

明 細 書

発明の名称：

モリブデンスパッタリングターゲット、その製造方法及びモリブデン膜の成膜方法

技術分野

[0001] 本開示は、モリブデンスパッタリングターゲット、その製造方法及びモリブデン膜の成膜方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体の電子回路パターンの形成手段として、極端紫外線（EUV）を用いたEUVリソグラフィが注目されている。EUVリソグラフィに用いられるマスクブランクス（EUVマスクブランクス）は、スパッタリング法によりガラス基板上にシリコン薄膜とモリブデン薄膜を交互に積層することで作製され、モリブデン薄膜の成膜にはモリブデンスパッタリングターゲットが使用されている。

[0003] 従来のモリブデンスパッタリングターゲットとして、例えば、モリブデンの含有量が99.99質量%以上であって、相対密度が98%以上であり、平均結晶粒径が400 μ m以下であるスパッタリングターゲットが報告されており（特許文献1）、これによりスパッタリング時のパーティクル発生を有効に低減できるとされている。また、モリブデンスパッタリングターゲットであって、該スパッタリングターゲット中のCd、Cr、Fe、Mn、Ni、Ca、Co、Cu、Mg、Pb、Ti、Zn、Si及びAlを合計した濃度が50ppm以上1000ppm以下であり、相対密度が99%以上であるスパッタリングターゲットが、低パーティクルでパターンニング加工性に優れる薄膜を提供可能であること（特許文献2）が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開2019/176962号

特許文献2：特開2005-154814号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] スパッタリング中のパーティクル発生を抑制するため、EUVマスクブランクス製造に使用されるモリブデンスパッタリングターゲットは、従来のモリブデンスパッタリングターゲットと比べて、純度、すなわちモリブデンの含有率をより高くすることが求められている。しかしながら、特許文献1及び2のモリブデンスパッタリングターゲットは、EUVマスクブランクス製造におけるパーティクル改善および歩留まり改善という観点からは金属不純物の低減が不十分であった。さらに、特許文献1では、タングステンが不可避不純物であること、すなわち、モリブデンがタングステンを含有し、なおかつ、タングステンをモリブデンから分離することが困難であること、が開示されている。

[0006] 本開示は、従来のモリブデンスパッタリングターゲットと比べ、金属不純物、特にタングステンがより低減されたモリブデンスパッタリングターゲット、その製造方法及びこれを使用したモリブデン膜の成膜方法の少なくともいずれかを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示の発明者らは、モリブデンスパッタリングターゲット中の金属不純物の低減、特にタングステンの低減、について検討した。その結果、本開示の発明者らは、従来はモリブデンとの分離が困難であったタングステンを分離する手法、及び、これにより、モリブデンスパッタリングターゲット中のタングステンが低減できることを見出した。

[0008] すなわち、本発明は特許請求の範囲の通りであり、また、本開示の要旨は以下の通りである。

(1) 金属不純物の含有量が100質量ppm以下で、なおかつ、タングステン含有量が50質量ppm以下であり、酸素濃度が50質量ppm以下であるモリブデンスパッタリングターゲット。

(2) 金属不純物の含有量が70質量ppm以下で、なおかつ、タングステン含有量が45質量ppm以下であり、酸素濃度が45質量ppm以下である、上記(1)に記載のモリブデンスパッタリングターゲット。

(3) 金属不純物の含有量が10質量ppm以上で、なおかつ、タングステン含有量が5質量ppm以上であり、酸素濃度が5質量ppm以上である、上記(1)又は(2)に記載のモリブデンスパッタリングターゲット。

(4) 金属不純物の含有量(質量ppm)に占めるタングステンの含有量(質量ppm)の比 R_w が、0.9以下である、上記(1)～(3)のいずれかに記載のモリブデンスパッタリングターゲット。

(5) 金属不純物の含有量(質量ppm)に占めるタングステンの含有量(質量ppm)の比 R_w が、0.1以上である、上記(1)～(4)のいずれかに記載のモリブデンスパッタリングターゲット。

(6) 前記金属不純物が、Li、Be、B、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、Ta、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、Th、U及びWである、上記(1)～(5)のいずれかに記載のモリブデンスパッタリングターゲット。

(7) 上記(1)～(6)のいずれかに記載のモリブデンスパッタリングターゲットを製造する方法であって、第1モリブデン溶液を、陽イオン交換樹脂又は陰イオン交換樹脂のうち一方のイオン交換樹脂である第1イオン交換樹脂に1回以上接触させて第2モリブデン溶液を得る第1イオン交換工程、前記第2モリブデン溶液を、陽イオン交換樹脂又は陰イオン交換樹脂のうち前記第1イオン交換樹脂と異なる他方のイオン交換樹脂である第2イオン交換樹脂に1回以上接触させて、溶媒及び析出物を含む第3モリブデン溶液を得る第2イオン交換工程、前記第3モリブデン溶液の溶媒除去後の析出物に対して酸化処理を行って酸化モリブデン粉末を得る酸化工程、該酸化モリブ

デン粉末を還元してモリブデン粉末とする還元工程、及び、前記モリブデン粉末に対して加圧焼成を行う焼成工程、を有するモリブデンスパッタリングターゲットの製造方法。

(8) 前記酸化処理が、大気雰囲気中、400℃以上の温度で行われる熱処理である、上記(7)に記載の製造方法。

(9) 前記加圧焼成が、ホットプレス及び熱間静水圧プレス(HIP)の少なくともいずれかである、上記(7)又は(8)に記載の製造方法。

(10) 上記(1)～(6)のいずれか一項に記載のモリブデンスパッタリングターゲットを使用してスパッタリングを行うことにより、モリブデン膜を製造する工程を含む、モリブデン膜の成膜方法。

発明の効果

[0009] 本開示によれば、従来のモリブデンスパッタリングターゲットと比べ、金属不純物、特にタングステンがより低減されたモリブデンスパッタリングターゲット、その製造方法及びこれを使用したモリブデン膜の成膜方法の少なくともいずれかを提供することができる。

[0010] 好ましくは、本開示のモリブデンスパッタリングターゲットを使用することで、従来よりもスパッタリング時のパーティクル発生量の低減が可能となる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本開示のモリブデンスパッタリングターゲットの一実施形態を示す断面図である。

[図2]本開示のモリブデン膜の成膜方法の一実施形態により製造されるモリブデン膜付き基板を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本開示について詳細に説明する。しかしながら、以下に記載する構成要件の説明は本開示の実施形態の一例であり、本開示はこれらの内容に限定されるものではない。また、本開示には、本明細書で開示した各構成及びパラメータの任意の組合せを含むものとし、また、本明細書で開示した値の

上限及び下限の任意の組合せの範囲も本開示に含まれるものとする。

[0013] <モリブデンスパッタリングターゲット>

本実施形態はモリブデンスパッタリングターゲット（以下、「M o ターゲット」ともいう。）に関する。本実施形態においてM o ターゲットとは主としてモリブデンからなるターゲット、更には実質的にモリブデンからなるターゲットであり、特に、主としてモリブデンからなりスパッタリングに使用されるターゲット、特にモリブデンの含有量が99.9質量%以上のターゲットである。

[0014] 本実施形態のM o ターゲット中の金属不純物の含有量は100質量ppm以下である。金属不純物の含有量が100質量ppmを超えるとスパッタリング中のパーティクル量が多くなる。M o ターゲット中の金属不純物の含有量は80質量ppm以下、70質量ppm以下、65質量ppm以下、50質量ppm以下、45質量ppm以下、30質量ppm以下又は20質量ppm以下であることが好ましい。

本実施形態のM o ターゲットは金属不純物を含まないこと（すなわち、金属不純物の合計が0質量ppmであること）が好ましいが、M o ターゲットは金属不純物を含んでいてもよい。この場合、本実施形態のM o ターゲットの金属不純物の合計含有量は0質量ppm超、0.01質量ppm以上、0.1質量ppm以上、1質量ppm以上、5質量ppm以上、10質量ppm以上、15質量ppm以上、又は18質量ppm以上であることが例示できる。本実施形態のM o ターゲットの金属不純物の合計含有量は0質量ppm超65質量ppm以下であることが好ましく、0.01質量ppm以上45質量ppm以下であることがより好ましく、0.1質量ppm以上20質量ppm以下であることが更に好ましい。

[0015] 本実施形態における「金属不純物」とは、モリブデン以外の金属元素であり、具体的には、Li、Be、B、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn

、Sb、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、Ta、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、Th、U、及びWである。

[0016] 本実施形態のMoターゲット中のタングステン含有量は50質量ppm以下であり、45質量ppm以下、30質量ppm以下、25質量ppm以下、20質量ppm以下、15質量ppm以下又は10質量ppm以下であることが好ましい。一般的に、タングステンはモリブデンの不可避不純物とみなされており、両者の区別はもとより、これらの分離は非常に困難である。そのため、Moターゲットの高純度化においては、従来は、タングステン以外の金属元素量の低減が主として検討されていた。これに対し、本実施形態ではタングステンがパーティクルの増加の原因となっており、W濃度が50質量ppmを超えるとスパッタリング中のパーティクルが発生しやすくなることに着目した。本実施形態のMoターゲットはタングステンを含まないこと（すなわち、タングステンの合計が0質量ppmであること）が好ましいが、Moターゲットはタングステンを含んでもよい。この場合、本実施形態のMoターゲット中のタングステンの合計含有量は0質量ppm超、0.01質量ppm以上、0.1質量ppm以上、1質量ppm以上、5質量ppm以上、又は10質量ppm以上であることが例示できる。本実施形態のMoターゲット中のタングステンの合計含有量は0質量ppm超45質量ppm以下であることが好ましく、0.01質量ppm以上25質量ppm以下であることがより好ましく、0.1質量ppm以上10質量ppm以下であることが更に好ましい。

金属不純物の含有量（質量ppm）に占めるタングステンの含有量（質量ppm）の比 R_w は、1以下であれば特に制限されるものではないが、スパッタリング中のパーティクルの発生を抑制する観点からは、小さいほど好ましい。比 R_w は、例えば0.9以下、0.8以下、0.7以下、0.65以下又は0.6以下であることが好ましい。

上記比 R_w としては、例えば0.1以上、0.2以上、0.3以上、0.4

以上又は0.5以上であることが例示できる。比 R_w は、0.1以上0.7以下であることが好ましく、0.2以上0.65以下であることがより好ましく、0.3以上0.6以下であることが更に好ましい。

[0017] 本実施形態において、金属不純物の含有量及びタングステン含有量は、それぞれ、一般的なグロー放電質量分析装置（例えば、ELEMENT GD PLUS、ThermoFisher Scientific社製）を使用し、グロー放電質量分析法（GDMS）により測定できる。GDMS測定の条件として以下の条件が挙げられる。

（測定条件）

放電ガス：高純度Ar（純度：99.9999vol%）

放電条件：12mA、0.8kV

分析領域：直径8mmの領域

本実施形態のモーターゲット中の酸素濃度は50質量ppm以下である。酸素濃度が50質量ppmを超えると、スパッタリング中のパーティクルの発生量が多くなる。酸素はパーティクル発生の原因となるため酸素濃度は低い方が好ましく、例えば、45質量ppm以下、40質量ppm以下、35質量ppm以下、30質量ppm以下、25質量ppm以下、20質量ppm以下、15質量ppm以下又は10質量ppm以下であることが好ましい。また、酸素濃度は0.05質量ppm以上、0.5質量ppm以上、1質量ppm以上、5質量ppm以上、又は10質量ppm以上であることが例示できる。酸素濃度は0.05質量ppm以上45質量ppm以下であることが好ましく、0.5質量ppm以上30質量ppm以下であることがより好ましく、1質量ppm以上20質量ppm以下であることが更に好ましい。

[0018] 本実施形態において「酸素濃度」は、JIS Z 2613に基づき、酸素・窒素分析装置（例えば形式：ON736、LECO社製）を使用し、測定試料を3000℃まで加熱した際にCO及びCO₂の質量を測定し、CO及びCO₂の質量に基づいて測定試料の質量当たりの酸素の質量割合〔質量pp

m] を求めればよい。

[0019] 測定方法：インパルス炉溶融－赤外線吸収法

測定試料の質量：0.1 ± 0.05 g

本実施形態のMターゲットの相対密度は98%以上、99%以上、99.3%以上、99.5%以上又は99.8%以上であることが好ましい。相対密度が高いことで、スパッタリング時のパーティクル発生量がより低減されやすくなる。

[0020] 本実施形態における「相対密度」は、下記式で表される。

相対密度 = (実測密度 / 真密度) × 100 (%)

ここで、実測密度は、JIS R 1634に準じたアルキメデス法により測定することができる値であり、真密度は、モリブデンの含有量が100質量%であるターゲットの密度(10.22 g/cm³)である。

相対密度は高いことが好ましい。相対密度は99.9%以下又は99.99%以下であってもよい。

[0021] <Mターゲットの製造方法>

本実施形態のMターゲットは、モリブデン溶液(第1モリブデン溶液)を、陽イオン交換樹脂又は陰イオン交換樹脂のうち一方のイオン交換樹脂(第1イオン交換樹脂)に1回以上接触させて第2モリブデン溶液を得る第1イオン交換工程、第1イオン交換工程後のモリブデン溶液(上記第2モリブデン溶液)を、上記陽イオン交換樹脂又は上記陰イオン交換樹脂のうち上記第1イオン交換樹脂と異なる他方のイオン交換樹脂(第2イオン交換樹脂)に1回以上接触させて、溶媒及び析出物を含む第3モリブデン溶液を得る第2イオン交換工程、第2イオン交換工程後のモリブデン溶液(第3モリブデン溶液)の上記溶媒を除去した後に残る析出物に対して酸化処理を行って酸化モリブデン粉末を得る酸化工程、該酸化モリブデン粉末を還元してモリブデン粉末を得る還元工程、及び、前記モリブデン粉末に対して加圧焼成を行う焼成工程、を有する製造方法、により製造することができる。以下、第1モリブデン溶液、第2モリブデン溶液、又は第3モリブデン溶液をそれぞれ

「モリブデン溶液」ということもある。

[0022] 本実施形態の製造方法は、第1モリブデン溶液を陽イオン交換樹脂又は陰イオン交換樹脂のうち一方のイオン交換樹脂（第1イオン交換樹脂）に1回以上接触させる第1イオン交換工程、第1イオン交換工程後のモリブデン溶液（第2モリブデン溶液）を陽イオン交換樹脂又は陰イオン交換樹脂のうち上記第1イオン交換樹脂と異なる他方のイオン交換樹脂（第2イオン交換樹脂）に1回以上接触させる第2イオン交換工程（以下、第1のイオン交換工程及び第2のイオン交換工程を合わせて「イオン交換工程」ともいう。）、を有する。これにより、Moターゲット中の金属不純物、及び、タングステンの含有量を低減することができる。

[0023] イオン交換工程における陽イオン交換樹脂又は陰イオン交換樹脂へのモリブデン溶液の接触回数は、それぞれ、1回以上であり、2回以上行うことがより好ましい。但し、接触回数は、それぞれ5回以下であってもよい。モリブデン溶液と陽イオン交換樹脂との接触又はモリブデン溶液と陰イオン交換樹脂との接触のうちどちらを先に実施するかは特に限定されない。例えば、第1イオン交換工程で第1モリブデン溶液を陽イオン交換樹脂と接触させた後、第2イオン交換工程で第2モリブデン溶液を陰イオン交換樹脂と接触させてもよく、第1イオン交換工程で第1モリブデン溶液を陰イオン交換樹脂と接触させた後、第2イオン交換工程で第2モリブデン溶液を陽イオン交換樹脂と接触させてもよい。第1イオン交換工程で第1モリブデン溶液を陽イオン交換樹脂と接触させた後、第2イオン交換工程で第2モリブデン溶液を陰イオン交換樹脂と接触させることが好ましい。

[0024] モリブデン溶液と陽イオン交換樹脂との接触により、陽イオンとしてモリブデン溶液に溶解する金属陽イオンが吸着、除去される。陽イオン交換樹脂に吸着する金属陽イオンは、クロム、鉄、ニッケル、カルシウム、コバルト、銅、マグネシウム及びアルミニウムの群から選ばれる1以上を例示することができる。

[0025] イオン交換工程に供する陽イオン交換樹脂は、金属陽イオンの交換能を有

する樹脂であれば特に限定されないが、例えば、強酸性のスルホン基を交換体とする強酸性陽イオン交換樹脂が挙げられる。具体的な陽イオン交換樹脂としてダイヤイオンSK1B、ダイヤイオンSK110、アンバーライトIR120B及びDOWEX50WX8からなる群より選ばれる1以上が挙げられる。

[0026] モリブデン溶液と陰イオン交換樹脂との接触は、金属陰イオンとしてモリブデン溶液に溶解するタングステンを除去する目的で行われる。タングステン含有量を低くするため、モリブデン溶液と陰イオン交換樹脂との接触は2回以上であることが好ましい。一方、モリブデン溶液中のタングステン濃度が平衡に達した場合、モリブデン溶液と陰イオン交換樹脂との接触を増やしてもタングステン低減効果が得られないため、モリブデン溶液と陰イオン交換樹脂との接触は4回以下であればよい。

[0027] イオン交換工程に供する陰イオン交換樹脂は、金属陰イオンを交換する樹脂であれば特に限定されないが、スチレン系マクロポーラス型の弱塩基性陰イオン交換樹脂が挙げられる。具体的な陰イオン交換樹脂として、ダイヤイオンWA10、ダイヤイオンWA20、ダイヤイオンWA30、アンバーライトIRA96SB、アンバーライトIRA98、DOWEX66及びDOWEX77からなる群より選ばれる1以上が挙げられる。

[0028] モリブデン溶液とイオン交換樹脂との接触は任意の接触方法で行ってよく、攪拌混合及び通液の少なくともいずれかが挙げられ、モリブデン溶液をイオン交換樹脂に通液することが好ましい。

通液する際の空間速度SV (Space Velocity) は、特に制限されるものではないが、例えば 2 h^{-1} 以上 20 h^{-1} 以下である。空間速度SVが上記範囲にあると、生産性を損なうことなく不純物を低減させることができる。また、空間速度SVは、 3 h^{-1} 以上又は 4 h^{-1} 以上であることが好ましく、 15 h^{-1} 以下又は 10 h^{-1} 以下であることが好ましい。

[0029] イオン交換工程に供するモリブデン溶液は、金属モリブデン、及びモリブデン化合物の少なくともいずれかが溶解した酸溶液であればよく、金属モリ

ブデンが溶解した酸溶液であることが好ましい。酸溶液に含まれる酸は、過酸化水素酸、塩酸及び硫酸の群から選ばれる1以上が例示でき、過酸化水素酸及び塩酸の少なくともいずれかであることが好ましい。モリブデン溶液中のモリブデン濃度は、50 g/L以上300 g/L以下であることが好ましい。モリブデン濃度が上記範囲にあると、生産性の低下、及びイオン交換樹脂に通液する際のモリブデン酸の析出を抑制することができる。モリブデン濃度は、より好ましくは、100 g/L以上200 g/L以下である。

[0030] 酸化工程では、第2イオン交換工程後の第3モリブデン溶液中の溶媒を除去した後に残る析出物を酸化処理して酸化モリブデン粉末を得る。

[0031] 第3モリブデン溶液中の溶媒を除去する方法は任意であるが、第2イオン交換工程によって得られたモリブデン溶液（第3モリブデン溶液）を乾燥させればよい。乾燥方法は溶媒を除去する方法であれば特に限定されないが、例えば、大気雰囲気、60℃以上100℃以下の温度で第3モリブデン溶液を、48時間以上96時間以下の時間で、乾燥すること（蒸発乾固法）が挙げられる。

[0032] 酸化処理は、第3モリブデン溶液の溶媒を除去した後に残る析出物を酸化し得る方法であればよく、析出物を400℃以上の温度にて大気雰囲気で加熱（例えば焼成）すればよい。焼成温度（加熱温度）の上限は600℃が例示できる。

[0033] 還元工程では、酸化モリブデン粉末を還元してモリブデン粉末を得る。還元雰囲気は、特に限定されないが、水素含有雰囲気、一酸化炭素含有雰囲気及びアンモニア含有雰囲気の群から選ばれる1以上が挙げられ、水素含有雰囲気であることが好ましい。水素含有雰囲気の還元では、水素雰囲気の炉内で酸化モリブデンを焼成する。処理温度は、特に限定されないが、900℃以上1200℃以下であることが好ましい。処理温度を上記の温度範囲とすることで、酸化モリブデンからモリブデンへの還元反応が進行し、低酸素含有量のモリブデン粉末が簡便に得られる。より好ましくは、上記処理温度は、950℃以上1150℃以下である。

- [0034] 焼成工程では、前記モリブデン粉末を加圧焼成する。焼成方法は加圧焼結（「加圧焼成」ともいう）であればよく、該加圧焼結として、ホットプレス及び熱間静水圧プレス（HIP）の少なくともいずれかが挙げられる。
- [0035] また、焼成工程では、モリブデン粉末として、その非成形体（非圧粉体）を供してもよく、非成形体に代えて、その成形体（圧粉体）を供してもよい。モリブデン粉末を成形する方法は特に制限されるものではないが、例えば、プレス成形及び冷間静水圧プレス（CIP）処理の少なくともいずれかが挙げられる。プレス成形で得られた一次成形体をCIP処理することで成形体（CIP成形体）が得られる。プレス成形の条件としての圧力は、5 MPa以上50 MPa以下が例示でき、また、CIP処理の条件としての圧力は、100 MPa以上500 MPa以下が例示できる。
- [0036] モリブデン粉末の成形体（モリブデン成形体）の形状は、加圧焼結に供し得る任意の形状であればよく、円板状、柱状及び多面体状の群から選ばれる1以上が例示できる。
- [0037] 焼結体の密度を高め、焼結体内に含まれる酸素濃度が低減されやすいため、加圧焼結はホットプレス及び熱間静水圧プレス（HIP）であることが好ましい。
- [0038] ホットプレス温度は、1300℃以上1500℃以下であることが好ましい。ホットプレス温度を上記の温度範囲とすることで、焼結体に含まれる酸素を十分に低減することができる。ホットプレス温度は1350℃以上1450℃以下であることがより好ましい。ホットプレス圧力は、1 MPa以上100 MPa以下、更には10 MPa以上70 MPa以下であることが好ましい。ホットプレス温度までの昇温速度は任意であるが、100℃/時間以上800℃/時間以下、好ましくは300℃/時間以上700℃/時間以下が例示できる。
- [0039] ホットプレスの雰囲気は、真空雰囲気であればよい。
- [0040] ホットプレス温度における保持時間は特に限定されず、焼成工程に供するモリブデンの量、焼成方法、使用する焼成炉の特性などに応じて任意の時間

とすればよく、ホットプレス後の焼結体の酸素濃度が低減されるように、適宜決定することができる。ホットプレス温度での保持時間として、例えば、1時間以上15時間以下が挙げられる。

[0041] ホットプレス後の焼結体の密度上昇、及び酸素含有量の低減を実現するために、ホットプレス処理後、HIP処理に先立ち、焼結体に真空焼成を実施してもよい。真空焼成の条件は、特に限定されないが、例えば、真空雰囲気、1600℃以上1800℃以下で焼成することができる。

[0042] ホットプレス処理後、高密度の焼結体を得るために熱間静水圧プレス（HIP）処理を行うことが好ましい。HIP処理の温度は、1600℃以上1900℃以下であることが好ましい。上記の温度範囲とすることで、焼結体の密度を向上することができる。HIP処理の温度までの昇温速度は任意であるが、100℃/時間以上800℃/時間以下、好ましくは300℃/時間以上700℃/時間以下が例示できる。HIP処理の雰囲気は非酸化雰囲気であればよく、不活性雰囲気又は還元雰囲気が好ましく、アルゴン雰囲気であることがより好ましい。HIP処理の圧力は、50MPa以上200MPa以下が好ましい。HIP処理の圧力を上記の圧力範囲とすることで、焼結体の密度を向上することができる。処理時間は特に限定されないが、相対密度が十分な値になるように使用するHIP処理炉の特性に応じて適宜決定することができる。焼成時間として、例えば、1時間以上15時間以下が挙げられる。

[0043] 上述の加圧焼成により得られる焼結体をそのままモーターゲットとしてもよく、また、所望のサイズに加工することでモーターゲットとしてもよい。また、上述のHIP焼結体又はその加工体からなるモーターゲットをバックアッププレートにボンディングすることで、モーターゲットとバックアッププレートの接合体からなるモーターゲット製品としてもよい。

[0044] <モリブデン膜の成膜方法>

本実施形態のモリブデン膜の成膜方法は、本実施形態のモーターゲットを使用してスパッタリングを行うことにより、モリブデン膜を製造する工程を

含む。具体的には、図1に示されるモーターゲット1を使用してスパッタリングを行うことにより、図2に示されるモリブデン膜20を製造することができる。

図2に示すように、モリブデン膜付き基板100は、基板10と、基板10上に形成されるモリブデン膜20とを備える。モーターゲット1を使用してスパッタリングすることで、成膜時にパーティクルの発生が抑制されたモリブデン膜20を提供することが可能となる。

基板10は、特に制限されるものではないが、例えばガラス基板及び石英基板などが挙げられる。

基板10の温度（成膜温度）は、特に制限されるものではないが、例えば室温（25℃）でよい。

成膜時のプロセスガスは、放電によりスパッタリングを生じさせるガス種であれば特に制限されるものではないが、例えばアルゴンでよい。

成膜時の放電出力は、特に制限されるものではないが、例えば2.5W/cm²以上50W/cm²以下でよい。

成膜時間は、特に制限されるものではないが、例えば10分以上60分以下でよい。

スパッタリングは、一般的なスパッタリング装置を使用して行うことができる。スパッタリングの条件は特に制限されるものではなく、スパッタリングは、例えば以下の条件で行うことができる。

放電方式	: イオンビームスパッタ
ターゲットサイズ	: 4インチ
ターゲット傾斜角	: 45°
導入ガス	: アルゴン
マイクロ波電源	: 100W
基板	: 4インチシリコンウエハ
基板面方位	: (001)面
加速電圧	: 2kW

成膜温度 : 25℃
成膜時間 : 10min
真空度 : 7×10^{-4} Pa

本実施形態のモリブデン膜20におけるパーティクルの個数評価は、例えば、原子間力顕微鏡（SPM-9600：島津製作所社製）を用いて行うことができる。

パーティクルの個数評価は、具体的には以下のようにして行うことができる。

半径Rの円板状のモリブデン膜付きのシリコンウエハのうち、ウエハの中心1点、ウエハの中心から0.5Rの位置にある部分2点、外周部（ウエハの中心からRの位置にある部分）2点の計5箇所から、15mm×15mmのサイズの部分を切り出し、電子工業グレードのアセトンを用いて120秒間超音波洗浄した後、圧縮窒素によって乾燥し、測定サンプルとする。そして、測定サンプルのモリブデン膜の表面のうち、2μm×2μmの領域を1測定サンプル当たり5視野の計25視野観察し、検出されたパーティクルの個数を、1cm×1cmあたりの領域における個数に換算して算出すればよい。

解析にはオープンソースソフトウェアGwyddionを用いればよい。原子間力顕微鏡（AFM）にて観察される像であるAFM像の最大高さ（TOP）と最小高さ（BTM）とに基づいて高さの閾値を、TOP-BTMの値を基準（100%）とした場合に最小高さから30%の高さの位置に設定し、さらに高さの閾値以上にある円換算直径15nm以上の島状部分をパーティクルと定義する。

実施例

[0045] 以下、実施例により本開示について説明するが、本開示は以下の実施例に限定されるものではない。

[0046] （実施例1）

市販のモリブデン粉末（純度：99.95%、粒径：3～7μm、製品名

: PD-8002、Stark社製) 150 g 及び純水 750 g をポリエチレン容器に投入してスラリーを得た。ポリエチレン容器を 25℃ の恒温槽に配置した後、スラリーを冷却しながら攪拌し、反応熱による温度上昇が 65℃ を超えないように過酸化水素 544 g (試薬特級、純度: 99.99%、富士フィルム和光純薬社製) を徐々にスラリーに添加した。過酸化水素を添加後、室温まで冷却した後に、ろ過によって溶解残渣を取り除き、酸溶液を得た。溶解残渣中のモリブデン量から酸溶液中のモリブデン量を計算した後に、モリブデン濃度が 120 g/L となるように、酸溶液に純水を添加してモリブデン溶液を得た。

[0047] モリブデン溶液を、陽イオン交換樹脂 (製品名: アンバーライト IR120B、オルガノ社製) に 1 回通液させた後、陰イオン交換樹脂 (製品名: アンバーライト IRA96SB、オルガノ社製) に 1 回通液した。陽イオン交換樹脂及び陰イオン交換樹脂への通液速度はいずれも $SV = 6 \text{ h}^{-1}$ とした。イオン交換樹脂へ通液した後のモリブデン溶液を大気雰囲気、80℃、72 時間で乾燥して溶媒を除去した後、残った析出物を大気雰囲気、500℃、2 時間焼成して酸化モリブデン粉末を得た。当該酸化モリブデン粉末を以下の焼成条件で焼成することにより水素還元して、モリブデン粉末 125 g を得た。

(焼成条件)

昇温速度 : 600℃/時間

焼成雰囲気 : 水素

焼成温度 : 1100℃

焼成時間 : 5 時間

モリブデン粉末の溶解から焼成を計 6 回行い、モリブデン粉末 750 g を得た。得られたモリブデン粉末を、直径 150 mm × 高さ 50 mm の金型に充填し、圧力 20 MPa でプレス成形した後、圧力 300 MPa で CIP 成形して直径 122 mm × 厚さ 9 mm の円板状の CIP 成形体を得た。CIP 成形体を、以下の条件でホットプレス処理し、ホットプレス焼結体を得た。

(処理条件)

昇温速度 : 600℃/時間

雰囲気 : 真空

保持温度 : 1350℃

圧力 : 50 MPa

保持時間 : 10時間

続いて、ホットプレス焼結体に対して、以下の条件でHIP処理を実施した。HIP処理により得られたHIP焼結体の相対密度は、99.0%であった。

(処理条件)

昇温速度 : 600℃/時間

雰囲気 : アルゴン

保持温度 : 1800℃

圧力 : 100 MPa

保持時間 : 10時間

得られたHIP焼結体を切断および研削加工して、直径101.6mm×厚さ6mmに加工し、本実施例のモーターゲットとした。

[0048] (実施例2)

陰イオン交換樹脂への通液回数を2回としたこと、及び、ホットプレスの圧力を80 MPaとしたこと以外は実施例1と同様の方法によって本実施例のモーターゲットを作製した。

[0049] (実施例3)

陽イオン交換樹脂及び陰イオン交換樹脂への通液速度をそれぞれ $SV = 4 \text{ h}^{-1}$ としたこと、陽イオン交換樹脂に3回通液後に陰イオン交換樹脂に3回通液したこと、水素還元処理条件である焼成温度及び焼成時間をそれぞれ1200℃、及び5時間としたこと、ホットプレス処理条件である保持温度、保持時間及び圧力をそれぞれ1400℃、5時間及び100 MPaとしたこと、並びに、HIP処理条件である保持温度、保持時間及び圧力を1850℃

、5時間及び200MPaとしたこと以外は実施例1と同様の方法でモーターゲットを作製した。

[0050] (比較例1)

陽イオン交換樹脂及び陰イオン交換樹脂への通液をしなかったこと以外は実施例1と同様の方法によって、モーターゲットを作製した。

[0051] (比較例2)

陰イオン交換樹脂への通液をしなかったこと以外は実施例1と同様の方法によって、モーターゲットを作製した。

[0052] 表1にモーターゲットの作製条件を、表2に、モーターゲットの相対密度及び不純物分析結果(不純物含有量)を示す。

[0053]

[表1]

Moターゲットの作製条件													
	イオン交換樹脂への通液				水素還元			ホットプレス			H I P		
	陽イオン交換樹脂		陰イオン交換樹脂		焼成温度 (℃)	焼成時間 (h r)	保持温度 (℃)	保持時間 (h r)	圧力 (MPa)	保持温度 (℃)	圧力 (MPa)	保持時間 (h r)	
	SV (h ⁻¹)	通液回数 (回)	SV (h ⁻¹)	通液回数 (回)									
	実施例 1	6	1	6	1	1100	5	1350	10	50	1800	100	10
実施例 2	6	1	6	2	1100	5	1350	10	80	1800	100	10	
実施例 3	4	3	4	3	1200	5	1450	5	100	1850	200	5	
比較例 1	-	-	-	-	1100	5	1350	10	50	1800	100	10	
比較例 2	6	1	-	-	1100	5	1350	10	50	1800	100	10	

[0054] [表2]

	相対 密度	不純物分析結果（不純物の含有量）			
		W	W以外の 金属	金属 不純物	酸素
	%	質量ppm	質量ppm	質量ppm	質量ppm
実施例 1	99.0	45	20	65	45
実施例 2	99.5	25	16	41	28
実施例 3	99.8	10	8	18	10
比較例 1	99.0	99	80	179	90
比較例 2	99.0	99	38	137	62

[0055] （M○膜の成膜）

実施例 1 及び比較例 1 で得られたM○ターゲットを、それぞれ、機械加工した後、無酸素銅製バックングプレートと接合し、M○ターゲットとバックングプレートの接合体からなるM○ターゲット製品を作製した。そして、以下の条件で、M○ターゲット製品のM○ターゲットを用いてスパッタリングを行い、基板上へのM○膜の成膜を実施した。

（スパッタ条件）

放電方式 : イオンビームスパッタ
ターゲットサイズ : 4 インチ
ターゲット傾斜角 : 4 5°
導入ガス : アルゴン
マイクロ波電源 : 1 0 0 W
基板 : 4 インチシリコンウエハ
基板面方位 : (0 0 1) 面
加速電圧 : 2 k V

成膜温度 : 2 5℃

成膜時間 : 1 0 m i n

真空度 : 7 × 1 0⁻⁴ P a

[0056] （パーティクル個数の算出）

上記のようにして得られたM o膜について、パーティクルの個数の算出を行った。パーティクルの個数は、原子間力顕微鏡（SPM－9 6 0 0：島津製作所社製）を用いて求めた。具体的には、モリブデン膜付きのシリコンウエハのうち、ウエハの中心1点、ウエハの中心から0. 5 Rの位置にある部分2点、外周部（ウエハの中心からRの位置にある部分）2点の計5箇所から、1 5 m m×1 5 m mのサイズの部分を切り出し、この部分について、電子工業グレードのアセトンを用いて1 2 0秒間超音波洗浄した後、圧縮窒素によって乾燥し、測定サンプルとした。そして、測定サンプルのモリブデン膜の表面のうち、2 μ m×2 μ mの領域を1測定サンプル当たり5視野の計2 5視野観察し、検出されたパーティクルの個数を、1 c m×1 c mあたりの領域における個数に換算して算出した。解析にはオープンソースソフトウェアG w y d d i o nを用いた。原子間力顕微鏡（AFM）にて観察される像であるAFM像の最大高さ（TOP）と最小高さ（BTM）とに基づいて高さの閾値を、TOP－BTMの値を基準（1 0 0％）とした場合に最小高さから3 0％の高さの位置に設定し、さらに高さの閾値以上にある円換算直径1 5 n m以上の島状部分をパーティクルと定義した。表3にM oターゲットを用いて行った成膜時のパーティクル個数の算出結果を示す。

[表3]

	パーティクル個数
	個／（1 c m×1 c m）
実施例 1	0
比較例 1	2000000

なお、本出願は、2 0 2 2年1 1月3 0日出願の日本国特許出願（特願2

022-191776)に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

符号の説明

[0057] 1…モーターゲット（モリブデンスパッタリングターゲット）、20…モリブデン膜。

請求の範囲

- [請求項1] 金属不純物の含有量が100質量ppm以下で、なおかつ、タングステン含有量が50質量ppm以下であり、酸素濃度が50質量ppm以下であるモリブデンスパッタリングターゲット。
- [請求項2] 金属不純物の含有量が70質量ppm以下で、なおかつ、タングステン含有量が45質量ppm以下であり、酸素濃度が45質量ppm以下である、請求項1に記載のモリブデンスパッタリングターゲット。
- [請求項3] 金属不純物の含有量が10質量ppm以上で、なおかつ、タングステン含有量が5質量ppm以上であり、酸素濃度が5質量ppm以上である、請求項1又は2に記載のモリブデンスパッタリングターゲット。
- [請求項4] 金属不純物の含有量（質量ppm）に占めるタングステンの含有量（質量ppm）の比 R_w が、0.9以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載のモリブデンスパッタリングターゲット。
- [請求項5] 金属不純物の含有量（質量ppm）に占めるタングステンの含有量（質量ppm）の比 R_w が、0.1以上である、請求項1～4のいずれか一項に記載のモリブデンスパッタリングターゲット。
- [請求項6] 前記金属不純物が、Li、Be、B、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、Ta、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、Th、U及びWである、請求項1～5のいずれか一項に記載のモリブデンスパッタリングターゲット。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載のモリブデンスパッタリングターゲットを製造する方法であって、

第1モリブデン溶液を、陽イオン交換樹脂又は陰イオン交換樹脂のうち一方のイオン交換樹脂である第1イオン交換樹脂に1回以上接触させて第2モリブデン溶液を得る第1イオン交換工程、

前記第2モリブデン溶液を、陽イオン交換樹脂又は陰イオン交換樹脂のうち前記第1イオン交換樹脂と異なる他方のイオン交換樹脂である第2イオン交換樹脂に1回以上接触させて、溶媒及び析出物を含む第3モリブデン溶液を得る第2イオン交換工程、

前記第3モリブデン溶液から前記溶媒を除去した後に残る前記析出物に対して酸化処理を行って酸化モリブデン粉末を得る酸化工程、

該酸化モリブデン粉末を還元してモリブデン粉末とする還元工程、及び、

前記モリブデン粉末に対して加圧焼成を行う焼成工程、を有するモリブデンスパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項8] 前記酸化処理が、大気雰囲気中、400℃以上の温度で行われる熱処理である、請求項7に記載の製造方法。

[請求項9] 前記加圧焼成が、ホットプレス及び熱間静水圧プレス（HIP）の少なくともいずれかである、請求項7又は8に記載の製造方法。

[請求項10] 請求項1～6のいずれか一項に記載のモリブデンスパッタリングターゲットを使用してスパッタリングを行うことにより、モリブデン膜を製造する工程を含む、モリブデン膜の成膜方法。