240	98	3	19	良好
実施例3	98	2	—	1550	240	94	9	15	良好
実施例4	60	40	—	1550	240	98	4	19	良好
実施例5	95	5	—	1550	240	95	8	17	良好
実施例6	85	15	—	1550	240	97	6	18	良好
比較例1	100	0	—	1550	240	91	11	7	良好
比較例2	40	60	—	1550	240	98	5	20	不良
実施例7	85	15	—	1350	400	95	9	18	良好
実施例8	85	15	—	1600	200	98	4	18	良好
比較例3	85	15	—	1200	240	80	20	15	良好
比較例4	85	15	—	1550	100	80	18	15	良好
実施例9	83	14	Pt,Au,Ag,Pd,Ru,Rh,Irを合計3wt%	1550	240	95	9	18	良好

(実施例2)

純度99.9%、平均粒径150 μ mのチタン粉末50wt%と純度99.9%、平均粒径90 μ mのタンタル粉末を50wt%の条件で混合し、焼結体の原料とした。

次に、この原料粉末を、ホットプレス用の容器に入れ、真空雰囲気中、温度1550 $^{\circ}$ C、保持時間2時間、加圧力240kgf/cm²の条件の下で、ホットプレスして焼結体を得た。焼結体の密度は98%となった。

【0037】

この焼結体を、旋盤で直径165.1mm、厚さ6.35mmの形状となるように、切削加工してターゲットを製作した。このターゲットを用いて、DCマグネトロンスパッタ装置でスパッタリングを行った。スパッタ条件は、スパッタパワー1kW、Arガス圧0.5Paとし、2kWhrのプレススパッタを実施した後、3.5インチ径のSiO₂絶縁膜が形成された基板上へ、目標膜厚1000となるようにスパッタした。

スパッタリング終了後、各SiO₂絶縁膜が形成された基板上に形成されたタンタル・チタン膜中のパーティクル等の個数を測定した。斯かるパーティクル等の個数の測定には、レーザー式パーティクルカウンターを使用した。その際、パーティクル個数として外径0.3 μ m以上のパーティクル等の個数を測定し、12枚のSiO₂絶縁膜が形成された基板上のパーティクルの1枚当たりの平均個数をパーティクル数とした。

この結果、パーティクル数は、3個となった。このパーティクル数は、密度向上が原因で、パーティクル数の減少になったと考えられる。

【0038】

(スパッタリング膜の密着性)

次に、基板に付着した膜の密着性を評価した。剥離強度は、実施例1と同様に、スクラッチ試験により測定した。具体的には、下記条件でのスクラッチ試験後の試料を、光学顕微鏡により観察し、下地のガラス(ウエハ)が露出した点を皮膜の剥離点とし、スクラッチ開始点からの距離を測長することにより、剥離荷重を算出した。この結果、剥離荷重は19ミリニュートンで、良好な結果となった。

【0039】

(バリア性の試験とその結果)

次に、上記スパッタリング焼結体ターゲットを用いて、SiO₂絶縁膜が形成された基板上へタンタル・チタン膜を作製し、その上に銅をスパッタで成膜し、400 $^{\circ}$ C \times 30分間の真空アニール処理後のバリア性を、AESデプスプロファイル測定により確認した。

この結果、銅へのシリコンの拡散が認められず、実施例2のタンタル・チタン膜のバリア性が良好であることが確認できた。この結果を、同様に表1に示す。

【0040】

(実施例3)

純度99.9%、平均粒径150 μ mのチタン粉末2wt%と純度99.9%、平均粒径90 μ mのタンタル粉末を98wt%の条件で混合し、焼結体の原料とした。

次に、この原料粉末を、ホットプレス用の容器に入れ、真空雰囲気中、温度1550 $^{\circ}$ C、保持時間2時間、加圧力240kgf/cm²の条件の下で、ホットプレスして焼結体を得た。焼結体の密度は94%となった。

【0041】

この焼結体を、旋盤で直径165.1mm、厚さ6.35mmの形状となるように、切削加工してターゲットを製作した。このターゲットを用いて、DCマグネトロンスパッタ装置でスパッタリングを行った。スパッタ条件は、スパッタパワー1kW、Arガス圧0.5Paとし、2kWhrのプレススパッタを実施した後、3.5インチ径のSiO₂絶縁膜が形成された基板上へ、目標膜厚1000となるようにスパッタした。

【0042】

スパッタリング終了後、各SiO₂絶縁膜が形成された基板上に形成されたタンタル・チタン膜中のパーティクル等の個数を測定した。斯かるパーティクル等の個数の測定には

10

20

30

40

50

、レーザー式パーティクルカウンターを使用した。その際、パーティクル個数として外径 0.3 μm 以上のパーティクル等の個数を測定し、12枚の SiO₂ 絶縁膜が形成された基板上のパーティクルの1枚当たりの平均個数をパーティクル数とした。

この結果、パーティクル数は、9個となった。このパーティクル数は、密度向上が原因で、パーティクル数の減少になったと考えられる。

【0043】

(スパッタリング膜の密着性)

次に、基板に付着した膜の密着性を評価した。剥離強度は、実施例1と同様に、スクラッチ試験により測定した。具体的には、下記条件でのスクラッチ試験後の試料を、光学顕微鏡により観察し、下地のガラス(ウエハ)が露出した点を皮膜の剥離点とし、スクラッチ開始点からの距離を測長することにより、剥離荷重を算出した。この結果、剥離荷重は15ミリニュートンで、良好な結果となった。

【0044】

(バリア性の試験とその結果)

次に、上記スパッタリング焼結体ターゲットを用いて、SiO₂ 絶縁膜が形成された基板上へタンタル・チタン膜を作製し、その上に銅をスパッタで成膜し、400°C×30分間の真空アニール処理後のバリア性を、AESデプスプロファイル測定により確認した。

この結果、銅へのシリコンの拡散が認められず、実施例3のタンタル・チタン膜のバリア性が良好であることが確認できた。この結果を、同様に表1に示す。

【0045】

(実施例4)

純度99.9%、平均粒径150 μmのチタン粉末40wt%と純度99.9%、平均粒径90 μmのタンタル粉末を60wt%の条件で混合し、焼結体の原料とした。

次に、この原料粉末を、ホットプレス用の容器に入れ、真空雰囲気中、温度1550°C、保持時間2時間、加圧力240 kgf/cm²の条件の下で、ホットプレスして焼結体を得た。焼結体の密度は98%となった。

【0046】

この焼結体を、旋盤で直径165.1 mm、厚さ6.35 mmの形状となるように、切削加工してターゲットを製作した。このターゲットを用いて、DCマグネトロンスパッタ装置でスパッタリングを行った。スパッタ条件は、スパッタパワー1 kW、Arガス圧0.5 Paとし、2 kWhrのプレスパッタを実施した後、3.5インチ径のSiO₂ 絶縁膜が形成された基板上へ、目標膜厚1000 となるようにスパッタした。

【0047】

スパッタリング終了後、各SiO₂ 絶縁膜が形成された基板上に形成されたタンタル・チタン膜中のパーティクル等の個数を測定した。斯かるパーティクル等の個数の測定には、レーザー式パーティクルカウンターを使用した。その際、パーティクル個数として外径0.3 μm以上のパーティクル等の個数を測定し、12枚のSiO₂ 絶縁膜が形成された基板上のパーティクルの1枚当たりの平均個数をパーティクル数とした。

この結果、パーティクル数は、4個となった。このパーティクル数は、密度向上が原因で、パーティクル数の減少になったと考えられる。

【0048】

(スパッタリング膜の密着性)

次に、基板に付着した膜の密着性を評価した。剥離強度は、実施例1と同様に、スクラッチ試験により測定した。具体的には、下記条件でのスクラッチ試験後の試料を、光学顕微鏡により観察し、下地のガラス(ウエハ)が露出した点を皮膜の剥離点とし、スクラッチ開始点からの距離を測長することにより、剥離荷重を算出した。この結果、剥離荷重は19ミリニュートンで、良好な結果となった。

【0049】

(バリア性の試験とその結果)

次に、上記スパッタリング焼結体ターゲットを用いて、 SiO_2 絶縁膜が形成された基板上へタンタル・チタン膜を作製し、その上に銅をスパッタで成膜し、 $400^\circ\text{C} \times 30$ 分間の真空アニール処理後のバリア性を、AESデプスプロファイル測定により確認した。

この結果、銅へのシリコンの拡散が認められず、実施例4のタンタル・チタン膜のバリア性が良好であることが確認できた。この結果を、同様に表1に示す。

【0050】

(実施例5)

純度99.9%、平均粒径 $150\mu\text{m}$ のチタン粉末5wt%と純度99.9%、平均粒径 $90\mu\text{m}$ のタンタル粉末を95wt%の条件で混合し、焼結体の原料とした。

次に、この原料粉末を、ホットプレス用の容器に入れ、真空雰囲気中、温度 1550°C 、保持時間2時間、加圧力 $240\text{kgf}/\text{cm}^2$ の条件の下で、ホットプレスして焼結体を得た。焼結体の密度は95%となった。

【0051】

この焼結体を、旋盤で直径 165.1mm 、厚さ 6.35mm の形状となるように、切削加工してターゲットを製作した。このターゲットを用いて、DCマグネトロンスパッタ装置でスパッタリングを行った。スパッタ条件は、スパッタパワー 1kW 、Arガス圧 0.5Pa とし、 2kWhr のプレススパッタを実施した後、 3.5 インチ径の SiO_2 絶縁膜が形成された基板上へ、目標膜厚 1000 となるようにスパッタした。

【0052】

スパッタリング終了後、各 SiO_2 絶縁膜が形成された基板上に形成されたタンタル・チタン膜中のパーティクル等の個数を測定した。斯かるパーティクル等の個数の測定には、レーザー式パーティクルカウンターを使用したが、その際、パーティクル個数として外径 $0.3\mu\text{m}$ 以上のパーティクル等の個数を測定し、12枚の SiO_2 絶縁膜が形成された基板上のパーティクルの1枚当たりの平均個数をパーティクル数とした。

この結果、パーティクル数は、8個となった。このパーティクル数は、密度向上が原因で、パーティクル数の減少になったと考えられる。

【0053】

(スパッタリング膜の密着性)

次に、基板に付着した膜の密着性を評価した。剥離強度は、実施例1と同様に、スクラッチ試験により測定した。具体的には、下記条件でのスクラッチ試験後の試料を、光学顕微鏡により観察し、下地のガラス(ウエハ)が露出した点を皮膜の剥離点とし、スクラッチ開始点からの距離を測長することにより、剥離荷重を算出した。この結果、剥離荷重は 17 ミリニュートンで、良好な結果となった。

【0054】

(バリア性の試験とその結果)

次に、上記スパッタリング焼結体ターゲットを用いて、 SiO_2 絶縁膜が形成された基板上へタンタル・チタン膜を作製し、その上に銅をスパッタで成膜し、 $400^\circ\text{C} \times 30$ 分間の真空アニール処理後のバリア性を、AESデプスプロファイル測定により確認した。

この結果、銅へのシリコンの拡散が認められず、実施例5のタンタル・チタン膜のバリア性が良好であることが確認できた。この結果を、同様に表1に示す。

【0055】

(実施例6)

純度99.9%、平均粒径 $150\mu\text{m}$ のチタン粉末15wt%と純度99.9%、平均粒径 $90\mu\text{m}$ のタンタル粉末を85wt%の条件で混合し、焼結体の原料とした。

次に、この原料粉末を、ホットプレス用の容器に入れ、真空雰囲気中、温度 1550°C 、保持時間2時間、加圧力 $240\text{kgf}/\text{cm}^2$ の条件の下で、ホットプレスして焼結体を得た。焼結体の密度は97%となった。

【0056】

この焼結体を、旋盤で直径165.1mm、厚さ6.35mmの形状となるように、切削加工してターゲットを製作した。このターゲットを用いて、DCマグネトロンスパッタ装置でスパッタリングを行った。スパッタ条件は、スパッタパワー1kW、Arガス圧0.5Paとし、2kWhrのプレススパッタを実施した後、3.5インチ径のSiO₂絶縁膜が形成された基板上へ、目標膜厚1000 となるようにスパッタした。

【0057】

スパッタリング終了後、各SiO₂絶縁膜が形成された基板上に形成されたタンタル・チタン膜中のパーティクル等の個数を測定した。斯かるパーティクル等の個数の測定には、レーザー式パーティクルカウンターを使用した。その際、パーティクル個数として外径0.3μm以上のパーティクル等の個数を測定し、12枚のSiO₂絶縁膜が形成された基板上のパーティクルの1枚当たりの平均個数をパーティクル数とした。

この結果、パーティクル数は、6個となった。このパーティクル数は、密度向上が原因で、パーティクル数の減少になったと考えられる。

【0058】

(スパッタリング膜の密着性)

次に、基板に付着した膜の密着性を評価した。剥離強度は、実施例1と同様に、スクラッチ試験により測定した。具体的には、下記条件でのスクラッチ試験後の試料を、光学顕微鏡により観察し、下地のガラス(ウエハ)が露出した点を皮膜の剥離点とし、スクラッチ開始点からの距離を測長することにより、剥離荷重を算出した。この結果、剥離荷重は18ミリニュートンで、良好な結果となった。

【0059】

(バリア性の試験とその結果)

次に、上記スパッタリング焼結体ターゲットを用いて、SiO₂絶縁膜が形成された基板上へタンタル・チタン膜を作製し、その上に銅をスパッタで成膜し、400°C×30分間の真空アニール処理後のバリア性を、AESデプスプロファイル測定により確認した。

この結果、銅へのシリコンの拡散が認められず、実施例6のタンタル・チタン膜のバリア性が良好であることが確認できた。この結果を、同様に表1に示す。

【0060】

(比較例1)

純度99.9%、平均粒径90μmタンタル粉末を、焼結体の原料とした。この場合、チタンの添加は行っていないので、タンタル100wt%の原料であり、本願発明の条件から外れるものである。

次に、この原料粉末を、ホットプレス用の容器に入れ、真空雰囲気中、温度1550°C、保持時間2時間、加圧力240kgf/cm²の条件の下で、ホットプレスして焼結体を得た。焼結体の密度は91%となり、実施例に比べ大きく低下した。

【0061】

この焼結体を、旋盤で直径165.1mm、厚さ6.35mmの形状となるように、切削加工してターゲットを製作した。このターゲットを用いて、DCマグネトロンスパッタ装置でスパッタリングを行った。スパッタ条件は、スパッタパワー1kW、Arガス圧0.5Paとし、2kWhrのプレススパッタを実施した後、3.5インチ径のSiO₂絶縁膜が形成された基板上へ、目標膜厚1000 となるようにスパッタした。

【0062】

スパッタリング終了後、各SiO₂絶縁膜が形成された基板上に形成されたタンタル・チタン膜中のパーティクル等の個数を測定した。斯かるパーティクル等の個数の測定には、レーザー式パーティクルカウンターを使用した。その際、パーティクル個数として外径0.3μm以上のパーティクル等の個数を測定し、12枚のSiO₂絶縁膜が形成された基板上のパーティクルの1枚当たりの平均個数をパーティクル数とした。

この結果、パーティクル数は、11個となった。このパーティクル数は、密度低下が原因で、パーティクル数の増加になったと考えられる。

【 0 0 6 3 】

(スパッタリング膜の密着性)

次に、基板に付着した膜の密着性を評価した。剥離強度は、実施例 1 と同様に、スクラッチ試験により測定した。具体的には、下記条件でのスクラッチ試験後の試料を、光学顕微鏡により観察し、下地のガラス（ウエハ）が露出した点を皮膜の剥離点とし、スクラッチ開始点からの距離を測長することにより、剥離荷重を算出した。この結果、剥離荷重は 7 ミリニュートンで、密着性に劣った。

【 0 0 6 4 】

(バリア性の試験とその結果)

次に、上記スパッタリング焼結体ターゲットを用いて、 SiO_2 絶縁膜が形成された基板上へタンタル膜を作製し、その上に銅をスパッタで成膜し、 $400^\circ\text{C} \times 30$ 分間の真空アニール処理後のバリア性を、AES デプスプロファイル測定により確認した。

この結果、銅へのシリコンの拡散が認められず、比較例 1 のタンタル膜のバリア性は良好であった。この結果を、同様に表 1 に示す。

この表 1 に示すように、比較例 1 では、密度が低下し、絶縁膜との密着性も低下しているが、例えば実施例 1 と比較すると、少量でも Ti を添加する場合には、密度が高くなり、また絶縁膜との密着性が向上することが確認できる。

【 0 0 6 5 】

(比較例 2)

純度 99.9%、平均粒径 $150 \mu\text{m}$ のチタン粉末 60 wt% と純度 99.9%、平均粒径 $90 \mu\text{m}$ のタンタル粉末を 40 wt% の条件で混合し、焼結体の原料とした。この場合、チタンの含有量が 60 wt% と多く、本願発明のチタン含有量を逸脱するものである。

次に、この原料粉末を、ホットプレス用の容器に入れ、真空雰囲気中、温度 1550°C 、保持時間 2 時間、加圧力 $240 \text{kgf}/\text{cm}^2$ の条件の下で、ホットプレスして焼結体を得た。焼結体の密度は 98% となった。

【 0 0 6 6 】

この焼結体を、旋盤で直径 165.1mm 、厚さ 6.35mm の形状となるように、切削加工してターゲットを製作した。このターゲットを用いて、DC マグネトロンスパッタ装置でスパッタリングを行った。スパッタ条件は、スパッタパワー 1 kW、Ar ガス圧 0.5Pa とし、 2kWhr のプレスパッタを実施した後、 3.5 インチ径の SiO_2 絶縁膜が形成された基板上へ、目標膜厚 1000 となるようにスパッタした。

【 0 0 6 7 】

スパッタリング終了後、各 SiO_2 絶縁膜が形成された基板上に形成されたタンタル・チタン膜中のパーティクル等の個数を測定した。斯かるパーティクル等の個数の測定には、レーザー式パーティクルカウンターを使用した。その際、パーティクル個数として外径 $0.3 \mu\text{m}$ 以上のパーティクル等の個数を測定し、12 枚の SiO_2 絶縁膜が形成された基板上のパーティクルの 1 枚当たりの平均個数をパーティクル数とした。

この結果、パーティクル数は、5 個となった。このパーティクル数は、密度向上が原因で、パーティクル数の減少になったと考えられる。

【 0 0 6 8 】

(スパッタリング膜の密着性)

次に、基板に付着した膜の密着性を評価した。剥離強度は、実施例 1 と同様に、スクラッチ試験により測定した。具体的には、下記条件でのスクラッチ試験後の試料を、光学顕微鏡により観察し、下地のガラス（ウエハ）が露出した点を皮膜の剥離点とし、スクラッチ開始点からの距離を測長することにより、剥離荷重を算出した。この結果、剥離荷重は 20 ミリニュートンで、密着性は良好であった。

【 0 0 6 9 】

(バリア性の試験とその結果)

次に、上記スパッタリング焼結体ターゲットを用いて、 SiO_2 絶縁膜が形成された基

10

20

30

40

50

板上へタンタル膜を作製し、その上に銅をスパッタで成膜し、 $400^{\circ}\text{C} \times 30$ 分間の真空アニール処理後のバリア性を、AESデプスプロファイル測定により確認した。

この結果、銅へのシリコンの拡散が認められ、比較例2のタンタル・チタン膜のバリア性は不良であった。このように、密度が向上し、耐剥離性も向上したが、過剰なチタンの添加は、本願発明の目的とするバリア性を低下させる原因となった。

この結果を、同様に表1に示す。

【0070】

(実施例7)

純度99.9%、平均粒径 $150\mu\text{m}$ のチタン粉末15wt%と純度99.9%、平均粒径 $90\mu\text{m}$ のタンタル粉末を85wt%の条件で混合し、焼結体の原料とした。

次に、この原料粉末を、ホットプレス用の容器に入れ、真空雰囲気中、温度 1350°C 、保持時間2時間、加圧力 $400\text{kgf}/\text{cm}^2$ の条件の下で、ホットプレスして焼結体を得た。焼結体の密度は95%となった。

【0071】

この焼結体を、旋盤で直径 165.1mm 、厚さ 6.35mm の形状となるように、切削加工してターゲットを製作した。このターゲットを用いて、DCマグネトロンスパッタ装置でスパッタリングを行った。スパッタ条件は、スパッタパワー 1kW 、Arガス圧 0.5Pa とし、 2kWhr のプレススパッタを実施した後、 3.5 インチ径の SiO_2 絶縁膜が形成された基板上へ、目標膜厚 1000 となるようにスパッタした。

【0072】

スパッタリング終了後、各 SiO_2 絶縁膜が形成された基板上に形成されたタンタル・チタン膜中のパーティクル等の個数を測定した。斯かるパーティクル等の個数の測定には、レーザー式パーティクルカウンターを使用した。その際、パーティクル個数として外径 $0.3\mu\text{m}$ 以上のパーティクル等の個数を測定し、 12 枚の SiO_2 絶縁膜が形成された基板上のパーティクルの1枚当たりの平均個数をパーティクル数とした。

この結果、パーティクル数は、9個となった。このパーティクル数は、密度向上が原因で、パーティクル数の減少になったと考えられる。

【0073】

(スパッタリング膜の密着性)

次に、基板に付着した膜の密着性を評価した。剥離強度は、実施例1と同様に、スクラッチ試験により測定した。具体的には、下記条件でのスクラッチ試験後の試料を、光学顕微鏡により観察し、下地のガラス(ウエハ)が露出した点を皮膜の剥離点とし、スクラッチ開始点からの距離を測長することにより、剥離荷重を算出した。この結果、剥離荷重は 18 ミリニュートンで、良好な結果となった。

【0074】

(バリア性の試験とその結果)

次に、上記スパッタリング焼結体ターゲットを用いて、 SiO_2 絶縁膜が形成された基板上へタンタル・チタン膜を作製し、その上に銅をスパッタで成膜し、 $400^{\circ}\text{C} \times 30$ 分間の真空アニール処理後のバリア性を、AESデプスプロファイル測定により確認した。

この結果、銅へのシリコンの拡散が認められず、実施例7のタンタル・チタン膜のバリア性が良好であることが確認できた。この結果を、同様に表1に示す。

【0075】

(実施例8)

純度99.9%、平均粒径 $150\mu\text{m}$ のチタン粉末15wt%と純度99.9%、平均粒径 $90\mu\text{m}$ のタンタル粉末を85wt%の条件で混合し、焼結体の原料とした。

次に、この原料粉末を、ホットプレス用の容器に入れ、真空雰囲気中、温度 1600°C 、保持時間2時間、加圧力 $200\text{kgf}/\text{cm}^2$ の条件の下で、ホットプレスして焼結体を得た。焼結体の密度は98%となった。

【0076】

この焼結体を、旋盤で直径165.1mm、厚さ6.35mmの形状となるように、切削加工してターゲットを製作した。このターゲットを用いて、DCマグネトロンスパッタ装置でスパッタリングを行った。スパッタ条件は、スパッタパワー1kW、Arガス圧0.5Paとし、2kWhrのプレスパッタを実施した後、3.5インチ径のSiO₂絶縁膜が形成された基板上へ、目標膜厚1000 となるようにスパッタした。

【0077】

スパッタリング終了後、各SiO₂絶縁膜が形成された基板上に形成されたタンタル・チタン膜中のパーティクル等の個数を測定した。斯かるパーティクル等の個数の測定には、レーザー式パーティクルカウンターを使用し、その際、パーティクル個数として外径0.3μm以上のパーティクル等の個数を測定した。12枚のSiO₂絶縁膜が形成された基板上のパーティクルの1枚当たりの平均個数をパーティクル数とした。

この結果、パーティクル数は、4個となった。このパーティクル数は、密度向上が原因で、パーティクル数の減少になったと考えられる。

【0078】

(スパッタリング膜の密着性)

次に、基板に付着した膜の密着性を評価した。剥離強度は、実施例1と同様に、スクラッチ試験により測定した。具体的には、下記条件でのスクラッチ試験後の試料を、光学顕微鏡により観察し、下地のガラス(ウエハ)が露出した点を皮膜の剥離点とし、スクラッチ開始点からの距離を測長することにより、剥離荷重を算出した。この結果、剥離荷重は18ミリニュートンで、良好な結果となった。

【0079】

(バリア性の試験とその結果)

次に、上記スパッタリング焼結体ターゲットを用いて、SiO₂絶縁膜が形成された基板上へタンタル・チタン膜を作製し、その上に銅をスパッタで成膜し、400°C×30分間の真空アニール処理後のバリア性を、AESデプスプロファイル測定により確認した。

この結果、銅へのシリコンの拡散が認められず、実施例8のタンタル・チタン膜のバリア性が良好であることが確認できた。この結果を、同様に表1に示す。

【0080】

(比較例3)

純度99.9%、平均粒径150μmのチタン粉末15wt%と純度99.9%、平均粒径90μmのタンタル粉末を85wt%の条件で混合し、焼結体の原料とした。

次に、この原料粉末を、ホットプレス用の容器に入れ、真空雰囲気中、温度1200°C、保持時間2時間、加圧力240kgf/cm²の条件の下で、ホットプレスして焼結体を得た。焼結体の密度は80%となった。この例では、焼結温度が本願発明の条件よりも低い温度であるため、密度が十分に上がらないという結果となった。

【0081】

この焼結体を、旋盤で直径165.1mm、厚さ6.35mmの形状となるように、切削加工してターゲットを製作した。このターゲットを用いて、DCマグネトロンスパッタ装置でスパッタリングを行った。スパッタ条件は、スパッタパワー1kW、Arガス圧0.5Paとし、2kWhrのプレスパッタを実施した後、3.5インチ径のSiO₂絶縁膜が形成された基板上へ、目標膜厚1000 となるようにスパッタした。

【0082】

スパッタリング終了後、各SiO₂絶縁膜が形成された基板上に形成されたタンタル・チタン膜中のパーティクル等の個数を測定した。斯かるパーティクル等の個数の測定には、レーザー式パーティクルカウンターを使用した。その際、パーティクル個数として外径0.3μm以上のパーティクル等の個数を測定し、12枚のSiO₂絶縁膜が形成された基板上のパーティクルの1枚当たりの平均個数をパーティクル数とした。この結果、パーティクル数は、20個となり、実施例に比べて大幅に増加した。これは密度低下が原因と考えられる。

【 0 0 8 3 】

(スパッタリング膜の密着性)

次に、基板に付着した膜の密着性を評価した。剥離強度は、実施例 1 と同様に、スクラッチ試験により測定した。具体的には、下記条件でのスクラッチ試験後の試料を、光学顕微鏡により観察し、下地のガラス（ウエハ）が露出した点を皮膜の剥離点とし、スクラッチ開始点からの距離を測長することにより、剥離荷重を算出した。この結果、剥離荷重は 15 ミリニュートンで、良好であった。

【 0 0 8 4 】

(バリア性の試験とその結果)

次に、上記スパッタリング焼結体ターゲットを用いて、 SiO_2 絶縁膜が形成された基板上へタンタル・チタン膜を作製し、その上に銅をスパッタで成膜し、 $400^\circ\text{C} \times 30$ 分間の真空アニール処理後のバリア性を、AES デプスプロファイル測定により確認した。この結果、銅へのシリコンの拡散は認められなかった。

この結果を、同様に表 1 に示す。

【 0 0 8 5 】

(比較例 4)

純度 99.9%、平均粒径 $150 \mu\text{m}$ のチタン粉末 15 wt% と純度 99.9%、平均粒径 $90 \mu\text{m}$ のタンタル粉末を 85 wt% の条件で混合し、焼結体の原料とした。

次に、この原料粉末を、ホットプレス用の容器に入れ、真空雰囲気中、温度 1550°C 、保持時間 2 時間、加圧力 $100 \text{kgf}/\text{cm}^2$ の条件の下で、ホットプレスして 1 wt% Ti を含有し、残部が Ta からなる焼結体を得た。この場合、前記加圧力は、本願発明の条件を満たしていない。焼結体の密度は 80% と大きく低下した。

【 0 0 8 6 】

この焼結体を、旋盤で直径 165.1mm 、厚さ 6.35mm の形状となるように、切削加工してターゲットを製作した。このターゲットを用いて、DC マグネトロンスパッタ装置でスパッタリングを行った。スパッタ条件は、スパッタパワー 1kW 、Ar ガス圧 0.5Pa とし、 2kWhr のプレスパッタを実施した後、 3.5 インチ径の SiO_2 絶縁膜が形成された基板上へ、目標膜厚 1000 となるようにスパッタした。

【 0 0 8 7 】

スパッタリング終了後、各 SiO_2 絶縁膜が形成された基板上に形成されたタンタル・チタン膜中のパーティクル等の個数を測定した。斯かるパーティクル等の個数の測定には、レーザー式パーティクルカウンターを使用し、その際、パーティクル個数として外径 $0.3 \mu\text{m}$ 以上のパーティクル等の個数を測定した。12 枚の SiO_2 絶縁膜が形成された基板上のパーティクルの 1 枚当たりの平均個数をパーティクル数とした。

この結果、パーティクル数は、18 個となり、本願発明の実施例に比べて増加した。この原因は、密度低下が原因と考えられる。

【 0 0 8 8 】

(スパッタリング膜の密着性)

次に、基板に付着した膜の密着性を評価した。剥離強度は、実施例 1 と同様に、スクラッチ試験により測定した。具体的には、下記条件でのスクラッチ試験後の試料を、光学顕微鏡により観察し、下地のガラス（ウエハ）が露出した点を皮膜の剥離点とし、スクラッチ開始点からの距離を測長することにより、剥離荷重を算出した。この結果、剥離荷重は 15 ミリニュートンで、良好であった。

【 0 0 8 9 】

(バリア性の試験とその結果)

次に、上記スパッタリング焼結体ターゲットを用いて、 SiO_2 絶縁膜が形成された基板上へタンタル・チタン膜を作製し、その上に銅をスパッタで成膜し、 $400^\circ\text{C} \times 30$ 分間の真空アニール処理後のバリア性を、AES デプスプロファイル測定により確認した。この結果、銅へのシリコンの拡散は認められなかった。

この結果を、同様に表 1 に示す。

10

20

30

40

50

【0090】

(実施例9)

純度99.9%、平均粒径150 μ mのチタン粉末14wt%と純度99.9%、平均粒径90 μ mのタンタル粉末83wt%、これに、無電解めっきに対する触媒能を持つ白金、金、銀、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウムの金属元素を合計3wt%添加して混合し、焼結体の原料とした。

次に、この原料粉末を、ホットプレス用の容器に入れ、真空雰囲気中、温度1550 $^{\circ}$ C、保持時間2時間、加圧力240kgf/cm²の条件の下で、ホットプレスして焼結体を得た。焼結体の密度は95%となった。

【0091】

この焼結体を、旋盤で直径165.1mm、厚さ6.35mmの形状となるように、切削加工してターゲットを製作した。このターゲットを用いて、DCマグネトロンスパッタ装置でスパッタリングを行った。スパッタ条件は、スパッタパワー1kW、Arガス圧0.5Paとし、2kWhrのプレスパッタを実施した後、3.5インチ径のSiO₂絶縁膜が形成された基板上へ、目標膜厚1000 \AA となるようにスパッタした。

【0092】

スパッタリング終了後、各SiO₂絶縁膜が形成された基板上に形成されたタンタル・チタン膜中のパーティクル等の個数を測定した。斯かるパーティクル等の個数の測定には、レーザー式パーティクルカウンターを使用し、その際、パーティクル個数として外径0.3 μ m以上のパーティクル等の個数を測定した。12枚のSiO₂絶縁膜が形成された

基板のパーティクルの1枚当たりの平均個数をパーティクル数とした。

【0093】

(スパッタリング膜の密着性)

次に、基板に付着した膜の密着性の評価を評価した。剥離強度は、実施例1と同様に、スクラッチ試験により測定した。具体的には、下記条件でのスクラッチ試験後の試料を、光学顕微鏡により観察し、下地のガラス(ウエハ)が露出した点を皮膜の剥離点とし、スクラッチ開始点からの距離を測長することにより、剥離荷重を算出した。この結果、剥離荷重は18ミリニュートンで、良好な結果となった。

【0094】

(バリア性の試験とその結果)

次に、上記スパッタリング焼結体ターゲットを用いて、SiO₂絶縁膜が形成された基板上へタンタル・チタン膜を作製し、その上に銅をスパッタで成膜し、400 $^{\circ}$ C \times 30分間の真空アニール処理後のバリア性を、AESデプスプロファイル測定により確認した。

この結果、銅へのシリコンの拡散が認められず、実施例9のタンタル・チタン膜のバリア性が良好であることが確認できた。

【0095】

また、タンタル・チタン膜上に無電解めっき法による銅膜の形成を試みた。まず、基板上に、タンタル・チタン膜を形成するに際して、3インチRFスパッタ装置(ANELVA製SPF-332HS)を使用した。チャンパー内をクライオポンプで5 \times 10⁻⁵Paとした後、ある一定比率の窒素・アルゴン混合ガスを全圧0.8Paとなるまで導入し、50Wの出力でプラズマを発生させ、15分間のプレスパッタ後、本成膜を実施した。

次に、無電解めっきによる銅の成膜は、以下の組成のめっき液を用いて、pH12.5、60 \times 3~5分の条件で実施した。めっき時の銅膜とタンタル・チタン膜の、界面の酸化状態の確認をAESデプスプロファイル測定により確認した。

【0096】

(無電解めっき液とめっき条件)

硫酸銅：0.02mol/L

エチレンジアミン四酢酸塩：0.21 mol/L
グリオキシル酸：0.1 mol/L
2,2'-ビピリジル：20 mg/L
ポリエチレンイミン (Mw 10,000)：200 mg/L
pH 12.5 (水酸化カリウム)

この結果、めっき膜界面の耐酸化性が良好であることが確認できた。この結果を、同様に表1に示す。なお、本実施例9では、無電解めっきに対する触媒能を持つ白金、金、銀、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウムの金属元素を合計3wt%添加して混合し、焼結体の原料とする例を示したが、白金、金、銀、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウムから選択した1成分以上の金属元素を、1~15wt%の範囲で添加した場合も、同様の結果が得られた。

10

【産業上の利用可能性】

【0097】

本発明は、タンタル基焼結体スパッタリングターゲット及びその製造方法であり、焼結法によりTa-Tiターゲットの密度を向上させ、ターゲットの組成の均一性を高め、偏析を減少させることができるという大きな効果を有し、この高密度のターゲットを用いることによりパーティクルの発生を減少させ、膜の品質、特にバリア膜としての機能を向上させることができ、積層体(膜)相互の物質の拡散を防止するためのバリア膜、特に無電解銅めっきが可能な銅拡散防止用バリア膜を形成するために有用である

【0098】

20

また、半導体素子への銅拡散バリア性を有する金属と銅配線部を無電解めっきで形成する際に触媒作用をする金属と前記タンタル及びチタンとの焼結体からなるスパッタリングターゲットを窒素ガス雰囲気中でスパッタ成膜することにより、成膜中のバリア性材料、触媒性材料及び窒素含有量を調整して銅シード層を形成することが可能であり、無電解銅めっき性、銅拡散防止バリア性及びめっき膜の耐酸化性を備えた、銅拡散防止用バリア膜、同バリア膜の形成方法、ダマシン銅配線用シード層の形成方法及びダマシン銅配線を形成した半導体ウエハの製造に有用である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2010-123586(JP,A)
特開平01-290766(JP,A)
特開2009-147195(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C 14/34