

PCT

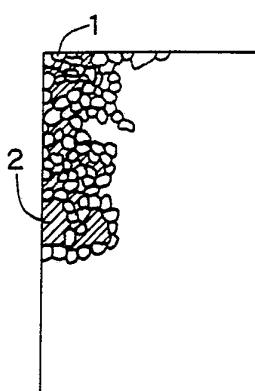
世界知的所有権機関  
国際事務局

## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C23C 14/34	A1	(11) 国際公開番号 <b>WO 91/18125</b>
		(43) 国際公開日 1991年11月28日 (28. 11. 1991)
(21) 国際出願番号 PCT/JP91/00639		(74) 代理人 弁理士 波多野久, 外 (HATANO, Hisashi et al.) 〒105 東京都港区西新橋三丁目4番1号 MYビル6階 Tokyo, (JP)
(22) 国際出願日 1991年5月15日 (15. 05. 91)		
(30) 優先権データ 特願平2/123054 1990年5月15日 (15. 05. 90) JP		(81) 指定国 A T (欧州特許), B E (欧州特許), C H (欧州特許), D E (欧州特許), D K (欧州特許), E S (欧州特許), F R (欧州特許), G B (欧州特許), G R (欧州特許), I T (欧州特許), J P, K R, L U (欧州特許), N L (欧州特許), S E (欧州特許), U S .
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP] 〒210 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 Kanagawa, (JP)		
(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 佐藤道雄 (SATOU, Michio) [JP/JP] 〒221 神奈川県横浜市神奈川区菅田町488 西菅田団地7-1-205 Kanagawa, (JP)		添付公開書類 国際調査報告書
山野辺尚 (YAMANOBE, Takasi) [JP/JP] 〒232 神奈川県横浜市南区中里1-4-12 東芝弘明寺寮402 Kanagawa, (JP)		
河合光雄 (KAWAI, Mituo) [JP/JP] 〒246 神奈川県横浜市瀬谷区下瀬谷1-27-10 Kanagawa, (JP)		
小松 透 (KOMATSU, Totoru) [JP/JP] 〒239 神奈川県横須賀市鴨居3-3-4 Kanagawa, (JP)		
志津博美 (SHIZU, Hiromi) [JP/JP] 〒252 神奈川県藤沢市龜井野1-25-7-208 Kanagawa, (JP)		
八木典章 (YAGI, Noriaki) [JP/JP] 〒244 神奈川県横浜市戸塚区戸塚町2121 東芝戸塚台コーポD103 Kanagawa, (JP)		

(54) Title : SPUTTERING TARGET AND PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称 スパッタリングターゲットおよびその製造方法



(57) Abstract

A sputtering target having a high-density fine mixed texture wherein metallic silicide molecules are linked in a chain to form a metallic silicide phase and noncontinuous silicon phases are present in the interstices of the metallic silicide phase and containing 100 ppm or less of carbon. Since the target has a high density and a high strength, the amount of particles generated in sputtering is reduced. Since the carbon content is reduced so as to prevent the carbon from being mixed into the formed film, it is possible to produce semiconductor products with a high quality and a high accuracy.

## (57) 要約

金属珪化物が連鎖状に結合して金属珪化物相が形成され、この金属珪化物相の間隙に珪素相が不連続に存在する高密度かつ微細な混合組織を有し、炭素の含有量が100 ppm以下となるスパッタリングターゲットである。高密度かつ高強度であるため、スパッタリング時におけるパーティクルの発生量が少なく、さらに炭素の含有量を低減し成膜内への混入を防止できるため、高品質で高精度な半導体製品を製造することが可能となる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア	ES スペイン	ML マリ
AU オーストラリア	FI フィンランド	MN モンゴル
BB バルバードス	FR フランス	MR モーリタニア
BE ベルギー	GA ガボン	MW マラウイ
BF ブルキナ・ファソ	GI ギニア	NL オランダ
BG ブルガリア	GB イギリス	NO ノルウェー
BJ ベナン	GR ギリシャ	PL ポーランド
BR ブラジル	HU ハンガリー	RO ルーマニア
CA カナダ	IT イタリー	SD スーダン
CF 中央アフリカ共和国	JP 日本	SE スウェーデン
CG コンゴー	KP 朝鮮民主主義人民共和国	SN セネガル
CH スイス	KR 大韓民国	SU ソビエト連邦
CI コート・ジボアール	LI リヒテンシュタイン	TD チャード
CM カメルーン	LK スリランカ	TG トーゴ
CS チェコスロバキア	LU ルクセンブルグ	US 米国
DE ドイツ	MC モナコ	
DK デンマーク	MG マダガスカル	

## 明 紹 書

## スパッタリングターゲットおよびその製造方法

## 技術分野

本発明は、スパッタリングターゲットとその製造方法に関するものであり、特に半導体装置の電極、配線材料の薄膜形成に用いられる高密度及び高品質のスパッタリングターゲットとその製造方法に関する。

## 背景技術

半導体装置の電極あるいは配線用の高融点金属シリサイド薄膜の形成に有効なひとつ的方法としてスパッタリング法がある。スパッタリング法は、量産性と成膜の安全性に優れており、金属シリサイド型の円盤状ターゲットにアルゴンイオンを衝突させてターゲット構成金属を放出させ、この放出金属を、ターゲット板に対向した基板上に薄膜として堆積させる方法である。したがって、スパッタリングで形成したシリサイド薄膜の性質は、ターゲットの特性に大きく左右されることになる。

この高融点金属シリサイド薄膜の形成に用いられているスパッタリングターゲットには、半導体素子の高集積化および微細化によって、パーティクル（微細な粒子）発生量の低減が強く要求されている。これはスパッタリング中にターゲットから発生した0.2~1.0 μm前後の非常に微細なパーティクルが堆積中の薄膜に混入し、これが回路の形成後、配線間のショートや配線のオープン不良などの不具合を招き、その結果、製品歩留りが大幅に低下するなど深刻な問題となっているためである。

従来、ターゲットから発生するパーティクル量を低減する目的で、ターゲットの組織を微細化し、かつ高密度化する方法として、下記に示すような製造方法が各種提案されている。

例えば、特開昭61-179534号公報では、高融点金属(M)成分とSi成分よりなる仮焼結体に溶融Siを含浸させる方法によって高密度ターゲットを得ることが開示されている。その場合、Siの連続マトリックス中に、球状ある

いは橢円状で粒径5～500μmのMSi<sub>2</sub>が分散した組織となり、炭素や酸素の不純物含有量は50ppm以下となっている。

一方、特開昭63-219580号公報では、高融点金属(M)とSiの混合粉末を高真空中でシリサイド反応させて仮焼結体を形成後、熱間静水圧プレス焼結する方法によって高密度ターゲットを得ることが開示されている。その場合、MSi<sub>2</sub>の最大粒径が20μm以下、遊離Siの最大粒径が50μm以下の微細構造となっている。このターゲットは、微細なMSi<sub>2</sub>粒子と遊離Si粒子とが相互に分散した混合組織を有し、酸素含有量が200ppm以下に設定されている。このターゲットによれば酸素含有量が低く抑制されているため、成膜のシート抵抗値を低減することが可能となる。

さらに、特開昭63-179061号公報あるいは特開昭64-39374号公報では、高融点金属(M)とSiの混合粉末を高真空中でシリサイド反応させて焼結体を形成後、それを粉碎し、組成調整用シリサイド粉末を加えてホットプレス焼結する方法によって高密度でSiの凝集を抑制したターゲットを得ている。

しかしながら、仮焼結体に溶融Siを含浸させる方法の場合は、溶融Siを用いるために炭素や酸素などの不純物含有量は大幅に低下して高密度のターゲットが得られるが、仮焼結体に含浸させたSiが連続的に存在してマトリックスを形成することと、仮焼結体中に存在する大きな空孔にSiが含浸して粗大なSi部分を形成するため、スパッタ中に発生する熱応力により、金属珪化物に比べて強度的に弱いSiが破損し、しかもSiが連続的に存在しているためにターゲット全体としての強度が未だ不充分であり、その結果、金属珪化物が脱落し、パーティクルが非常に多く発生するということを本発明者らが発見した。

また、粉碎したSi粉末を用いて仮焼結体を形成した後、仮焼結体を粉碎せずにそのままプレス焼結させる方法の場合、微細な組織で高密度のターゲットが得られるものの、Siの粉碎工程で混入汚染した炭素が除去されずにターゲット中に残存するため、スパッタ中に炭素の多い部分において、スパッタ粒子が充分に飛散せずにパーティクルの発生を誘起することと、膜中に取り込まれた炭素の部分はエッチング性が悪く、エッチング残渣や配線の断線を引き起こすという問題

があることを本発明者らが発見した。

さらに、粉碎したSi粉末を用いて焼結体を形成した後、焼結体を粉碎して組成調製用のシリサイド粉末を加えてホットプレス焼結させる方法の場合、微細組織で高密度のターゲットが得られるが、2つの粉碎工程により、炭素による原料の汚染量が増加すると共に原料中に混入する酸素量も増加してパーティクルの発生量が多くなり、膜中に取り込まれた酸素で抵抗が増大するという問題があることも本発明者らが発見した。

一方、密度比が99%以上となる高密度のターゲットの場合においても、ある種の不純物の影響によってパーティクルの発生量が増加したり、成膜のエッチング処理によって配線パターンを形成する際に、不良品が急増することが本発明者らの実験により確認されている。

従来、この種のスパッタリングターゲットとしては、形成するシリサイド膜の組成の制御が容易である点に着目して、粉末焼成法で製造されたものが一般的に使用されている。すなわち従来の金属シリサイド製ターゲットは、タンゲステン、モリブデン等の金属粉(M)とシリコン粉(Si)とを反応合成して得た金属珪化物(以下MSi<sub>2</sub>と記す)をSiとともにホットプレスあるいは熱間静水圧プレスする方法(特開昭61-141673号公報、特開昭61-141674号公報、特開昭61-178474号公報等)、またはシリサイド仮焼結体にSiを含浸させる方法(特開昭61-58866号公報等)により得られている。

しかし、上記の従来の方法のうち、前者の方法の場合にあっては、合成MSi<sub>2</sub>粉末にSi粉末を加えて焼結体を製造するため、例えば組成MSi<sub>2.2</sub>～MSi<sub>2.9</sub>の焼結体ではSi相の占容積率は8%～25%の範囲となり、MSi<sub>2</sub>相と比較して非常に少なくなる。従って、粉碎により得られた角張ったMSi<sub>2</sub>粒子の周囲にくまなくSi相を行き渡らせるのは、加圧焼結に拘ったとしても必ずしも容易でない。そのため、大きさの異なる角張ったMSi<sub>2</sub>同士の凝集部、局所的なSi相の存在など、欠陥のある不均一な組織を有するターゲットとなる。

一方MSi<sub>2</sub>相の融点は金属Mの種類によって大きく異なる。例えばWSi<sub>2</sub>、MoSi<sub>2</sub>、TiSi<sub>2</sub>、TaSi<sub>2</sub>の融点はそれぞれ2165°C、2030°C、1540°C、2200°Cである。このような融点が大きく異なるMSi<sub>2</sub>相

と、融点が1414°CのSi相とを共晶温度以下で加圧焼結するため、熱的に安定なMSi<sub>2</sub>の粒子間では焼結は進まず、このため粒子間の結合強度は弱くて破壊し易く、ポアが残存して緻密化が不十分となる。

このようなターゲットを用い、スパッタリングによりシリサイド膜を形成した場合、スパッタ時のArイオンの照射エネルギーにより粒子間の結合が切れ、ターゲットのスパッタ面から前記欠陥部を起点として破壊、欠落してパーティクルが発生する。

特に高密度集積回路等において、その集積度が4Megaから16Megaと上昇するに従って電極幅や配線間隔は微細化するため、上記のような堆積膜中に混入するパーティクルは製品歩留りを急激に低下させることになる。

一方、前述した後者の従来方法の場合においては、所定密度に制御したシリサイド仮焼結体に溶融Siを含浸させてターゲットの組成を制御している。しかしながら、M粉末とSi粉末とのシリサイド反応によりMSi<sub>2</sub>を合成して所定密度の仮焼結体を製作したり、あるいはMSi<sub>2</sub>粉末を用いて、そのプレス成形体の焼結により所定密度の仮焼結体を作成する場合、処理温度や時間、プレス圧力によって密度が異なるので、目標組成のターゲットを得ることは非常に困難である。

さらに本発明者らの知見によれば、原料粉末のMSi<sub>2</sub>とSiとしては一般に高純度品を用いるため、ターゲットのMSi<sub>2</sub>相とSi相の境界に不純物が拡散して集まることなく、そのためMSi<sub>2</sub>相とSi相およびMSi<sub>2</sub>相同士の界面結合強度は弱い状態にある。

しかも、MSi<sub>2</sub>相とSi相との電気抵抗差が極めて大きいため、スパッタリング操作が不安定になるという問題もある。すなわちMSi<sub>2</sub>相としてのWSi<sub>2</sub>、MoSi<sub>2</sub>、TiSi<sub>2</sub>、TaSi<sub>2</sub>の電気抵抗はそれぞれ70, 100, 16, 45 μΩ・cmと小さい一方で、Si相のそれは2. 3 × 10<sup>10</sup> μΩ・cmと極めて大きい。そのうえMSi<sub>2</sub>相とSi相の境界には界面層も存在しないので、境界部では電気抵抗は急激に変化する。特に後者の方によって製造したターゲットの組織は、高抵抗のSi相と低抵抗のMSi<sub>2</sub>相が直に接した状態となる。

したがって、このようなターゲットを用いてスパッタした場合、ある電圧以上

で $MSi_2$ 相とSi相の絶縁破壊が不可避的に生じ、急激に電流が流れようになる。つまり、ある一定以上の電圧になると放電が発生することにより、界面強度の弱い $MSi_2$ 粒子あるいはSi相の一部分が脱落してパーティクルとなって発生するものである。

本発明は上述した点を考慮してなされたものであり、パーティクルの発生を実質的に防止でき、良質の薄膜を形成できる高品質のスパッタリングターゲットならびにその製造方法を提供することを目的とする。

### 発明の開示

本発明に係るスパッタリングターゲットは、金属珪素化物（化学量論組成が $MSi_2$ 、但しMは金属）が連鎖状に結合して金属珪化物相が形成され、珪素粒子が結合して形成された珪素相が上記金属珪素化物相の間隙に不連続に存在する微細な混合組織を有し、炭素含有量が100 ppm以下であることを特徴とする。

さらに、混合組織断面 $1\text{ mm}^2$ 内に粒径 $0.5 \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ の金属珪化物が $400 \sim 400 \times 10^4$ 個存在し、Siの最大粒径が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

また金属珪化物の平均粒径は $2 \sim 15\text{ }\mu\text{m}$ である一方、珪素の平均粒径は $2 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ である。

ここでいう粒径とは、粒子に外接する最少円の直径である。

さらにターゲットの密度比は99%以上であり、酸素の含有量は150 ppm以下に設定される。

また、金属珪化物の金属（M）は、タンゲステン、モリブデン、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タンタル、バナジウム、コバルト、クロムおよびニッケルから成る群より選択された少なくとも一種である。

また金属珪素化物と珪素相との境界に界面層を形成するとよい。この場合において、界面層の厚さは $100 \sim 1000\text{ }\text{\AA}$ に設定するとよい。

また、珪素相がホウ素、リン、アンチモンおよびヒ素から成る群より選ばれた元素を少なくとも1種と不可避的元素を含有し、かつ電気抵抗率が $0.01 \sim 100\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ である。

さらに、本発明に係るスパッタリングターゲットの製造方法は、金属珪化物（化学量論組成が $M\text{Si}_2$ 、但しMは金属）が連鎖状に結合して金属珪化物相が形成され、珪素粒子が結合した珪素相が上記金属珪化物相の間隙に不連続に存在する微細な混合組織を有し、炭素含有量が100 ppm以下であるスパッタリングターゲットの製造方法であって、

- I. 金属粉末（M）と珪素粉末（Si）とをSi/M原子比で2.0～4.0になるように混合して混合粉末を調製する工程、
- II. 前記混合粉末を成形用型に充填し、高真空中で低温加熱して炭素および酸素を低減する工程、
- III. 高真空中、低プレス圧力下にて混合粉末を加熱して金属珪化物の合成と焼結をする工程、および、
- IV. 高真空中あるいは不活性ガス雰囲気中、高プレス圧力下にて共晶温度直下の温度に加熱して緻密化する工程、とを具備する。

また金属粉末（M）として最大粒径10 μm以下の高純度金属粉末を使用するとともに、珪素粉末（Si）として最大粒径30 μm以下の高純度珪素粉末を使用するとよい。

また金属粉末とシリコン粉末との混合粉末を反応溶融焼結させ、シリサイド合成、焼結および緻密化を同時に行なうことを特徴とする。

さらに上記反応溶融焼結はホットプレス法または熱間静水圧プレス法を用いて実施するとよい。

本発明者らは、焼结合金製の金属シリサイドターゲットのパーティクル発生原因を多方面から分析し、その分析結果から得た知見に基づいて本願発明を完成させた。つまり、従来、粉末焼結法で製造した高融点金属シリサイドターゲットのパーティクルは、ターゲット中に存在するポア（空孔）部分に異常放電が発生し、そのためポアの周辺部分が欠損してパーティクルが誘起されるものであるとの判断から、ポアをなるべく少なくするために、ターゲットの密度を上げる数々の工夫が前記のようになされてきている。

しかし、本発明者らは、高融点金属シリサイドターゲットのパーティクル発生源を鋭意検討した結果、ポアに起因するパーティクル以外に、熱応力の作用によ

るエロージョン Si 部の欠落、  $MSi_2$  相と Si 相との間におけるスパッタレート差による  $MSi_2$  相の脱落であることを発見した。すなわち、高速の Ar イオンが連続的に照射されて昇温しているターゲット表面をその裏面から冷却しているため、ターゲット表面には肉厚方向の温度差やターゲットの熱変形によって発生した熱応力が作用し、その結果、  $MSi_2$  相に比べて強度的に弱い Si 相が破壊され、その脱落片がパーティクルとなる。特に Si 相のエロージョン面は、平滑な面を呈している  $MSi_2$  相に比べて凹凸状態が激しく、突出部分が熱応力あるいはスパッタサイクルで生ずる変動応力の作用によって欠落し、パーティクルが発生し易い状態になっている。また、  $MSi_2$  相に比べて Si 相がスパッタリングにより優先的にエロージョンされるため、連続した Si 相に  $MSi_2$  相が存在した場合、 Si 相のエロージョンに伴い  $MSi_2$  相の拘束力が低下し、単独あるいは複数個結合した  $MSi_2$  相が脱落してパーティクルとなる。

したがって、破壊し易い Si 相を微細化すると共に、微細な  $MSi_2$  が連鎖状に結合してその間隙に Si が不連続に存在する混合組織にすれば、熱応力の作用によるエロージョン Si 部の欠落や  $MSi_2$  相と Si 相のスパッタレート差による  $MSi_2$  相の脱落で発生するパーティクルを実質的に抑制することができることを本発明者らは見出した。

また、本発明者らは、他のパーティクル発生源として、ターゲット中に混入した炭素に着目した。すなわち、スパッタリング操作後において、ターゲットのエロージョン面を拡大観察したところ、炭素によって汚染した部分は良好に飛散せずにエロージョン面に突起状に残存し、その結果、その部分でプラズマ放電が不安定となり、異常な放電を繰り返してパーティクルの発生を引き起こすことを発見した。

また本発明者らはターゲットに含有される炭素量の多少が、スパッタリングによって形成したシリサイド薄膜のエッチング性にも大きく影響することを実験により確認した。すなわち炭素は Si 成分と化合して電気絶縁性が高い SiC を生成し易い。この SiC の生成および成膜への混入は、成膜のエッチング性を急激に低下せしめる。すなわち薄膜を形成した基板をエッチングして集積回路（IC）の回路パターンを形成するために、フォトレジストを塗布した基板に露光装置

で回路パターンを焼き付け所定の薬品で現像処理する際に、 $\text{SiC}$ が残渣として残る割合が増加する。その結果、回路パターンの不良および回路の断線が急増してしまう。

またシリサイド膜中にパーティクルとして混入した炭素皮膜は、他の領域と比較して光反射率が異なり露光を受け易い。そのため膜表面に光反射率が局部的に異なる領域が形成されるため、均一で高精度な回路パターンを形成することが困難になる。

さらに本発明者らは、他のパーティクル発生源として、 $\text{MSi}_2$ 相および $\text{Si}$ 相に生じる隆起部に着目した。すなわち従来製法によって製造した金属シリサイドターゲットのエロージョン面を走査型電子顕微鏡（SEM）で拡大観察したこと、第11A～11B図および第12A～12B図に示されるように粗大な $\text{MSi}_2$ 相および $\text{Si}$ 相には、微小な隆起部3が多数存在することが判明し、この隆起部3と発生するパーティクルの間に密接な関係があることを発見した。

また、更に検討したところ、この隆起部はターゲットの $\text{MSi}_2$ 相と $\text{Si}$ 相の粒径を小さくすることによって減少し、特に $\text{MSi}_2$ 相の最大粒径を10μm以下、 $\text{Si}$ 相の最大粒径を20μm以下にすることにより、パーティクルの発生を実質的に抑制できることを見出した。

また、本発明者らは、微細な組織を有し、炭素含有量が少なく、かつ高密度のターゲットを得るために鋭意研究を進めた結果、微細なM粉末と $\text{Si}$ 粉末との混合粉末を成形用型内に充填し、これを高真空中で加熱保持した後、低プレス圧力下にてシリサイド反応させて金属珪化物を合成し、次に高プレス圧力下にて焼結することにより、 $\text{Si}$ 揮散が顕著になる1300℃より低い温度で $\text{Si}$ 表面の炭素と酸素が反応し、 $\text{CO}$ または $\text{CO}_2$ 状態になり炭素および酸素の含有量が減少すること、 $\text{Si}$ 表面の酸素が $\text{SiO}$ または $\text{SiO}_2$ にガス化して酸素の含有量が減少すること、金属（M）が全て微細 $\text{MSi}_2$ 化すること、微細 $\text{MSi}_2$ が連鎖状に結合してその間隙に $\text{Si}$ が不連続に存在する混合組織が得られること、共晶温度直下の温度でポアの消失と緻密化が促進することを見出し、本発明を完成させた。

さらに $\text{MSi}_2$ 相と $\text{Si}$ 相との境界面にホウ素（B）、リン（P）、アンチモ

ン (Sb) およびヒ素 (As) から成る群より選ばれた元素を少なくとも 1 種と不可避的元素を含有した界面層を設け、相同士の結合力を強化するとともに電気抵抗の急激な変化を阻止することによってもパーティクルの低減が実現できることを見い出した。

ここでターゲットの構成成分となる金属 (M) としては、モリブデン (Mo), タングステン (W), チタン (Ti), ジルコニウム (Zr), ハフニウム (Hf), ニオブ (Nb) タンタル (Ta), バナジウム (V), コバルト (Co), クロム (Cr) およびニッケル (Ni) 等の、比抵抗の小さい金属シリサイド薄膜の形成が可能な金属が単独または 2 種以上併用して使用されるが、特に、Mo, W, Ti, Zr, Hf, Nb および Ta 等の高融点金属が好ましい。

これらの金属は従来の電極配線材と比較して、比抵抗が小さく、高温における耐腐食性が高いため、そのシリサイドを半導体の電極配線に用いると、半導体装置における演算の高速化が可能となり、また半導体製造時における薬品による腐食や高温処理による酸化を受けにくいという利点を有する。

本発明に係るスパッタリングターゲットは、原料粉末の粒径、加熱温度、プレス圧力の三要素を制御することにより、混合組織断面  $1 \text{ mm}^2$  内に粒径 0.5 ~ 3.0  $\mu\text{m}$  の  $\text{MSi}_2$  相が  $400 \sim 400 \times 10^4$  個均一に存在する混合組織となり、また、平均粒径 2 ~ 15  $\mu\text{m}$  の  $\text{MSi}_2$  相と平均粒径 2 ~ 10  $\mu\text{m}$  の珪素相とが分散した微細組織となる。

また Si 原料中に含有される B, P, Sb, As および不可避的元素である Fe, Ni, Cr, Al などの元素がシリサイド合成時に  $\text{MSi}_2$  相と Si 相の境界に拡散移動して界面層を形成し、両者の界面結合力を強化する。

本発明は、上記知見に基づいて完成されたものである。

以下、本発明の構成をさらに詳細に説明する。

M と Si の混合粉末に適当な圧力を加えて加熱すると、Si は軟化するとともに M と反応して粒状の  $\text{MSi}_2$  を形成するため、M と Si が接した部分では、 $\text{MSi}_2$  の生成熱により局所的に昇温して一層軟化する。そのため  $\text{MSi}_2$  粒子の表面および周囲に  $\text{MSi}_2$  化した粒子が凝集し、粒状の  $\text{MSi}_2$  が連鎖状に結合した形態となる。この  $\text{MSi}_2$  が単独で存在すると、スパッタの進行に伴いスパ

ッタレートの大きなSiが優先的にエロージョンされ、MSi<sub>2</sub>が脱落し易くなるため、MSi<sub>2</sub>は連鎖状に結合していることが好ましい。

また、このMSi<sub>2</sub>相の粒径が30μmを越えると、スパッタ中にMSi<sub>2</sub>相上に隆起物が形成されパーティクル発生し、一方その粒径が0.5μm未満の場合、スパッタ中にMSi<sub>2</sub>相がSi相から容易に脱落してやはりパーティクル発生の原因となるため、MSi<sub>2</sub>相の粒径は0.5~30μmであることが好ましい。さらに好ましい範囲は2~20μmである。

また、組成MSi<sub>x</sub>のX値が2.0<X<4.0でMSi<sub>2</sub>の粒径が0.5~30μmを満たすならば、混合組織断面1mm<sup>2</sup>内にMSi<sub>2</sub>が400~400×10<sup>4</sup>個存在することが好ましい。さらに粒径が2~20μmであるならば1mm<sup>2</sup>内にMSi<sub>2</sub>が2,000~300,000個存在することが好ましい。

また、MSi<sub>2</sub>の大きさは、金属珪化物を形成する金属粒子の粒径に依存するが、ほとんどのM粒子は凝集状態で存在しているため、粒径の異なるMSi<sub>2</sub>が形成される。粒径のばらつきが大きくなると、スパッタリングに伴いエロージョン面の凹凸が激しくなり、その段差の影響によりパーティクルの発生量が増加するため、なるべく粒径をそろえる必要があり、MSi<sub>2</sub>相の平均粒径は2~15μmであることが好ましい。さらに好ましい範囲は5~10μmである。

ここでいう平均粒径とは、金属珪化物100個当たりの平均粒径を表す。

また、連鎖状に結合する各MSi<sub>2</sub>粒子の形状としては、近似的に球状であることが理想的である。この理由は、球状の方がSi相との混合組織中から脱落しにくく、角張った部分がある粒子では異常放電によりパーティクルが発生し易くなるためである。この観点から、イオン交換法で精製して得られたM粒子は、その還元工程で凝集し易く、M粒子同士の合体で生じたMSi<sub>2</sub>粒子は凸凹が多いので、凝集が起こりにくい還元条件で処理するか、または粉末の混合時に分散剤を添加して凝集を抑制する必要がある。または、粒子の分散性が良好な化学的気相成長法で製造したM粒子を用いることも好ましい。

ここで化学的気相成長法(Chemical Vapor Deposition method(以下CVDと略記する。))は、ハロゲン化物、硫化物、水素化物などの原料を高温中で気相状態とし、さらに熱分解、酸化、還元などの化学反応せしめた後に、反応生成物を

基板上に沈着させる方法であり、半導体や絶縁膜を形成する方法として広い分野で使用されている。

一方、SiはM粒子と反応してMSi<sub>2</sub>を形成しつつ、過剰なSiはMSi<sub>2</sub>粒子の周囲に強制的に流動されるため、連鎖状に結合したMSi<sub>2</sub>の間隙にSiが不連続に存在する形態となる。

このSiが連続的に存在すると、スパッタリングの進行に伴いSiがMSi<sub>2</sub>より優先的にエロージョンされて粒子の脱落を招くとともに、スパッタ中にターゲットに発生する熱応力の作用により機械強度が低く、熱衝撃に弱いSi部分が破損し易いため、強度向上によるパーティクルの抑制にはSiがMSi<sub>2</sub>の間隙に存在し、かつ不連続に存在することが好ましい。

また、Siの粒径が30μmを超えると、熱応力の作用によってSiエロージョン部の欠落が発生し、しかもスパッタ中にSi相上に隆起物が形成されパーティクルが発生し易いため、Siの最大粒径は30μm以下が好ましく、さらに好ましくは20μm以下である。

さらに、Si粒径のばらつきが大きくなると、粒径の大きな部分に応力が集中し、熱応力の繰返しによって破損し易いため、Siの平均粒径は2~10μmであることが好ましく、さらに好ましくは3~8μmである。

なお、ここでいうSiの粒径とは、MSi<sub>2</sub>の間隙に存在するSi相の最大長さと最小長さとの平均値で、Siの平均粒径とは、Si100個あたりの平均粒径を表すものである。

また、Si原料粉末としては、高純度品あるいはドープ剤を含有した高純度品を使用することが望ましい。この高純度Si中に含まれる不純物は、素子特性の劣化を招くのでなるべく少ない方がよい。ちなみにソフトエラーの原因となるU, Th等の放射性元素は5ppb以下、可動イオン汚染の原因となるNa, K等のアルカリ金属元素は100ppb以下、ディープレベル不純物となるFe, Ni, Cr等の重金属元素は1ppm以下、パーティクルの発生およびエッチング不良を引き起こす炭素は300ppm以下、抵抗の増大を招く酸素は500ppm以下であることが好ましい。

このSi粉末に含有する炭素、酸素、Na、K等の不純物は、Siの粉碎工程

で粉末表面に付着したもので、この不純物汚染したSi粉末を $10^{-4}$ Torr以下の高真空中、1200～1300°Cで2～6hr加熱処理することにより、これら不純物を低減できるため、ターゲット製造には加熱処理を施したSi原料粉末を用いることが好ましい。

一般に、ドープ剤を含有するSi原料粉末を用いてターゲットを形成すると、反応合成時にドープ剤が結晶界面などの特定部位に拡散し濃縮される。そしてこれらのドープ剤は格子の乱れを生じたり、格子歪のあるMSi<sub>2</sub>相とSi相との境界に移動して界面層を形成する。

この界面層が存在すると、MSi<sub>2</sub>相とSi相の結合力は向上し、MSi<sub>2</sub>相はSi相との混合組織から脱落しにくくなる。また、低抵抗のMSi<sub>2</sub>相と高抵抗のSi相の境界にドープ剤濃度の高い界面層が存在すると、電気抵抗の急激な変化がなくなるので、スパッタリング時に異常な放電の発生が少なくなり、したがって異常放電によって誘起するパーティクルを抑制することができるなどの効果が期待できる。

また本発明者らはMSi<sub>2</sub>相とSi相との境界における電気抵抗の急変を緩和するために鋭意研究を進めた結果、前述したドープ剤としてB, P, Sb, Asのうち少なくとも1種の元素と不可避的元素を含有し、かつ電気抵抗を制御したSi粉末とM粉末あるいはMSi<sub>2</sub>粉末を用いて焼結して得られたターゲットは、MSi<sub>2</sub>相とSi相の電気抵抗の整合性が向上しスパッタ速度が均一となり、しかもMSi<sub>2</sub>相とSi相との境界に上記元素の拡散した界面層が形成されることで、電気抵抗の急激な変化がなく、優れた界面強度を有するターゲットとなることを見い出した。

ここで上記ドープ剤のうち、B, P, Sb, Asは、Si相の電気抵抗を大幅に下げる効果のある元素であり、これら元素を含有するSi相を用いると、両相の電気抵抗は整合されてスパッタ速度が均一となり、その結果、膜組成は安定し均一な膜厚となる。また、Si相中のこれら元素は、焼結時に格子の乱れや格子歪の大きなMSi<sub>2</sub>相とSi相の境界に拡散移動し、前記の界面層を形成する。この際、B, P, Sb, As以外の不可避的元素も界面層に含まれ、同様な効果をもたらす。例えばFe, Ni等がある。

また、この界面層の厚みは、Si相に含有されるドープ剤の量によって異なるが、100～10,000Åの範囲が適している。

かかる界面層の厚みが10,000Å以上になると、Si相中の相当量のドープ剤によって、膜特性が変化することになり、一方、その厚みが100Å未満となると前記効果が充分に期待できない。従って、さらに好ましい範囲は、1,000～8,000Åである。

この界面層の厚さは、一般に高分解能2次イオン質量分析装置(SIMS)によって検出される。

SIMSはO<sup>2+</sup>やCs<sup>+</sup>の1次イオンで試料をスパッタエッチングし、発生した2次イオンを捕えて、表面層の不純物を高感度で3次元的に分析する方法である。界面層の厚さはSi相に含有するドープ剤の深さ方向プロファイルをMSi<sub>2</sub>相に到達するまで測定して求められる。

ここで界面層の厚さは、Si相中のドープ剤プロファイルの裾野に位置する変曲点からもう一方の変曲点までの距離である。

さらに、上記Si相の抵抗率は、0.01～100Ω・cm範囲に設定することが望ましい。抵抗率を0.01Ω・cm未満にすると、Siのスパッタ速度が増加してSiが深くエロージョンされてパーティクルの発生を引き起こすとともに、所望の膜組成が得られなくなり、一方、その抵抗率が100Ω・cmを超えると、前記効果が充分に期待できなくなる。したがって、Si相の抵抗率は0.1～10Ω・cmの範囲が更に好ましい。

一方、炭素によって汚染した部分は、良好に飛散せずにエロージョン面に突起状に残存し、その結果、その部分でプラズマ放電が不安定となり、異常な放電を繰り返してパーティクルの発生を誘起する。また、炭素が膜中に多く混入した場合、エッチングによる配線の形成時に、その部分がエッチング残渣として存在して配線不良や絶縁物の形成による断線を引き起こすため、炭素不純物の含有量は100ppm以下に抑制する必要があり、好ましくは50ppm以下、さらに好ましくは30ppm以下である。この炭素含有量は、燃焼-赤外線吸収法を利用した炭素分析装置によって検出される。

また、ターゲット中に酸素不純物が多い場合、スパッタ時に酸素が膜中に混入

して膜抵抗を増大させるため、酸素不純物の含有量は 150 ppm 以下に抑制することが好ましく、さらに好ましくは 100 ppm 以下である。この酸素含有量は、不活性ガス融解－赤外線吸収法を利用した酸素分析装置によって検出される。

また、本発明のスパッタリングターゲットは、微細な粒状の  $MSi_2$  相と Si 相との混合組織となるが、これは組成  $MSi_x$  の X 値が  $2.0 < X < 4.0$  となるように M 粉末と Si 粉末とを調製した混合粉末から焼結成により  $MSi_2$  相を形成するようにしたので、過剰の Si 分が  $MSi_2$  相の周囲に残存したために得られたのである。

即ち、M と Si 混合粉末に適当な圧力を加えて加熱すると、Si は軟化すると共に M と反応して  $MSi_2$  を形成するため、Si 粒子と M 粒子が接した部分では、 $MSi_2$  を生成する発熱反応により局所的に昇温して一層軟化し、そのため  $MSi_2$  化しつつある粒子の表面および周囲に凝集して  $MSi_2$  化が進む。一方、多少軟化した多量の未反応 Si と過剰 Si が  $MSi_2$  化しつつある粒子の周囲に強制的に流動されて緻密化するため、 $MSi_2$  相と Si 相あるいは  $MSi_2$  相同士が拡散反応により強固に結合する。

ここで組成  $MSi_x$  における X 値を  $2.0 < X < 4.0$  に限定する理由は、次の通りである。すなわち、組成  $MSi_x$  において X 値が 2.0 未満になると、形成されたシリサイド膜に大きな引張り応力が発生して基板との密着性が悪くなり剥離し易くなる。一方、組成  $MSi_x$  の X 値が 4.0 を超えると、膜のシート抵抗が高くなつて電極配線膜としては不適当となるためである。

さらに、ターゲットの密度比もパーティクル発生量と関係があり、低密度の場合は、ターゲットにポアが多く存在し、この部分で異常放電が発生し易く、放電部分が欠落してパーティクルとして発生するので、ターゲットの密度比は、どの場所でも 99% 以上であることが望ましい。ここで密度比 ( $d = d_t / d_s$ ) は焼結体の組成比から算出した理論密度 ( $d_s$ ) に対するアルキメデス法により実測した焼結体の密度 ( $d_t$ ) の比である。

また、本発明者らは、スパッタリング中に起こるターゲットからのパーティクル発生は、 $MSi_2$  相と Si 相に生じる隆起部の他にシリサイド焼結体を研削な

どの機械加工仕上げしたときに生ずる加工欠陥層、表面状態、または残留応力などにも起因することを見い出した。すなわち、従来行なわれているターゲットの研削仕上げ加工は、高速回転している研削砥石の硬い砥粒によって被加工物を削り取って行く加工法である。この方法で金属珪化物とシリコンからなるシリサイド焼結体のような硬くて、しかも脆い材料を研削加工した場合、不可避的に粒状チップが加工面から飛散する。本発明者らの知見によれば、これは研削時に砥粒の接触応力によって研削加工面に微小クラックが生じ、砥粒の通過後、応力の急激な解放によってクラックの肩部が押し上げられて破片として離脱することによって生成すると考えられる。通常、硬脆材料の加工にあたっては、砥粒当りの切込み深さまたは荷重を適当に大きくして、砥粒によって誘起される局所的応力場にクラックが含まれるくらいにし、材料の微小破碎の集積によって加工を進行させている。したがって、シリサイド焼結体の研削面には研削条痕、脱落孔および微小クラックなどの加工欠陥層が多数発生する。

このような欠陥層が全面に存在するターゲットを用いてスパッタリングを行うと、プラズマ中のイオンの衝突によって上記欠陥部を起点として微細な粒子がターゲット表面から剥離脱落してこれが前述したパーティクルとなる。

よって、ターゲットの表面部の粗さを、 $R_a$ （中心線粗さ）で $0.05 \mu m$ 以下に設定して、機械的加工により発生する微小クラックや欠陥部分などの加工欠陥層が実質的に存在しないように仕上げることが望ましい。

ここで表面粗さ $R_a$ （中心線粗さ）は、日本工業規格（Japan Industrial Standard: J I S - B 0 6 0 1）において定義されるように、粗さ曲線からその中心線の方向に測定長さ $\ell$ の部分を抜き取り、この抜き取り部分の中心線をX軸、縦倍率の方向をY軸とし、粗さ曲線を $y = f(X)$ で表したとき、次の式によって求められる値をマイクロメートル（ $\mu m$ ）で表したものという。

$$R_a = \frac{1}{\ell} \int_0^\ell |f(X)| dx$$

仕上げ面粗さを細かくし、かつクラックや脱落孔などが存在する加工欠陥層を実質的になくすためには材料欠陥の分布に比べ加工単位を小さくするように配

慮することが肝要である。具体的には、粒径が小さくて揃いの良い砥粒を用いるとか、軟質の弹性もしくは粘弹性に富むポリシャを使う等の方法によって砥粒当たりの荷重を小さくし、材料に誘起される応力が破壊応力値以下になるようにする必要がある。

従って、金属珪化物相を含む焼結体のような硬脆材料においても、上記荷重が極めて小さい場合には、材料が塑性流動変形のみを示し、クラックが生じない領域が存在し、加工面を凸凹の極めて小さな光沢面に仕上げることができる。その具体的方法としては、面仕上げの目的で用いられるラッピング、ポリシングさらには超精密仕上げの目的で用いられるメカノケミカルポリシングなどが好ましい方法として挙げられる。

ここでMechano-chemical Polishingは、従来の砥石による機械的研磨法と、化学薬品が被研磨材表面を微小に侵食する作用を利用した化学的研磨法とを併用した高精度の研磨方法である。

しかしながら、実際に珪化物焼結体を直接上記加工により所定寸法まで仕上げるのは困難である。そのため、まず研削加工など能率的な表面加工で加工した後に、発生した加工欠陥層を除去するために、上記ラッピング、ポリシング加工工程をも併用して実施することが必要である。

上記の表面加工法は、ラッピング、ポリシング、メカノケミカルポリシングの順序で使用する砥粒が小さくなるので、仕上面粗さも微細化する。このような加工法を金属珪化物ターゲットに適用することによりパーティクル発生量は著しく低減する。すなわち、本発明者らの知見によればパーティクル発生量と表面粗さとは相関関係を示し、電極配線の不良などにつながる粒径を有するパーティクルの発生を抑制するためには、加工面の表面粗さ  $R_a$  (中心線粗さ) が  $0.02 \mu m$  以下であることが好ましく、 $0.05 \mu m$  以下が更に好ましい。

またArイオン照射によるスパッタリングにおいては、イオンの衝突点は高い応力場となり、しかも高温に晒されている。したがって、ターゲット表層部に残留応力が不均一に残ると、スパッタリング中に生ずる熱により応力が再分布し、局所的に応力が増大していくつかの放射割れを含めた大きな割れが発生し、そのためにパーティクル発生量が勢い増加する現象がみられる。したがって、この観

点から残留応力は  $15 \text{ kg/mm}^2$  以下であることが好ましく、更に好ましくは  $5 \text{ kg/mm}^2$  以下である。

次に本発明の製造方法を具体的に説明する。

製造方法は、M粉末とSi粉末とを所定比率で混合する工程Iと、混合粉末を低温加熱して炭素および酸素を低減する工程IIと、M/Si混合粉末を成形用型内に充填し、これをホットプレス装置内にて高真空中で低プレス圧下にてシリサイド反応させて高融点金属珪化物を合成する工程IIIと、引き続き高プレス圧下にて緻密化焼結する工程IVとから成る。特に工程IIIおよびIVにおける加熱温度やプレス圧力は、微細組織で、かつ高密度の焼結体を得るために非常に重要な因子である。

まず、前記製造方法のIの工程は、M粉末とSi粉末とを組成が Si/M原子比で 2.0 ~ 4.0 になるように配合、混合する工程である。

このM粉末とSi粉末を混合する工程では、両者の粉末粒径がシリサイド合成により生成する  $\text{MSi}_x$  粒径と介在するSiの粒径に影響を及ぼす。前記の微細組織を得るためにには、最大粒径  $10 \mu\text{m}$  以下のM粉末と最大粒径  $30 \mu\text{m}$  以下のSi粉末を使用することが好ましい。

ここで組成  $\text{MSi}_x$  のX値を  $2.0 < x < 4.0$  に限定した理由は、X値が2.0未満になると、形成されたシリサイド膜に大きな引張り応力が発生して基板との密着性が悪くなり剥離し易くなる。一方、X値が4.0を超えると、膜のシート抵抗が高くなつて電極配線膜としては不適当となるためである。

原料M粉末とSi粉末とを Si/M原子比で 2.0 ~ 4.0 に配合し、ボールミルあるいはV形ミキサ等を用いて充分均一に乾式混合する。混合が不均一であると、ターゲットの組織と組成が不均一となって膜特性が劣化するので好ましくない。

ここで粉末混合は、酸素汚染を防止するため真空中あるいは不活性ガス雰囲気中で行なうことが好ましい。

またSi配合量として、高温加熱した時、Si粉末表面からのSiおよび酸化被膜  $\text{SiO}_2$  の揮散損失分を見込んで目標組成よりも若干過剰に配合するのが適当である。その過剰量は5%弱と少なく、後工程の温度、時間、圧力等を考慮し

て経験的に定める。

Ⅱの工程は、Ⅰの工程で調合した混合粉末を高真空中で低温加熱して炭素および酸素を低減する工程である。この工程では、プレス圧力を加えない状態で、加熱温度と保持時間および真空度を適正な条件に設定することが重要である。すなわち、加熱温度は1000～1300°Cに設定することが好ましく、加熱温度が1000°C未満では不純物の除去が充分に行なわれず、一方、1300°Cを超えると、不純物の揮散が充分に行なわれないうちにシリサイド反応が開始し、炭素および酸素含有量の多いターゲットとなる。したがって、加熱温度は1100～1300°Cに設定することがさらに好ましい。また、保持時間は加熱温度との兼合いで1～10 hrに設定することが好ましく、1 hr未満であると、充分に前記効果を得ることは期待できず、一方、10 hrを超えると生産性が悪くなる。さらに、炉内の真空度は、炭素と酸素の低減を充分に図るため、 $10^{-4}$  Torr以下 の高真空とすることが好ましく、さらに好ましくは $10^{-5}$  Torr以下である。

但し、急激にホットプレス装置内を真空引きすると、成形用型から混合粉末が飛散して後述の工程を経ても緻密化が不充分な焼結体となるので、ホットプレス装置内が100 Torr以下になるまでは、徐々に真空度を下げることが好ましい。

Ⅲの工程は、Ⅱの工程で脱ガスした混合粉末を高真空中、低プレス圧力下にて、加熱してMSi<sub>2</sub>相を合成する工程である。このシリサイド合成工程においては、加熱温度およびプレス圧力を適切な条件に設定し、シリサイド反応を徐々に進行させて、MSi<sub>2</sub>粒子の成長を抑制し、軟化したSiをMSi<sub>2</sub>粒子の間隙に流動させる必要がある。そのため、加熱温度は1000～1300°Cに設定することが好ましく、加熱温度が1000°C未満ではシリサイド反応が容易に開始せず、1300°Cを超えた場合は、急速なシリサイド反応よりMSi<sub>2</sub>粒子が成長して粗大化する。したがって加熱温度1100～1300°Cに設定することがさらに好ましい。

このとき、加熱速度は、合成したMSi<sub>2</sub>相微細化のため、20°C/分未満であることが望ましい。シリサイド合成時の雰囲気は、シリサイド反応速度の制御性および不純物ガスの巻込みを防止するため、 $10^{-4}$  Torr以下の高真空中で行な

うことが望ましい。

また、プレス圧力の大きさは  $M S i_2$  粒子の粒径に影響を及ぼすため、 $10 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$  に設定することが好ましく、 $10 \text{ kg/cm}^2$  未満ではシリサイド反応熱が低くなり  $S i$  の軟化流動が良好に行なわれず、 $S i$  の偏析した不均一な組織となる。一方、圧力が  $100 \text{ kg/cm}^2$  以上となると、 $M$  粉末と  $S i$  粉末の接触圧力が増大し、シリサイド反応による生成熱が多くなると共に、反応が急速に進行して  $M S i_2$  粒子が粗大化する。したがってプレス圧力の大きさは  $30 \sim 60 \text{ kg/cm}^2$  の範囲に設定することがさらに好ましい。

このシリサイド合成時の雰囲気は、シリサイド反応速度の制御性および不純物ガスの巻込みを防止するため、 $10^{-4} \text{ Torr}$  以下の高真空中で行なうことが望ましい。

IVの工程は、高真空中あるいは不活性ガス雰囲気中、高プレス圧力下にて、共晶温度直下の温度に加熱し、焼結体を緻密化させる工程である。

この緻密化焼結の工程において、高密度の焼結体を得るためににはプレス圧力と加熱温度およびその保持時間が重要である。

プレス圧力は焼結体の緻密化を促進するために  $100 \sim 300 \text{ kg/cm}^2$  であることが好ましく、プレス圧力が  $100 \text{ kg/cm}^2$  未満であると、ポアが多く残存する低密度の焼結体になり、一方、プレス圧力が  $300 \text{ kg/cm}^2$  を超えると、高密度の焼結体とはなるが、黒鉛製の成形用型が破損し易くなる。したがってプレス圧力の大きさは  $150 \sim 250 \text{ kg/cm}^2$  の範囲に設定することがさらに好ましい。

焼結温度（加熱温度） $T$  は、共晶温度  $T_s$  直下の温度、すなわち  $T_s - 50 \leq T < T_s$  の範囲に設定することが好ましい。ここで例えば、 $M$  として  $W$ ,  $Mo$ ,  $Ti$ ,  $Ta$  を使用する場合の共晶温度  $T_s$  はそれぞれ  $1400$ ,  $1410$ ,  $1330$ ,  $1385^\circ\text{C}$  である。 $T$  が  $T_s - 50$  以下であると、ポアが残存して所望の高密度の焼結体が得られない。一方、 $T$  が  $T_s$  以上になると、 $Si$  相が溶融し、成形型から流出し、組成比のズレが大きな焼結体となる。

また加熱焼結の保持時間は、 $1 \sim 8$  時間が適切である。1 時間以下であると、ポアが多く残存し、高密度の焼結体が得られず、一方、8 時間以上になると、緻

密化がそれ以上に進行しないのでターゲットの製造効率が低下する。この緻密化焼結は、不純物の混入による汚染を防止するため、真空あるいは不活性ガス雰囲気で行なうことが好ましい。但し、窒素雰囲気においては、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  を形成するため、好ましくない。

#### 図面の簡単な説明

第1 A図は、実施例に係るターゲットの金属組織を示す走査型電子顕微鏡写真である。

第1 B図は、第1 A図の金属組織写真を説明するための一部模式図である。

第2 A図は、比較例および従来例に係るターゲットの金属組織を示す走査型電子顕微鏡写真である。

第2 B図は、第2 A図の金属組織写真を説明するための一部模式図である。

第3 A図は、実施例に係るターゲットのエロージョン面の形態を示す走査型電子顕微鏡写真である。

第3 B図は、第3 A図の表面形態写真を説明するための一部模式図である。

第4 A図は、比較例および従来例に係るターゲットのエロージョン面の形態を示す走査型電子顕微鏡写真である。

第4 B図は、第4 A図の表面形態写真を説明するための一部模式図である。

第5 A図は、比較例および従来例に係るターゲットのエロージョン面に存在する隆起部を拡大して示す走査型電子顕微鏡写真である。

第5 B図は、第5 A図の隆起部を説明するための一部模式図である。

第6図は第5 A図に示す隆起部の表面を元素分析した結果を示す走査型電子顕微鏡写真である。

第7 A図は、実施例のターゲットの光学顕微鏡による金属組織写真である。

第7 B図は、第7 A図の金属組織写真を説明するための一部模式図である。

第8 A図は、比較例のターゲットの光学顕微鏡による金属組織写真である。

第8 B図は、第8 A図の金属組織写真を説明するための一部模式図である。

第9 A図は、従来例のターゲットの光学顕微鏡による金属組織写真である。

第9 B図は、第9 A図の金属組織写真を説明するための一部模式図である。

第10A図は、実施例に係るターゲットのエロージョン面の形態を示す走査型電子顕微鏡写真である。

第10B図は、第10A図のエロージョン面の形態写真を説明するための一部模式図である。

第11A図は、比較例に係るターゲットのエロージョン面の形態を示す走査型電子顕微鏡写真である。

第11B図は、第11A図のエロージョン面の形態写真を説明するための一部模式図である。

第12A図は、従来例のターゲットのエロージョン面の形態を示す走査型電子顕微鏡写真である。

第12B図は、第12A図のエロージョン面の形態写真を説明するための一部模式図である。

#### 発明を実施するための形態

次に以下の実施例により、本発明の構成および効果をより詳細に説明する。

##### [実施例1～12]

第1表に示すように最大粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の高純度W, Mo, Ta, Nb粉末と最大粒径 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下の高純度Si粉末とをSi/M原子比2.7となるよう配合し、高純度Arガスで置換したボールミルで48時間混合した。この混合粉末を成形用型内に充填後、これをホットプレス装置内に挿入し、 $8 \times 10^{-5}\text{ Torr}$ 真空中において $1200^{\circ}\text{C}$ の温度で3時間脱ガスし、炭素および酸素等の不純物を低減した。

次に、第1表に示す条件でシリサイド合成と緻密化焼結を行ない、得られた焼結体を研削研磨し、放電加工して直径260mm、厚さ6mmのターゲットに仕上げた。

##### [比較例1～12]

比較例1～12として最大粒径 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下の高純度W, Ta, Nb粉末と最大粒径 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下の高純度Si粉末とをSi/M原子比2.7となるよう配合した混合粉末を用意し、これを真空中の脱ガス熱処理を行なわずに、第

1表に示す条件でシリサイド合成と緻密化焼結を行ない、得られた焼結体を研削研磨し、放電加工して直径260mm、厚さ6mmのターゲットに仕上げた。

[従来例1～3]

最大粒径100μm以下の高純度W粉末と最大粒径200μm以下の高純度Si粉末とをSi/M原子比2.0となるように配合した混合粉末を用意し、これを $2 \times 10^{-4}$ Torrの真空中で1300°Cで4hr加熱して仮焼結体を形成後、溶融Siを含浸させてSi/W原子比2.7の焼結体を作製した。この焼結体を研削研磨し、放電加工して直径260mm、厚さ6mmのターゲットに仕上げ、従来例1のターゲットを得た。

最大粒径15μm以下の高純度W粉末と最大粒径20μm以下の高純度Si粉末とをSi/M原子比2.7となるように配合した混合粉末を用意し、これを $8 \times 10^{-5}$ Torrの真空中で1250°Cで4hr加熱して仮焼結体を形成後、次いで仮焼結体を圧密用封止缶に充填し、これを1180°C×3hr、圧力1000atmの条件で熱間静水圧プレスして焼結体を作製した。この焼結体を研削研磨し、放電加工して直径260mm、厚さ6mmのターゲットに仕上げ、従来例2のターゲットを得た。

最大粒径100μm以下の高純度W粉末と最大粒径200μm以下の高純度Si粉末とをSi/M原子比2.5となるように配合した混合粉末を用意し、これを $2 \times 10^{-4}$ Torrの真空中で1300°Cで4hr加熱して仮焼結体を形成後、この仮焼結体を粉碎し、次いでSi/W原子比2.7になるようにシリサイド合成粉末を加え、これをArガス雰囲気中で1380°C×3hrの条件でホットプレスして焼結体を作製した。この焼結体を研削研磨し、放電加工して直径260mm、厚さ6mmのターゲットに仕上げ、従来例3のターゲットを得た。

実施例および比較例ターゲットの断面組織の顕微鏡観察結果をそれぞれ第1A図、第1B図および第2A図、第2B図に示す。この結果、比較例に係るターゲットの組織は第2A図、第2B図に示すように、Si2が偏析してMSi<sub>2</sub>1が粗大化しているのに対して、実施例の場合は、第1A図、第1B図に示すように、最大粒径10μm以下のMSi<sub>2</sub>1が連鎖状に結合し、その間隙にSi2が不連続に存在する微細で均一な組織を呈していた。

また、炭素および酸素の含有量を分析した結果、実施例ターゲットの場合は、炭素は50 ppm以下で、酸素は100 ppm以下であるのに対して、比較例ターゲットでは炭素が250 ppm程度で、酸素が1500 ppm程度非常に多く含有していた。

実施例1～12、比較例1～12および従来例1～3で調製した各ターゲットをマグネットロン・スパッタリング装置内にセットした後、アルゴン圧 $2.3 \times 10^{-3}$  Torrの条件下でスパッタリングを行ない、5インチSiウェハ上にシリサイド膜を約3000 Å堆積し、パーティクル混入量を測定した結果を第1表に併記した。

[以下余白]

第 1 表

No.	M粉末	MSi <sub>2</sub> (μm)	平均粒径 (μm)	シリサイド合成条件		温度×時間 (°C×hr)	圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	炭素含有量 (ppm)	酸素含有量 (ppm)	密度比 (%)	パーティクル量 (個)
				Si (°C×hr)	力 (kg/cm <sup>2</sup> )						
実施例	1 W	7	8	1100×5	60	1400×5	250	25	34	99.4	14
	2 W	5	7	1150×4	50	1400×4	250	46	85	99.5	22
	3 W	5	5	1200×3	30	1390×4	250	87	145	99.8	35
	4 Mo	8	7	1100×5	60	1400×5	250	21	27	99.3	13
	5 Mo	8	6	1150×4	40	1400×4	250	40	76	99.6	26
	6 Mo	6	6	1150×4	30	1390×4	250	90	124	99.7	38
	7 Ta	7	9	1150×4	65	1370×5	250	22	42	99.4	13
	8 Ta	7	8	1150×4	45	1360×4	250	34	92	99.6	24
	9 Ta	5	6	1200×3	35	1360×4	250	78	147	99.5	37
	10 Nb	8	7	1100×5	60	1370×5	250	26	28	99.4	21
	11 Nb	6	6	1150×4	40	1360×4	250	43	77	99.7	28
	12 Nb	6	6	1200×3	30	1360×4	250	88	132	99.6	39
比較例	1 W	30	60	1350×4	150	1370×4	250	139	1320	96.5	234
	2 W	25	55	"	"	"	"	186	1470	97.3	321
	3 W	20	47	"	"	"	"	235	1580	98.2	373
	4 Mo	45	56	1350×4	200	"	"	127	1350	95.9	203
	5 Mo	33	50	"	"	"	"	190	1440	96.7	311
	6 Mo	23	45	"	"	"	"	236	1620	97.8	388
	7 Ta	55	55	1350×4	180	"	"	145	1390	96.8	248
	8 Ta	43	50	"	"	"	"	194	1470	97.7	331
	9 Ta	32	43	"	"	"	"	247	1680	98.4	386
	10 Nb	50	50	1350×4	250	"	"	147	1240	96.0	230
	11 Nb	46	42	"	"	"	"	188	1460	97.7	328
	12 Nb	30	40	"	"	"	"	246	1590	98.5	388
従来例	1 W	56	45	—	—	—	—	20	25	98.3	245
	2 W	12	22	—	—	—	—	147	180	99.3	84
	3 W	25	23	—	—	—	—	260	1560	98.7	340

第1表に示す結果から明らかなように、本実施例に係るターゲットから発生するパーティクル量は比較例および従来例のものと比較して非常に少なかった。また、実施例、比較例および従来例のターゲットのエロージョン面を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察したところ、それぞれ比較例および従来例のターゲットのエロージョン面には、第4A図および第4B図に示すように、多数の隆起部3が観察されるが、実施例のターゲットのエロージョン面には、第3A図および第3B図に示すように、隆起部は観察されなかった。

さらに従来例および比較例に係るターゲットのエロージョン面に認められる比較的大きな隆起部3を拡大観察した結果を第5A図および第5B図に示す。また第5A図に示す隆起部3の表面をX線マイクロアナライザ（XMA）により元素分析を行なった結果を第6図に示す。第6図に示すように、隆起部表面に白点状に散在する炭素が観察され、この炭素がパーティクルの発生原因となっている。

これらの結果から、実施例に係るターゲットを半導体装置の電極配線の形成に用いれば、半導体製品の大幅な製造歩留りの向上が期待できることが実証された。

次にターゲットを構成する $M_{Si_2}$ 相と $Si$ 相との間に界面層を形成する場合（実施例）と形成しない場合（比較例）についてそれぞれターゲットの特性を比較する。

#### [実施例101～114]

平均粒径 $2\ \mu m$ の高純度W, Mo, Ti, Ta, Zr, Hf, Nb, V, Co, Cr, Ni粉末およびこれらの組み合わせと平均粒径 $20\ \mu m$ の高純度 $Si$ 粉末（B, P, Sb, As, その他Fe, Ni等の不可避的元素を含有した）を $Si/M$ 原子比2.6で配合し、高純度Arガスで置換したボールミルで72時間乾式混合した。この混合粉末を高純度黒鉛製ホットプレス用モールドに充填後、真空ホットプレス装置内に装入し、 $5 \times 10^{-5}\text{ Torr}$ の真空中において温度1250°Cで2時間脱ガスした。

次に、 $5 \times 10^{-5}\text{ Torr}$ の高真空中で $50\text{ kg/cm}^2$ のプレス圧力を加え、125

0°Cで金属珪化物 ( $M\text{Si}_2$ ) を合成後、炉内雰囲気を高純度Arガスを加えて600 Torrまで上げ、1370°Cで2時間焼結した。得られた焼結体を研削研磨、放電加工して直径260mm, 厚さ6mmのターゲットに仕上げた。

[比較例101～114]

比較例101～110として平均粒径25μmの高純度W, Mo, Ti, Ta, Zr, Hf, Nb, Co, CrおよびNi粉末と平均粒径40μmの高純度Si粉末とをSi/M原子比2.6となるように混合した後に、次に示す条件下、

- ・ホットプレス温度：1380°C
- ・ホットプレス圧力：250kg/cm<sup>2</sup>
- ・保持時間：2時間
- ・炉内雰囲気：①1250°Cまで  
 $8 \times 10^{-5}$  Torr真空中
- ②1250～1380°Cまで  
 600 Torrアルゴンガス中

でホットプレスし、直径260mm, 厚さ6mmの従来製法によるターゲットを得た。

さらに、比較例111～114として平均粒径80μmのWSi<sub>2</sub>, MoSi<sub>2</sub>, TaSi<sub>2</sub>およびTiSi<sub>2</sub>粉末と平均粒径60μmの高純度Si粉末とをSi/M原子比2.6となるように混合した後、比較例101～110と同様の条件下でホットプレスし、直径260mm, 厚さ6mmの従来製法によるターゲットを得た。

本実施例101～114と比較例101～114のターゲットについて、界面層の平均厚さ、密度比、抗折強度を測定し、その結果を第2表にまとめて示した。この第2表からも明らかなように、本実施例101～114のターゲットは、高密度でしかも高い抗折強度を示していることからMSi<sub>2</sub>相とSi相は界面層により強固に接合していることが判明した。

また、実施例、比較例および従来例のターゲットの断面組織を光学顕微鏡により観察し、それぞれ第7A図～第7B図、第8A図～第8B図、第9A図～第9B図に示す。この結果、第7A図～第7B図に示すように、本実施例の場合、平

均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ のMSi<sub>2</sub>相1とSi相2との微細な混合組織を呈していた。

また、第8A図および第8B図に示すように、比較例に係るターゲットの場合には、Si相2およびMSi<sub>2</sub>相1が共に粗大である。また第9A図および第9B図に示すように従来例のターゲットにおいても、Si相2およびMSi<sub>2</sub>相1が粗大であり、パーティクルが発生し易い組織となっていることが確認される。

また実施例110～114および比較例101～114で調製した各ターゲットをマグネットロン・スパッタリング装置内にセットした後、アルゴン圧 $2.3 \times 10^{-3}$ の条件下でスパッタリングを行ない、5インチSiウエハ上にシリサイド膜を約 $3000\text{ \AA}$ 堆積し、パーティクル混入量を測定した結果を第2表に併記した。

[以下余白]

第 2 表

例 No.	M粉末 又は MSi <sub>2</sub> 粉末	Si 粉末			界面層の 平均厚さ (Å)	密度比 (%)	抗折強度 (kg/mm <sup>2</sup> )	炭素含有量 %	生成膜 パーセンタージ (%)
		MSi <sub>2</sub> (μm) <sup>2</sup>	Si (μm)	ドープ剤					
101	W	6	7	B	200	1760	99.6	5.2	22
102	Mo	8	8	P	80	2200	99.8	5.0	28
103	Ti	7	6	P	300	1640	99.5	4.8	30
104	Ta	7	7	Sb	300	1550	99.7	4.6	27
105	Zr	8	8	B	80	3200	99.6	4.4	33
106	Hf	8	5	As	60	2720	99.5	4.2	20
107	Nb	5	7	B	500	1420	99.4	4.8	30
108	V	8	7	P	400	1670	99.5	4.5	23
109	Co	7	8	P	50	3180	99.8	4.7	20
110	Cr	7	6	Sb	100	2380	99.4	4.5	34
111	Ni	6	7	B	200	1860	99.5	5.0	26
112	Mo+W	8	6	P	800	1250	99.9	4.9	37
113	Ta+Mo	8	8	P	100	2210	99.6	5.0	29
114	Nb+Zr	8	8	Sb	500	1210	99.5	4.7	32
					2.3 × 10 <sup>10</sup>	—	99.4	3.7	122
101	W	3.3	3.8	—	—	—	99.1	3.5	109
102	Mo	2.8	3.2	—	—	—	99.2	3.2	112
103	Ti	2.7	3.8	—	—	—	99.3	3.5	133
104	Ta	2.5	3.4	—	—	—	99.4	3.6	120
105	Zr	3.0	3.6	—	—	—	99.2	3.4	130
106	Hf	3.3	3.2	—	—	—	99.0	3.7	126
107	Nb	2.8	3.1	—	—	—	99.1	3.1	143
108	Co	3.2	3.0	—	—	—	99.0	3.3	137
109	Cr	2.7	3.9	—	—	—	99.2	3.5	130
110	Ni	2.9	3.2	—	—	—	96.5	3.0	140
111	WSi <sub>2</sub>	8.2	5.3	—	—	—	96.5	3.0	180
112	MoSi <sub>2</sub>	7.8	5.2	—	—	—	95.5	2.7	188
113	TaSi <sub>2</sub>	8.0	5.0	—	—	—	92.2	2.5	175
114	NbSi <sub>2</sub>	8.0	5.6	—	—	—	94.8	2.2	192

第2表に示す結果からも明らかのように、本実施例のターゲットから発生するパーティクル量は非常に少なかった。

また、実施例、比較例および従来例のターゲットのスパッタ面を走査型電子顕微鏡（S E M）により観察したところ、それぞれ第10A図～第10B図、第11A図～第11B図、第12A図～第12B図に示す金属組織が観察された。すなわち比較例（第11A図、第11B図）および従来例（第12A図、第12B図）のスパッタ面には、多数の隆起部3が認められるが、第10A図、第10B図に示すように、本実施例ターゲットのスパッタ面には隆起部3は観察されなかった。この結果から本発明のターゲットを半導体装置の電極配線の形成に用いれば、大幅な歩留り向上が期待できることが実証された。

次にターゲットを構成するシリサイド焼結体を研削などの機械加工仕上げしたときに生じる加工欠陥層、表面状態および残留応力が、パーティクルの発生に及ぼす影響について以下の実施例によって確認する。

#### [実施例200]

シリサイド焼結体（タンゲステンシリサイド）をワイヤ放電加工により直径260mmの大きさに切断した後、立軸ロータリ平面研削盤を用い、砥石SD270J55BW6、砥石周速1200m/m i n、テーブル回転数12r p m、切込み10μm/m i nの条件で厚さの6mmまで研削加工してターゲットとした。

次に、加工裏面にバッキングプレートをはんだ付けした後、研削面をレンズ研磨器を用い、ダイヤモンド砥粒15μmで60h r、砥粒3μmで10h r ラッピング加工し、超音波洗浄器でラッピング面に付着した加工液を除去してからアセトン脱脂および乾燥して仕上げた。

得られた加工面を走査型電子顕微鏡（S E M）で観察した結果、研削加工によって生じた研削状痕や脱落孔は残存しておらず、しかも研削砥粒の変形破壊作用によって生じた多数の微小クラックも認められず、加工欠陥層は除去されていることが確認された。

また、表面粗さ測定器（Talysurf）で加工面の粗さ測定とX線応力測定装置を用いて並傾法により残留応力を測定した。その結果を第3表に示す。なお、研削

したままについての測定結果も比較例200として第3表に併記した。

このターゲットをマグネットロン・スパッタリング装置内にセットした後、Arイオン照射によるスパッタリングを行ない、5インチSiウエハ上にシリサイド膜を3000Å堆積した。この膜中に混入したパーティクル量を測定し、その結果を第3表に示した。なお、研削面のスパッタリング結果も比較例200として第3表に併記した。第3表からも明らかなように、実施例200に係るターゲットによって形成した膜中のパーティクル量は大幅に減少し、ラッピング加工によりスパッタリング中のパーティクル発生量を低減することが可能であることが判明した。

#### [実施例201]

直径260mmのシリサイド焼結体を実施例200と同様な方法で研削、ラッピング加工した後、0.3μmの酸化セリウム砥粒、アクリル樹脂ポリシャを用い、ポリシャ圧力1kg/cm<sup>2</sup>、ポリシャ速度10m/minの条件で10hrポリシング加工し、超音波洗浄により加工液を除去してからアセトン脱脂および乾燥を行なってターゲットを仕上げた。

得られた加工面をSEM観察した結果、研削加工によって生じた研削状痕や脱落孔および微小クラックなどの加工欠陥層は完全に消失し、鏡面状態に仕上げられていた。また、加工面の表面粗さと残留応力の測定結果を第3表に示すが、比較例200として示した研削面に比べて表面の凹凸は極めて小さく、研削によって発生した表層の塑性歪みあるいは弾性歪みはほとんど除去されていた。

このターゲットを用いてマグネットロン・スパッタリングを行ない、5インチSiウエハ上にシリサイド膜を形成した。この膜中に混入したパーティクル量の測定結果を第3表に併記した。この結果からも明らかなように、最終仕上げとしてポリシング加工を行うと、表面性状の向上によりターゲットから発生するパーティクルは大幅に減少することが判明した。

#### [実施例202]

直径260mmのシリサイド焼結体を実施例200と同様な方法で研削、ラッピング加工した後、0.02μmのSiO<sub>2</sub>のパウダ、クロスポリシャを用い、ポリシャ圧力1kg/cm<sup>2</sup>、ポリシャ速度10m/minの条件で20hrメカノ

ケミカルポリシング加工し、超音波洗浄後にアセトン脱脂および乾燥を行なってターゲットを仕上げた。

得られた加工面を SEM 観察した結果、研削加工によって発生した加工欠陥層は認められなかった。また加工面の表面粗さと残留応力に比べて極めて平滑性が高く、加工面は無歪表面と変わらない状態となっていた。

このターゲットを用いてマグнетロン・スパッタリングを行ない、5インチ Si ウエハ上にシリサイド膜を形成後、膜中に混入したパーティクル量を測定した結果、第3表に併記したように、パーティクルは殆ど認められず、最終仕上げとしてパーティクルの発生原因となる加工欠陥層、残留応力を完全に除去できることが確認された。

第 3 表

	表面粗さ R <sub>a</sub> ( $\mu\text{m}$ )	圧縮残留応力 (kg/mm <sup>2</sup> )	パーティクル発生量 (個)
実施例 200	0. 010	2. 4	18
実施例 201	0. 007	1. 5	12
実施例 202	0. 002	0. 5	5
比較例 200	0. 82	12. 3	250

### 産業上の利用可能性

本発明に係るスパッタリングターゲットおよびその製造方法によれば、パーティクル発生を実質的に防止できる高密度で高強度な微細組織を有するターゲットが得られることから、特に半導体装置の電極および配線材料用の高品質の薄膜を形成する際に極めて有用である。

## 請求の範囲

1. 金属珪化物（化学論組成が $M\text{Si}_2$ 、但しMは金属）が連鎖状に結合して金属珪化物相が形成され、珪素粒子が結合して形成された珪素相が上記金属珪化物の間隙に不連続に存在する微細な混合組織を有し、炭素含有量が100 ppm以下であることを特徴とするスペッタリングターゲット。
2. 請求項1記載のスペッタリングターゲットにおいて、混合組織断面 $1\text{mm}^2$ 内に粒径 $0.5 \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ の金属珪化物が $400 \sim 400 \times 10^4$ 個存在し、Siの最大粒径が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするスペッタリングターゲット。
3. 請求項1記載のスペッタリングターゲットにおいて、金属珪化物の平均粒径が $2 \sim 15\text{ }\mu\text{m}$ である一方、珪素の平均粒径が $2 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とするスペッタリングターゲット。
4. 請求項1記載のスペッタリングターゲットにおいて、密度比が99%以上であることを特徴とするスペッタリングターゲット。
5. 請求項1記載のスペッタリングターゲットにおいて、酸素の含有量が150 ppm以下であることを特徴とするスペッタリングターゲット。
6. 請求項1記載のスペッタリングターゲットにおいて、金属珪化物の金属は、タングステン、モリブデン、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タンタル、バナジウム、コバルト、クロムおよびニッケルから成る群より選択された少なくとも一種の金属であることを特徴とするスペッタリングターゲット。
7. 請求項1記載のスペッタリングターゲットにおいて、金属珪化物相と珪素相との境界に界面層を形成したことを特徴とするスペッタリングターゲット。
8. 請求項7記載のスペッタリングターゲットにおいて、金属珪化物相と珪素相との境界に形成する界面層の厚さが $100 \sim 10000\text{ }\text{\AA}$ であることを特徴とするスペッタリングターゲット。

9. 請求項1記載のスペッタリングターゲットにおいて、

珪素相がホウ素、リン、アンチモンおよびヒ素から成る群より選ばれた元素を少なくとも1種と不可避的元素を含有し、かつ電気抵抗率が $0.01 \sim 100 \Omega \cdot cm$ であることを特徴とするスペッタリングターゲット。

10. 金属珪化物（化学組成が $M Si_2$ 、但しMは金属）が連鎖状に結合して金属珪化物相が形成され、珪素粒子が結合して形成された珪素相が上記金属珪化物の間隙に不連続に存在する微細な混合組織を有し、炭素含有量が $100 ppm$ 以下であることを特徴とするスペッタリングターゲットの製造方法において、

I. 金属粉末（M）とシリコン粉末（Si）とをSi/M原子比で $2.0 \sim 4.0$ になるように混合して混合粉末を調製する工程、

II. 前記混合粉末を成形用型に充填し、高真空中で低温加熱して炭素および酸素を低減する工程、

III. 高真空中、低プレス圧力下にて加熱して金属珪化物相の合成と焼結をする工程、および、

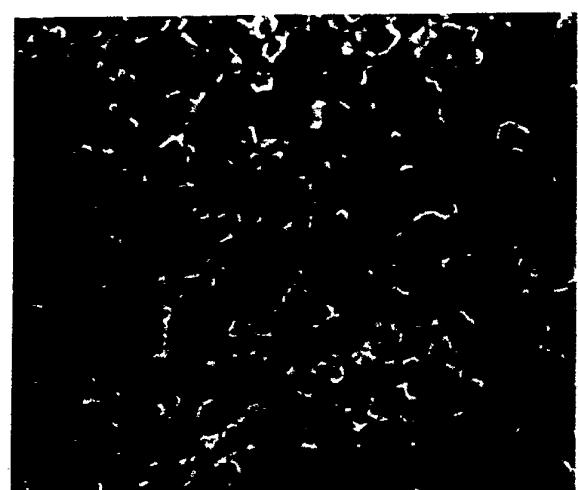
IV. 高真空中あるいは不活性ガス雰囲気中、高プレス圧力下にて共晶温度直下の温度に加熱して緻密化する工程、とを具備することを特徴とするスペッタリングターゲットの製造方法。

11. 請求項10記載のスペッタリングターゲットの製造方法において、

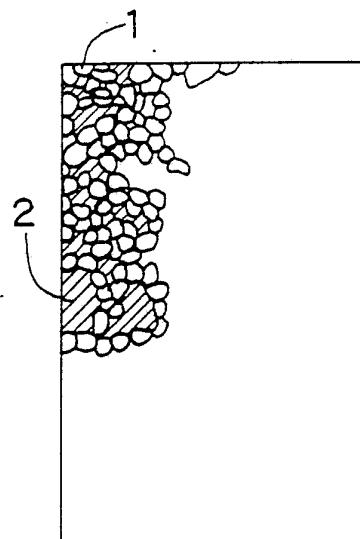
金属粉末（M）として最大粒径 $10 \mu m$ 以下の高純度金属粉末を使用するとともに、珪素粉末（Si）として最大粒径 $30 \mu m$ 以下の高純度珪素粉末を使用することを特徴とするスペッタリングターゲットの製造方法。

12. 請求項10記載のスペッタリングターゲットの製造方法において、金属粉末とシリコン粉末との混合粉末を反応溶融焼結させ、シリサイド合成、焼結、および緻密化を同時に行なうことを特徴とするスペッタリングターゲットの製造方法。

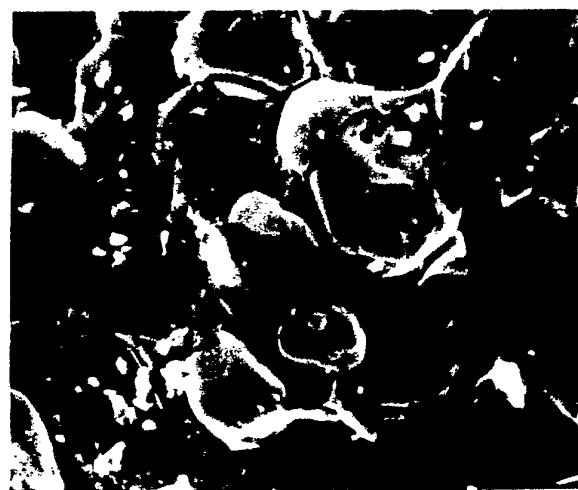
13. 請求項12記載のスペッタリングターゲットの製造方法において、反応溶融焼結はホットプレス法または熱間静水圧プレス法を用いることを特徴とするスペッタリングターゲットの製造方法。

 $20\mu m$ 

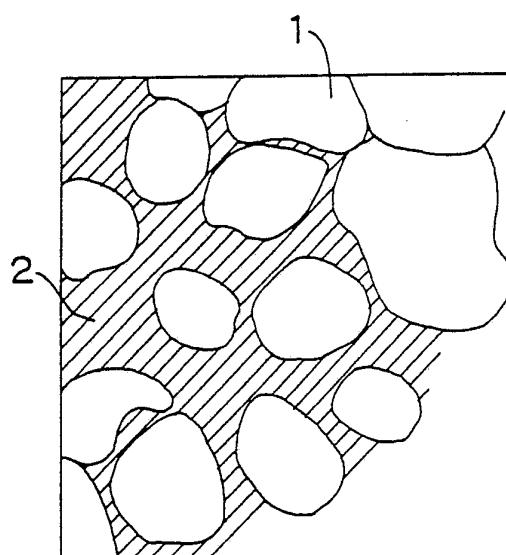
第1A図



第1B図

 $20\mu m$ 

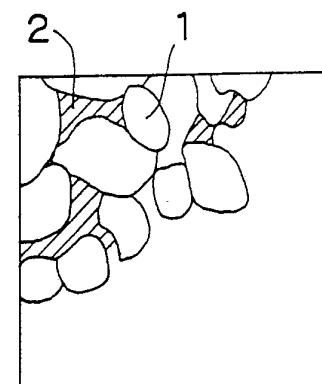
第2A図



第2B図



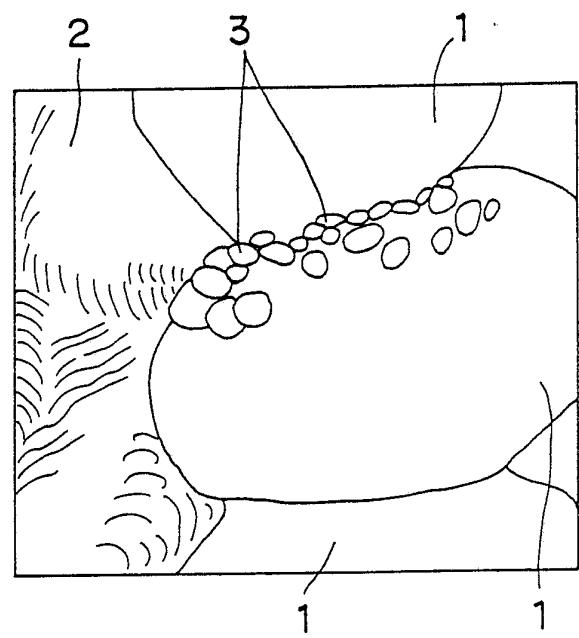
第3A図



第3B図



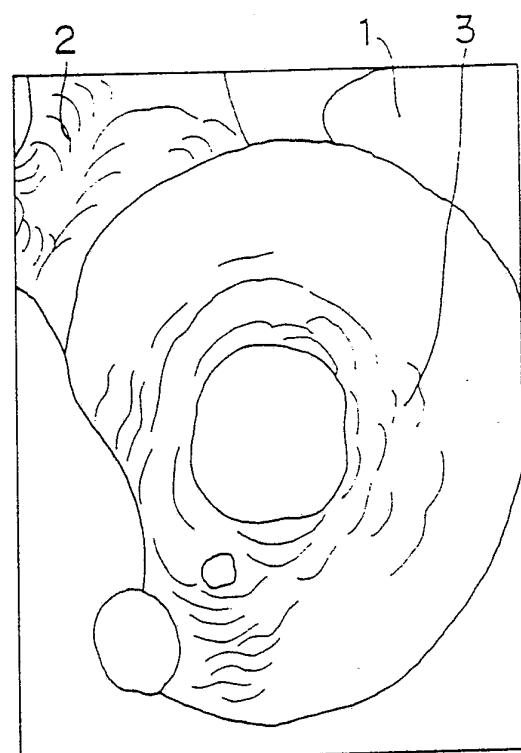
第4A図



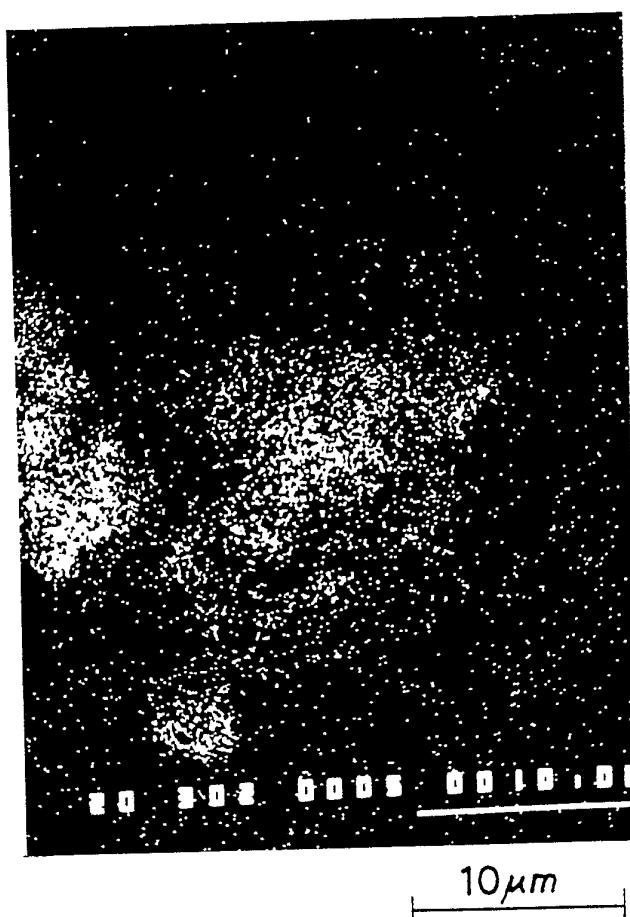
第4B図



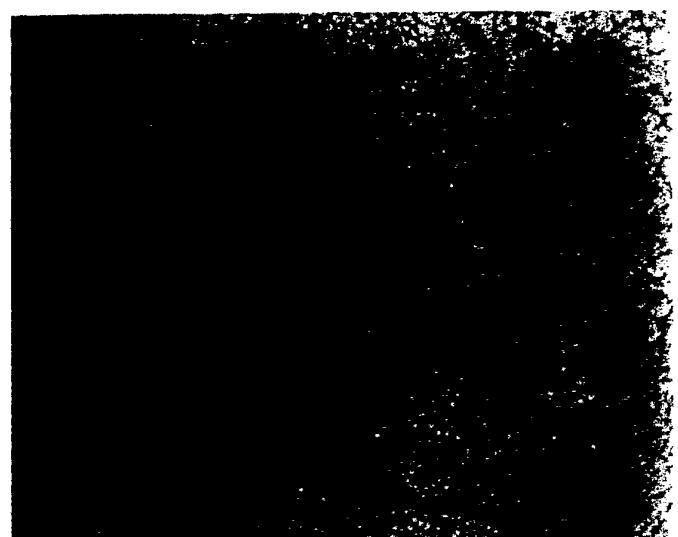
第 5A 図



第 5B 図

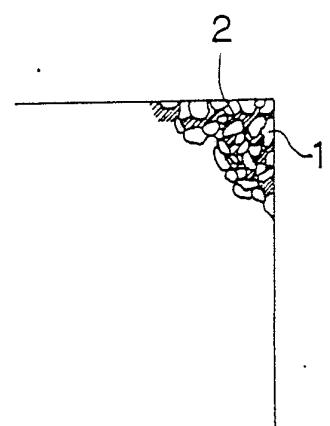


第 6 図

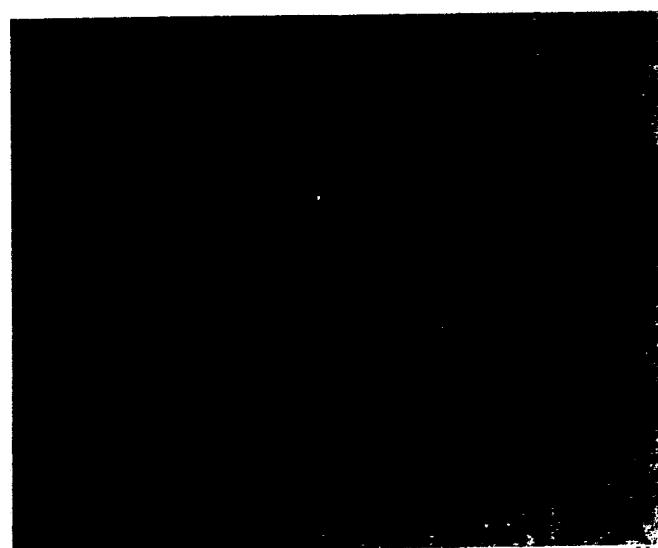


50 $\mu m$   
(x 200)

第7A図

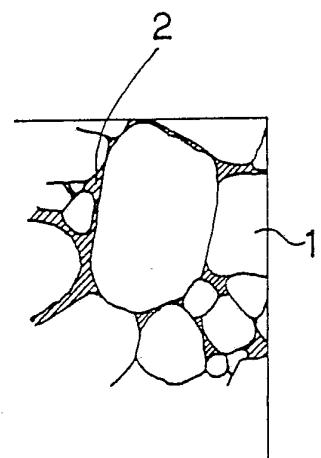


第7B図



50 $\mu m$   
(x 200)

第8A図

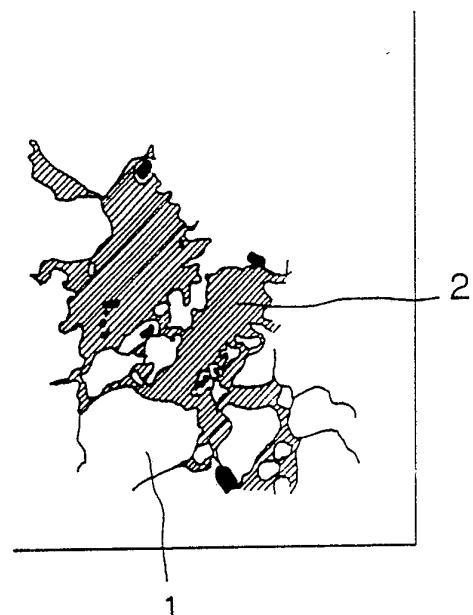


第8B図

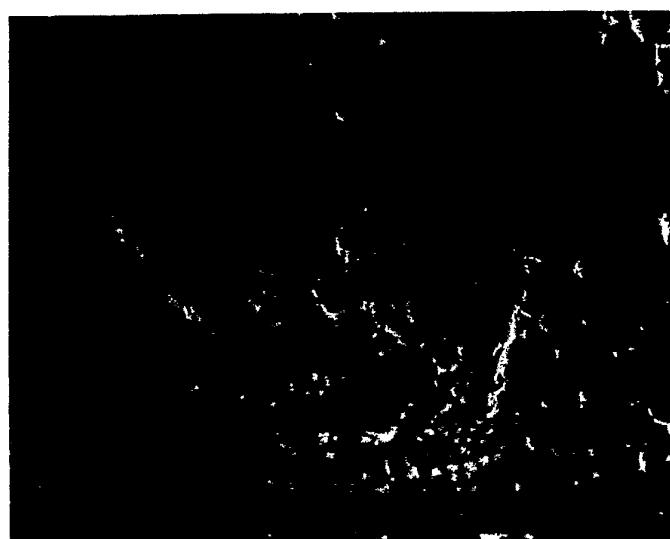


50 $\mu m$   
(x200)

第9A図

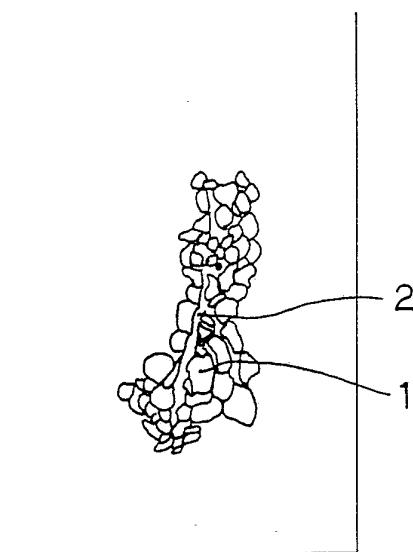


第9B図

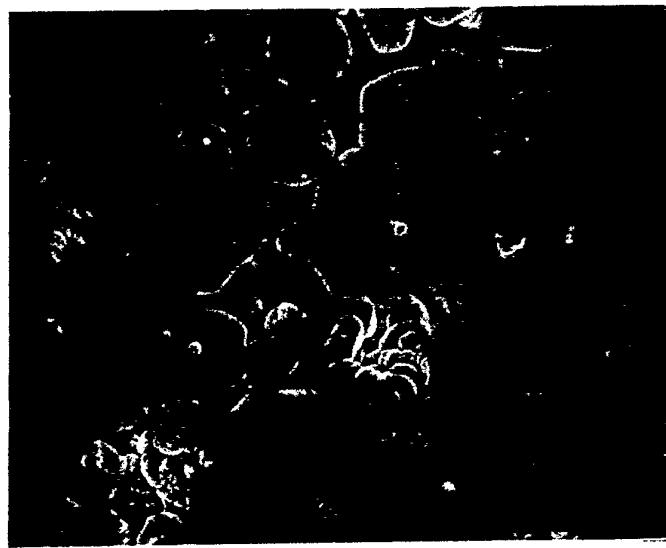


20 $\mu m$   
(x750)

第10A図

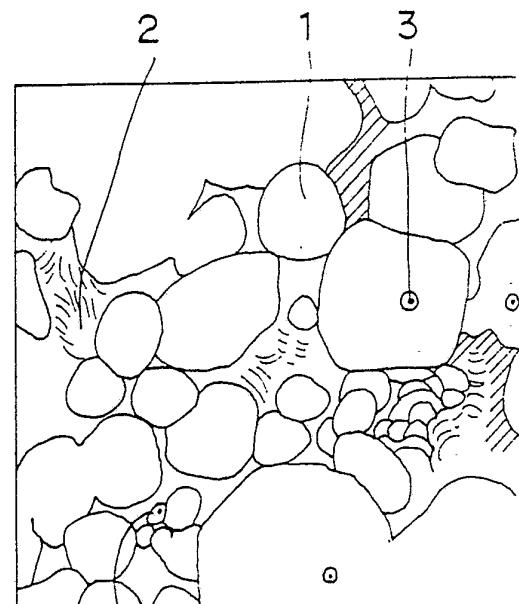


第10B図

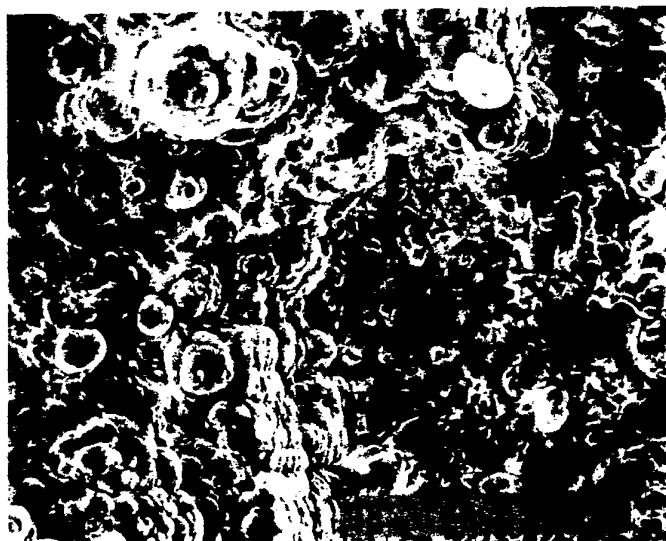


20 $\mu m$   
(x 750)

第11A図

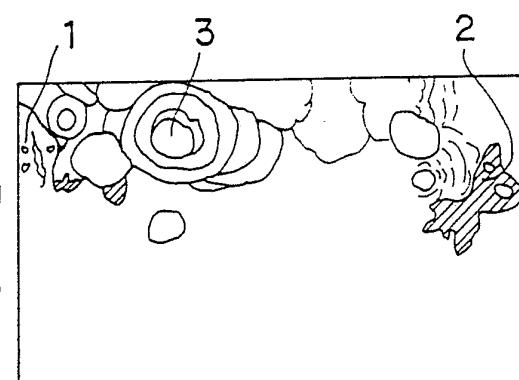


第11B図



20 $\mu m$   
(x 750)

第12A図



第12B図

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP91/00639

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>1</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. C1 <sup>5</sup> C23C14/34		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C23C14/00-14/58	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
Jitsuyo Shinan Koho Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1991 1971 - 1991	
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <sup>9</sup>		
Category *	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
A	JP, A, 61-179534 (Mitsubishi Metal Corp.), August 12, 1986 (12. 08. 86), Drawings (Family: none)	1-13
<p>* Special categories of cited documents:<sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search July 17, 1991 (17. 07. 91)	Date of Mailing of this International Search Report August 5, 1991 (05. 08. 91)	
International Searching Authority Japanese Patent Office	Signature of Authorized Officer	

## 国際調査報告

国際出願番号PCT/JP 91/ 00639

## I. 発明の属する分野の分類

国際特許分類 (IPC) Int. CL<sup>5</sup>  
C 23 C 14/34

## II. 国際調査を行った分野

調査を行った最小限資料

分類体系	分類記号
IPC	C 23 C 14/00-14/58

最小限資料以外の資料で調査を行ったもの

日本国実用新案公報 1926-1991年

日本国公開実用新案公報 1971-1991年

## III. 関連する技術に関する文献

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	請求の範囲の番号
A	JP, A, 61-179534 (三菱金属株式会社), 12. 8月. 1986 (12. 08. 86), 図面, (ファミリーなし)	1-13

## ※引用文献のカテゴリー

「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  
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「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)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の  
 日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日の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

「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

「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  
 步性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリーの文献

## IV. 認証

国際調査を完了した日  17. 07. 91	国際調査報告の発送日  05.08.91
国際調査機関  日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員  特許庁審査官 鈴木正紀 ④ 4 K 8 5 2 0