明　細　書

発明の名称 ：

ルテニウム系スパッタリングターゲット及びその製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、近年開発が進んでいる不揮発性ＲＡＭであるＭＲＡＭ（Ｍａｇｎｅｔｏｒｅｓｉｓｔｉｖｅ Ｒａｎｄｏｍ Ａｃｃｅｓｓ Ｍｅｍｏｒｙ）などの電極に用いられるＲｕ薄膜を形成するためのルテニウム（Ｒｕ）系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] ＭＲＡＭに使用されるＲｕ薄膜の厚さは数ｎｍと極めて薄く、膜の表面に不純物であるパーティクルが付着すると製品の歩留りが大きく低下する。したがってデバイスの作製においてはこのパーティクルを限りなくゼロにすることが望ましい。

[0003] また、ウェハーの径は大径化の傾向をたどっており、現在ではφ３００ｍｍのウェハーが標準となると見られている。そして、この大径化したウェハーの面内に均一にｎｍオーダーの膜を付けることが求められている。すなわち、Ｒｕ膜にはパーティクルの付着が抑制された低パーティクル性と並んで、膜厚分布が面内において均一となるような膜厚均一性及び膜の密度、微構造などの性状が面内において均一となるような面均一性も製品歩留りを向上させるためには必須である。

[0004] Ｒｕは六方最密充填構造をとり、鍛造や圧延による加工が難しい。したがって、これまでＲｕターゲットの作製には粉末焼結法による製法がとられてきた。しかしながらＲｕは融点が高く、焼結には高いエネルギーを要し、熱間等方圧プレス法（ＨＩＰ）等の高密度化処理を行ってもターゲット中の空隙（ボイド）をゼロにすることは難しい。また、不純物の介在によっても高温によるガス化や焼結不良部分が発生し、密度の低下を引き起こす。また、六方最密充填構造をとるＲｕは、研削加工によって粒界からの結晶粒の脱離

（チッピング）が起きやすく、ターゲットの表面には多数のチッピングが残りやすい。スパッタ中に、このようなボイド、不純物又はターゲット表面のチッピングが起点となって、アーキングと呼ばれる一種の異常放電が発生しやすい。アーキングが発生するとパーティクルが発生することが知られている。

[0005] また、次世代の半導体リソグラフィ技術として、極端紫外線リソグラフィ（ＥＵＶ）の開発が進んでいる。この技術ではリソグラフィの反射膜のマスク材としてＲｕ及びＲｕ合金が数多く検討されている（例えば、特許文献１を参照。）。また、ＤＲＡＭの配線材料としてＲｕ膜及びＲｕ合金膜を検討する動きが始まっている。デバイスに使用されるＲｕ膜及びＲｕ合金膜にも、例えばＥＵＶではφ２００ｍｍを超えるサイズ、ＤＲＡＭやＲｅＲＡＭではφ４００ｍｍを超えるサイズの大径スパッタリングターゲットを用いたとしても低パーティクル性、高い膜厚均一性及び高い面均一性が求められる場合がある。Ｒｕの融点は２３１０℃と全金属中でも高い部類に属し、焼結温度は比較的高い。したがって既存の焼結技術ではφ２００ｍｍを超えるサイズにおけるスパッタリングターゲットの高密度化を達成することが難しく、多数のボイドが残りやすく、スパッタリングターゲット内での密度ムラが発生しやすいため、パーティクル発生の起点が多数発生することとなり、結果として、Ｒｕ膜及びＲｕ合金膜において低パーティクル性を得ることは困難となる。また、粉末焼結法では一般的に一軸加圧プレスを用いるため、焼結後の組織の異方性の程度が高くなり、結果、スパッタが進行するとスパッタ面内でのスパッタリングレートの差により、高い膜厚均一性及び高い面均一性を得ることが困難となる。また、粉末焼結法によって得られたターゲットを多数溶接することで大径のスパッタリングターゲットを得ることも可能ではある。しかし、一般に焼結体のボイド中にはガス成分が残存しており、溶接の際にそのガスが取り込まれることで溶接欠陥を引き起こすためパーティクルが発生しやすく好ましくない。また母材の焼結体と溶接部では金属組織が大きく異なるため、スパッタリングレートの差によるスパッタ膜の膜厚均

一性及び面均一性の悪化が考えられる。

[0006] そこで、粉末焼結法ではなく、溶解法によって溶解Ｒｕターゲットを得る技術が開示されている（例えば、特許文献２を参照。）。さらに、溶解法によって２回以上溶解、凝固を繰り返してインゴットを作り、インゴットの表面及び裏面を研削して板材を作り、この板材を複数枚接合して薄くて面積の大きい平板を製造する技術が開示されている（例えば、特許文献３を参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２０１７－４４８９２号公報

特許文献2：特開２０００－１７８７２２号公報

特許文献3：特開平１１－６１３９３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 溶解法を採用する特許文献２及び特許文献３によれば、溶解鋳造組織を有するスパッタリングターゲットを得ることができる。しかし、溶解法で得られたＲｕスパッタリングターゲットは、Ｘ線回折において、粉末Ｒｕと比較して（００２）回折ピーク強度が相対的に強くなる。すなわち、スパッタリングターゲットの組織の異方性の程度が高い。したがって、溶解法で得られたＲｕスパッタリングターゲットを用いてＲｕ膜を成膜すると、低パーティクル性を備えているものの、スパッタが進行するとスパッタ面内でのスパッタリングレートの差により高い膜厚均一性と面均一性が得られにくいという問題があった。

[0009] そこで本開示は、ボイドが無く、高純度であり、かつ、組織の異方性の程度が低いＲｕ系スパッタリングターゲットであって、低パーティクル性、高い膜厚均一性及び高い面均一性を有するＲｕ系膜を成膜することが可能なＲｕ系スパッタリングターゲット及びその製造方法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

[0010] 本発明者らは、上記の課題を解決するために、鋭意検討した結果、鋳造組織を有するＲｕ系スパッタリングターゲットにおいて、Ｒｕ系結晶粒の組織の異方性が相互に異なる領域をターゲット面内方向に分布させることによって上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成させた。すなわち、本発明に係るルテニウム系スパッタリングターゲットは、鋳造組織を有するルテニウム系スパッタリングターゲットであって、前記スパッタリングターゲットのスパッタ面が少なくとも２種以上の領域を有し、前記領域におけるＸ線回折のメインピークによって特定される結晶面が相互に異なることを特徴とする。

[0011] 本発明に係るルテニウム系スパッタリングターゲットでは、前記スパッタリングターゲットの側面が少なくとも２種以上の領域を有し、前記領域におけるＸ線回折のメインピークによって特定される結晶面が相互に異なることが好ましい。ターゲットの厚さ方向においても組織の異方性の程度が低いターゲットとなる。

[0012] 本発明に係るルテニウム系スパッタリングターゲットでは、（条件１）又は（条件２）において、前記スパッタリングターゲットのスパッタ面方向又はターゲット厚さ方向のＸ線回折による第２ピークと第３ピークの相対積分強度の合計が、メインピークの相対積分強度よりも多くなる箇所が４０％以上存在することが好ましい。組織の異方性の程度がより低いターゲットとなる。

（条件１）

スパッタ面方向：前記スパッタリングターゲットが、中心Ｏ、半径ｒの円板状ターゲットであり、かつ、Ｘ線回折の測定箇所を、中心Ｏを交点とする直交する仮想十字線上であって、中心Ｏの１箇所、中心Ｏから０．４５ｒ離れた合計４箇所、及び、中心Ｏから０．９ｒ離れた合計４箇所、の総合計９箇所とする。

ターゲット厚さ方向：仮想十字線のうち、いずれか一つの線を通る断面を形成し、該断面が縦ｔ（すなわちターゲットの厚さがｔ）、横２ｒの長方形であり、かつ、Ｘ線回折の測定箇所を、中心Ｏを通る垂直横断線上の中心Ｘ及び中心Ｘから上下に０．４５ｔ離れた合計３箇所（ａ地点、Ｘ地点、ｂ地点という。）、前記断面上であってａ地点から左右の側辺に向って０．９ｒ離れた合計２箇所、Ｘ地点から左右の側辺に向って０．９ｒ離れた合計２箇所、及び、ｂ地点から左右の側辺に向って０．９ｒ離れた合計２箇所、の総合計９箇所を測定地点とする。

（条件２）

スパッタ面方向：前記スパッタリングターゲットが、縦の長さがＬ１であり、横の長さがＬ２である長方形（但し、Ｌ１とＬ２とが等しい正方形を含む。或いは、長方形には長さＪ、周長Ｋの円筒形の側面を展開した長方形が含まれ、この形態において、Ｌ２が長さＪに対応し、Ｌ１が周長Ｋに対応し、長さＪと周長ＫにはＪ＞Ｋ、Ｊ＝Ｋ又はＪ＜Ｋの関係が成立する。）であり、かつ、Ｘ線回折の測定箇所を、重心Ｏを交点として直交する仮想十字線であって、仮想十字線が長方形の辺に直交するとき、重心Ｏの１箇所、仮想十字線上であって重心Ｏから縦方向に０．２５Ｌ１の距離を離れた合計２箇所、重心Ｏから横方向に０．２５Ｌ２の距離を離れた合計２箇所、重心Ｏから縦方向に０．４５Ｌ１の距離を離れた合計２箇所、及び、重心Ｏから横方向に０．４５Ｌ２の距離を離れた合計２箇所、の総合計９箇所とする。

ターゲット厚さ方向：仮想十字線のうち、縦Ｌ１と横Ｌ２のいずれか一方の辺と平行な線を通る断面を形成し、一方の辺が横Ｌ２の場合、該断面が縦ｔ（すなわち前記ターゲットの厚さがｔ）、横Ｌ２の長方形であり、かつ、Ｘ線回折の測定箇所を、重心Ｏを通る垂直横断線上の中心Ｘ及び中心Ｘから上下に０．４５ｔ離れた合計３箇所（ａ地点、Ｘ地点、ｂ地点という。）、前記断面上であってａ地点から左右の側辺に向って０．４５Ｌ２離れた合計２箇所、Ｘ地点から左右の側辺に向って０．４５Ｌ２離れた合計２箇所、及び、ｂ地点から左右の側辺に向って０．４５Ｌ２離れた合計２箇所、の総合計

９箇所を測定地点とする。

[0013] 本発明に係るルテニウム系スパッタリングターゲットでは、（条件１）又は（条件２）において、前記スパッタリングターゲットのスパッタ面方向又はターゲット厚さ方向のＸ線回折による第２ピーク、第３ピーク及び第４ピークの相対積分強度の合計が、メインピークの相対積分強度よりも多くなる箇所が７５％以上存在することが好ましい。組織の異方性の程度がより低いターゲットとなる。

[0014] 本発明に係るルテニウム系スパッタリングターゲットでは、（条件１）又は（条件２）において、前記スパッタリングターゲットのスパッタ面方向又はターゲット厚さ方向のＸ線回折によって（００２）が相対積分強度のメインピークとなる測定箇所の数と、（１０１）が相対積分強度のメインピークとなる測定箇所の数との比［（１０１）／（００２）］が、２０／１００～７０／１００の範囲内にあることが好ましい。組織の異方性の程度がより低いターゲットとなる。

[0015] 本発明に係るルテニウム系スパッタリングターゲットでは、（条件１）又は（条件２）において、前記スパッタリングターゲットのスパッタ面方向のＸ線回折によって（００２）が相対積分強度のメインピークとなる測定箇所の数と、（１０３）が相対積分強度のメインピークとなる測定箇所の数との比［（１０３）／（００２）］が、１０／１００～４０／１００の範囲内にあることが好ましい。組織の異方性の程度がより低いターゲットとなる。

[0016] 本発明に係るルテニウム系スパッタリングターゲットでは、（条件１）又は（条件２）において、前記スパッタリングターゲットのスパッタ面方向のＸ線回折によって（００２）が相対積分強度のメインピークとなる測定箇所の数と、（１１２）が相対積分強度のメインピークとなる測定箇所の数との比［（１１２）／（００２）］が、１０／１００～３０／１００の範囲内にあることが好ましい。組織の異方性の程度がより低いターゲットとなる。

[0017] 本発明に係るルテニウム系スパッタリングターゲットでは、（条件１）又は（条件２）において、前記スパッタリングターゲットのターゲット厚さ方

向のＸ線回折によって（００２）が相対積分強度のメインピークとなる測定箇所の数と、（１１０）が相対積分強度のメインピークとなる測定箇所の数との比［（１１０）／（００２）］が、１５／１００～５０／１００の範囲内にあることが好ましい。組織の異方性の程度がより低いターゲットとなる。

[0018] 本発明に係るルテニウム系スパッタリングターゲットでは、ターゲットの形状が、円筒形状であるか、φ２５０ｍｍ以上の円板形状であるか、少なくとも１辺が２５０ｍｍ以上の長方形の板形状であるか、または、１辺が２５０ｍｍ以上の正方形の板形状であり、かつ、ルテニウム系スパッタリングターゲットが溶接部または摩擦攪拌接合部を備えている形態を含む。

[0019] 本発明に係るルテニウム系スパッタリングターゲットの製造方法は、少なくとも、ルテニウム系ランダム異方性結晶の種板材上にルテニウム系原料を載せ、該種板材の形状を崩さずに前記ルテニウム系原料を溶解し、その後冷却して前記種板材よりも肉厚の板材にする第１工程と、第１工程で得られた板材上にルテニウム系原料を載せ、該板材の形状を崩さずに前記ルテニウム系原料を溶解し、その後冷却して前記板材よりもさらに肉厚の板材にする第２工程とを有することを特徴とする。

発明の効果

[0020] 本開示によれば、ボイドが無く、高純度であり、かつ、組織の異方性の程度が低いＲｕ系スパッタリングターゲットであって、低パーティクル性、高い膜厚均一性及び高い面均一性を有するＲｕ系膜を成膜することが可能なＲｕ系スパッタリングターゲット及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本実施形態に係るルテニウム系スパッタリングターゲットのスパッタ面の領域の概念を説明するための図である。

[図2]Ａ－Ａ断面における領域の概念を説明するための図である。

[図3]円板状ターゲットのスパッタ面方向におけるＸ線回折の測定箇所を示す概略図である。

[図4]Ｂ－Ｂ断面で示される円板状ターゲットのターゲット厚さ方向におけるＸ線回折の測定箇所を示す概略図である。

[図5]正方形の板状ターゲットのスパッタ面方向におけるＸ線回折の測定箇所を示す概略図である。

[図6]Ｃ－Ｃ断面で示される正方形の板状ターゲットのターゲット厚さ方向におけるＸ線回折の測定箇所を示す概略図である。

[図7]円筒形状のターゲットの測定箇所を説明するための概念図である。

発明を実施するための形態

[0022] 以降、本発明について実施形態を示して詳細に説明するが本発明はこれらの記載に限定して解釈されない。本発明の効果を奏する限り、実施形態は種々の変形をしてもよい。

[0023] 本実施形態に係るルテニウム系スパッタリングターゲットは、鋳造組織を有するルテニウム系スパッタリングターゲットであって、前記スパッタリングターゲットのスパッタ面が少なくとも２種以上の領域を有し、前記領域におけるＸ線回折のメインピークによって特定される結晶面が相互に異なる。本実施形態に係るルテニウム系スパッタリングターゲットは、いわゆる溶解法によって得られたターゲットであるため、鋳造組織を有し、粉末焼結法で得られたターゲットと比較して、ボイドが無く、高純度である。ボイドについては、例えば、５０ｍｍ×５０ｍｍの視野における顕微鏡観察で１個以下である。また、純度に関しては、ガス元素の含有が極めて少なく、例えば、酸素、窒素や水素などのガス元素の含有率は５０ｐｐｍ未満である。そして、ターゲットは、鍛造や圧延による加工が行なわれずに表面の研削によって形が整えられるため、鋳造組織となっている。

[0024] 次に図１を参照して、「領域」の概念を説明する。まず、図１において、スパッタ面の領域Ｒ１～Ｒ８を示した。各領域の境界は点線で示しているが、本実施形態に係るルテニウム系スパッタリングターゲットにおいて明確な境界線を目視できるわけではない。本実施形態に係るルテニウム系スパッタリングターゲット１００では、スパッタ面において、場所を変えてＸ線回折

を測定するとＸ線回折のメインピークによって特定される結晶面（以降、単に結晶面ということがある。）が数通り出現する。同種の結晶面が出現する範囲を囲った部分が、例えば領域Ｒ１であり、その隣には領域Ｒ１における結晶面とは異なる結晶面が出現していてその範囲を囲った部分が例えば領域Ｒ３である。同様に領域Ｒ３の隣には領域Ｒ３における結晶面とは異なる結晶面が出現していてその範囲を囲った部分が例えば領域Ｒ７である。領域Ｒ２、Ｒ４、Ｒ５、Ｒ６及びＲ８においても相互に同様の関係が成立する。領域Ｒ１～Ｒ８の各境界は、その境界を挟む２つの結晶面が相互に異なることを示しているにすぎず、領域Ｒ１～Ｒ８の結晶面がすべて相互に異なる、すなわち、８通りのメインピークが出現するというわけではない。例えば、上記の領域Ｒ１、領域Ｒ３及び領域Ｒ７の関係でいえば、領域Ｒ１と領域Ｒ７の結晶面が同種である形態を包含する。これについて領域Ｒ２、Ｒ４、Ｒ５、Ｒ６及びＲ８においても相互に同様の関係が成立する。このように、スパッタ面の領域Ｒ１～Ｒ８は、結晶面の種類によって区画化した仮想的な領域であり、Ｘ線回折のメインピークによって特定される結晶面が相互に異なる領域である。従来の溶解法によって作製されたルテニウム系スパッタリングターゲットでは、Ｘ線回折でスパッタ面のどこを測定しても同一のメインピーク(ｈｋｌ)の結晶面が得られる。具体的には、（００２）が得られる。例えば特許文献２の明細書段落００１４においても（００２）回折ピークを測定している。一方、図１の概念図で説明したように本実施形態に係るルテニウム系スパッタリングターゲットでは、スパッタ面が少なくとも２種以上の領域を有し、領域におけるＸ線回折のメインピークによって特定される結晶面が相互に異なる。なお、図１では、スパッタ面の領域はＲ１～Ｒ８の８つを示したが、これは例示であり、本実施形態は図１の形態に制限されることはない。

[0025] 本実施形態において、ルテニウム系スパッタリングターゲットの組成は、ルテニウム又はルテニウム合金である。いずれにおいても、ガス元素が５０ｐｐｍ以下であることが好ましく、３０ｐｐｍ以下であることがより好まし

い。また、ルテニウム合金は、例えば、Ｒｕ－Ｎｂ合金、Ｒｕ－Ｚｒ合金、Ｒｕ－Ｂ合金である。ルテニウム合金において、Ｎｂ、Ｚｒ、ＢなどのＲｕ以外の金属の含有率は、Ｒｕ－Ｎｂ合金であるとき、Ｎｂ元素が金属元素比率で４０原子％以下であることが好ましく、３０原子％以下であることがより好ましい。Ｎｂ元素の含有率の下限は、例えば０．１原子％である。Ｒｕ－Ｚｒ合金であるとき、Ｚｒ元素が金属元素比率で４０原子％以下であることが好ましく、３０原子％以下であることがより好ましい。Ｚｒ元素の含有率の下限は、例えば０．１原子％である。Ｒｕ－Ｂ合金であるとき、Ｂ元素が金属元素比率で４０原子％以下であることが好ましく、３０原子％以下であることがより好ましい。Ｂ元素の含有率の下限は、例えば０．１原子％である。

[0026] 本実施形態において、Ｘ線回折におけるメインピークの考え方は次の通りである。ルテニウムが六方最密充填構造であり、メインピーク、第二ピーク、第三ピーク及び第四ピークが少なくとも出現する。スパッタ面の領域Ｒ１～Ｒ８のそれぞれにおいて、複数の結晶粒（いずれも六方最密充填構造）が露出し、それらの結晶粒の向きが単一方向ではないので、メインピークは結晶粒それぞれに基づくＸ線回折の各ピークの合算で決まる。すなわち、メインピークの情報からは各領域内において結晶粒の大多数が向いている方向が判別できる。

[0027] 本実施形態において、スパッタリングターゲットの側面が少なくとも２種以上の領域を有し、領域におけるＸ線回折のメインピークによって特定される結晶面が相互に異なることが好ましい。図２を参照して、スパッタリングターゲット１００の側面における「領域」の概念を説明する。ここでスパッタリングターゲットの側面とは、通常、研削して表面が整えられるため、研削前のターゲットを基準にすれば、「断面」に相当する。図１のＡ－Ａ断面をスパッタリングターゲットの側面の例として説明する。図２において、側面（断面）の領域Ｒ１、Ｒ４、Ｒ６～Ｒ１０を示した。図１の場合と同様に、各領域の境界は点線で示しているが、明確な境界線を目視できるわけでは

ない。本実施形態に係るルテニウム系スパッタリングターゲットでは、側面において、場所を変えてＸ線回折を測定するとＸ線回折のメインピークによって特定される結晶面（以降、単に結晶面ということがある。）が数通り出現する。同種の結晶面が出現する範囲を囲った部分が、例えば領域Ｒ１であり、その隣には領域Ｒ１における結晶面とは異なる結晶面が出現していてその範囲を囲った部分が例えば領域Ｒ４である。同様に領域Ｒ４の隣には領域Ｒ４における結晶面とは異なる結晶面が出現していてその範囲を囲った部分が例えば領域Ｒ６である。領域Ｒ７～Ｒ１０においても相互に同様の関係が成立する。領域Ｒ１、Ｒ４、Ｒ６～Ｒ１０の各境界は、その境界を挟む２つの結晶面が相互に異なることを示しているにすぎず、領域Ｒ１、Ｒ４、Ｒ６～Ｒ１０の結晶面がすべて相互に異なる、すなわち、７通りのメインピークが出現するというわけではない。各領域の結晶面についての概念は、スパッタ面における領域Ｒ１～Ｒ８の場合と同様である。なお、図２では、スパッタ面の領域はＲ１、Ｒ４、Ｒ６～Ｒ１０の７つを示したが、これは例示であり、本実施形態は図２の形態に制限されることはない。

[0028] 本実施形態では、例えば、スパッタ面の少なくとも２箇所をＸ線回折で測定し、Ｘ線回折のメインピークによって特定される結晶面が２種類以上出現した場合には、スパッタリングターゲットのスパッタ面が少なくとも２種以上の領域を有し、前記領域におけるＸ線回折のメインピークによって特定される結晶面が相互に異なることに該当することとなる。同様に、ターゲットの側面の少なくとも２箇所をＸ線回折で測定し、Ｘ線回折のメインピークによって特定される結晶面が２種類以上出現した場合には、スパッタリングターゲットの側面が少なくとも２種以上の領域を有し、前記領域におけるＸ線回折のメインピークによって特定される結晶面が相互に異なることに該当することとなる。

[0029] 本実施形態では、スパッタリングターゲットにおいて、Ｘ線回折のメインピークによって特定される結晶面が２種類以上出現したか否かの判別を容易とするために、Ｘ線回折において、次の（条件１）及び（条件２）を満たす

か否かで判断してもよい。

[0030]（条件１）

（スパッタ面方向）

図３に、円板状ターゲットのスパッタ面方向におけるＸ線回折の測定箇所を示す。スパッタリングターゲット２００は、中心Ｏ、半径ｒの円板状ターゲットである。Ｘ線回折の測定箇所は、中心Ｏを交点とする直交する仮想十字線（Ｌ）上であって、中心Ｏの１箇所（Ｓ１）、中心Ｏから０．４５ｒ離れた合計４箇所（Ｓ３、Ｓ５、Ｓ６及びＳ８）、及び、中心Ｏから０．９ｒ離れた合計４箇所（Ｓ２、Ｓ４、Ｓ７及びＳ９）、の総合計９箇所とする。

（ターゲット厚さ方向）

図４に、Ｂ－Ｂ断面で示される円板状ターゲット２００のターゲット厚さ方向におけるＸ線回折の測定箇所を示す。図３に示した仮想十字線（Ｌ）のうち、いずれか一つの線を通る断面を形成する。この断面は、縦ｔ（すなわちターゲットの厚さがｔ）、横２ｒの長方形である。そして、Ｘ線回折の測定箇所を、図３に示した中心Ｏを通る垂直横断線上の中心Ｘ（Ｃ１）及び中心Ｘから上下に０．４５ｔ離れた合計３箇所（ａ地点（Ｃ４）、Ｘ地点（Ｃ１）、ｂ地点（Ｃ５）という。）、前記断面上であってａ地点から左右の側辺に向って０．９ｒ離れた合計２箇所（Ｃ６，Ｃ７）、Ｘ地点から左右の側辺に向って０．９ｒ離れた合計２箇所（Ｃ２，Ｃ３）、及び、ｂ地点から左右の側辺に向って０．９ｒ離れた合計２箇所（Ｃ８，Ｃ９）、の総合計９箇所を測定地点とする。

[0031]（条件２）

（スパッタ面方向）

スパッタリングターゲットが、縦の長さがＬ１であり、横の長さがＬ２である長方形（但し、Ｌ１とＬ２とが等しい正方形を含む。）のターゲットである。図５を参照しながら説明する。図５ではスパッタリングターゲット３００がＬ１＝Ｌ２である形態を示している。Ｘ線回折の測定箇所は、重心Ｏを交点として直交する仮想十字線（Ｑ）であって、仮想十字線が長方形（又

は正方形）の辺に直交するとき、重心Ｏの１箇所（Ｐ１）、仮想十字線上であって重心Ｏから縦方向に０．２５Ｌ１の距離を離れた合計２箇所（Ｐ６，Ｐ８）、重心Ｏから横方向に０．２５Ｌ２の距離を離れた合計２箇所（Ｐ３，Ｐ５）、重心Ｏから縦方向に０．４５Ｌ１の距離を離れた合計２箇所（Ｐ７，Ｐ９）、及び、重心Ｏから横方向に０．４５Ｌ２の距離を離れた合計２箇所（Ｐ２，Ｐ４）、の総合計９箇所とする。

なお、スパッタリングターゲットが長方形の場合、辺の長さに関係なくＬ１、Ｌ２を適宜選択できる。

（ターゲット厚さ方向）

図６に、Ｃ－Ｃ断面で示される板状ターゲット３００のターゲット厚さ方向におけるＸ線回折の測定箇所を示す。図５に示した仮想十字線（Ｑ）のうち、Ｌ２（ただし、図５ではＬ２とＬ１とは長さが等しい。）と平行な線を通る断面を形成する。図６では、図５のＬ２と平行であって重心Ｘを通る線の断面を示した。この断面が縦ｔ（すなわち前記ターゲットの厚さがｔ）、横Ｌ２の長方形であり、かつ、Ｘ線回折の測定箇所を、重心Ｏを通る垂直横断線上の中心Ｘ（Ｄ１）及び中心Ｘから上下に０．４５ｔ離れた合計３箇所（ａ地点（Ｄ４）、Ｘ地点（Ｄ１）、ｂ地点（Ｄ５）という。）、前記断面上であってａ地点から左右の側辺に向って０．４５Ｌ２離れた合計２箇所（Ｄ６，Ｄ７）、Ｘ地点から左右の側辺に向って０．４５Ｌ２離れた合計２箇所（Ｄ２，Ｄ３）、及び、ｂ地点から左右の側辺に向って０．４５Ｌ２離れた合計２箇所（Ｄ８，Ｄ９）、の総合計９箇所を測定地点とする。

[0032] （円筒形状のスパッタリングターゲット）

スパッタリングターゲットが円筒形状の場合は、円筒の側面がスパッタ面であり、展開図は長方形（正方形を含む。）となることから、（条件１）及び（条件２）について図５及び図６の場合と同様に考えることができる。長方形には長さＪ、周長Ｋの円筒形の側面を展開した長方形が含まれ、この形態において、Ｌ２が長さＪに対応し、Ｌ１が周長Ｋに対応し、長さＪと周長ＫにはＪ＞Ｋ、Ｊ＝Ｋ又はＪ＜Ｋの関係が成立する。図７に円筒形状のター

ゲット４００の測定箇所を説明するための概念図を示した。スパッタリングターゲット４００が、高さ（長さ）Ｊ、胴の周長がＫの円筒形状の場合、Ｅ－Ｅ断面と、当該断面が両端になるようにＤ－Ｄ展開面とを考える。まず、ターゲット厚さ方向のＸ線回折の測定箇所は、Ｅ－Ｅ断面において、図６と同様に考える。すなわち、円筒材の高さＪが図６のＬ２に対応し、円筒材の厚さが図６の厚さｔに対応すると考えて、Ｘ線回折の測定箇所とする。また、スパッタ面方向のＸ線回折の測定箇所は、Ｄ－Ｄ展開面において、図５と同様に考える。すなわち、円筒材の高さＪが図５のＬ２（ただし、図５では、Ｌ１とＬ２とは長さが等しい。）に対応し、円筒材の胴の周長Ｋが図５のＬ１に対応すると考えて、Ｘ線回折の測定箇所とする。

[0033] 本実施形態では、ターゲットの形状が、円筒形状であるか、φ２５０ｍｍ以上の円板形状であるか、少なくとも１辺が２５０ｍｍ以上の長方形の板形状であるか、または、１辺が２５０ｍｍ以上の正方形の板形状であり、かつ、溶接部または摩擦攪拌接合部を有することが好ましい。大型ターゲットにおいても低パーティクル性、高い膜厚均一性及び高い面均一性を有するＲｕ系膜を成膜することができる。ターゲットの形状が、円筒形状である場合、例えば高さは５００～２５００ｍｍ、断面の円の半径は１００～２００ｍｍであることが好ましい。溶接部は、ターゲット板を接合して大型円筒形状部材に加工するときに形成されるものであり、電子ビーム溶接又はアーク溶接により形成することが好ましい。摩擦攪拌接合部も同様にターゲット板を接合して大型円筒形状部材に加工するときに形成されるものであり、摩擦攪拌接合により形成されることが好ましい。例えば、特許第６４９１８５９号に記載の技術を適用してもよい。

[0034] 本実施形態に係るＲｕ系スパッタリングターゲットは、（条件１）又は（条件２）において、Ｘ線回折のピークの強度関係を有することがターゲットにおける組織の異方性の程度が低いという点で好ましい。下記の（１）～（６）の少なくともいずれか一つを満たす場合、組織の異方性の程度が低いといえる。

（１）スパッタリングターゲットのスパッタ面方向又はターゲット厚さ方向のＸ線回折による第２ピークと第３ピークの相対積分強度の合計が、メインピークの相対積分強度よりも多くなる箇所が４０％以上存在する。

（２）スパッタリングターゲットのスパッタ面方向又はターゲット厚さ方向のＸ線回折による第２ピーク、第３ピーク及び第４ピークの相対積分強度の合計が、メインピークの相対積分強度よりも多くなる箇所が７５％以上存在する。

（３）スパッタリングターゲットのスパッタ面方向又はターゲット厚さ方向のＸ線回折によって（００２）が相対積分強度のメインピークとなる測定箇所の数と、（１０１）が相対積分強度のメインピークとなる測定箇所の数との比［（１０１）／（００２）］が、２０／１００～７０／１００の範囲内にある。

（４）スパッタリングターゲットのスパッタ面方向のＸ線回折によって（００２）が相対積分強度のメインピークとなる測定箇所の数と、（１０３）が相対積分強度のメインピークとなる測定箇所の数との比［（１０３）／（００２）］が、１０／１００～４０／１００の範囲内にある。

（５）スパッタリングターゲットのスパッタ面方向のＸ線回折によって（００２）が相対積分強度のメインピークとなる測定箇所の数と、（１１２）が相対積分強度のメインピークとなる測定箇所の数との比［（１１２）／（００２）］が、１０／１００～３０／１００の範囲内にある。

（６）スパッタリングターゲットのターゲット厚さ方向のＸ線回折によって（００２）が相対積分強度のメインピークとなる測定箇所の数と、（１１０）が相対積分強度のメインピークとなる測定箇所の数との比［（１１０）／（００２）］が、１５／１００～５０／１００の範囲内にある。

[0035]（Ｒｕ系スパッタリングターゲットの製造方法）

本実施形態に係るＲｕ系スパッタリングターゲットの製造方法は、少なくとも、ルテニウム系ランダム異方性結晶の種板材上にルテニウム系原料を載せ、該種板材の形状を崩さずに前記ルテニウム系原料を溶解し、その後冷却

して前記種板材よりも肉厚の板材にする第１工程と、第１工程で得られた板材上にルテニウム系原料を載せ、該板材の形状を崩さずに前記ルテニウム系原料を溶解し、その後冷却して前記板材よりもさらに肉厚の板材にする第２工程とを有する。第２工程に続いて、第２工程で得られた板材上にルテニウム系原料を載せ、該板材の形状を崩さずに前記ルテニウム系原料を溶解し、その後冷却して前記板材よりもさらに肉厚の板材にする第３工程を有しても良く、第３工程と同等の工程をさらに複数回繰り返してもよい。第１工程において、種板材は、部分的な溶解であれば形が崩れないため許容されるが、溶解させないことが好ましい。第２工程以降において、板材は、部分的な溶解であれば形が崩れないため許容されるが、溶解させないことが好ましい。以降、詳細に説明する。

[0036] ［ルテニウム系ランダム異方性結晶の種板材の作製］

作製しようとするＲｕ系スパッタリングターゲットと同組成のルテニウム金属又はルテニウム合金からなり、ルテニウム金属のときは六方細密充填構造のランダム異方性結晶の種板材を準備し、ルテニウム合金のときはランダム異方性結晶の種板材を準備する。ルテニウム系のランダム異方性結晶の種板材は、作製しようとするＲｕ系スパッタリングターゲットと同組成の鋳造ルテニウム金属片又は鋳造ルテニウム合金片（以降、鋳造ルテニウム片という。）を基台の上に平状に並べて、半溶解させた後、その後冷却してルテニウム系板材を作製する。次に鋳造ルテニウム片をこのルテニウム系板材の上に平状に並べて、半溶解させた後、その後冷却して積層したルテニウム系板材を作製する。この積層工程を必要により繰り返して多層ルテニウム系板材を作製する。そして、多層ルテニウム系板材の表面を平坦面になるように研削し、ルテニウム系ランダム異方性結晶とする。この種板材の製法は例示であり、他の方法によって、ランダム異方性結晶の種板材を準備してもよい。この工程における「半溶解」とは、基台の上方からの加熱によって鋳造ルテニウム片の上部が溶解し、下部は充分な熱が伝導される前の未溶解の状態が維持されることをいう。鋳造ルテニウム片の上部は溶解するため、溶解した

ルテニウム片の融液は下側に流れて鋳造ルテニウム片同士の隙間を埋めていき、面内方向に隙間のない板材が形成される。鋳造ルテニウム片の下部は溶解しないため、鋳造ルテニウム片の部分と、融液が凝固した部分とでは、結晶方位が異なることとなる。鋳造ルテニウム片の上部は溶解するものの、鋳造ルテニウム片全体は溶解しないため、半溶解後、研削前の種板材の表面は鋳造ルテニウム片の形状の一部を残した表面となる。

[0037] ［ルテニウム系原料］

ルテニウム系原料は、Ｒｕ系スパッタリングターゲットの所望の組成である鋳造ルテニウム片である。ルテニウム系原料は、例えば、ルテニウム又はルテニウム合金を、ガス抜きを目的とする１次溶解をした後、凝固物を作製し、この凝固物を破砕し、破片とすることで得られる。

[0038] ［溶解工程］

ルテニウム系のランダム異方性結晶の種板材の上に、ルテニウム系原料である破片を平状に並べて、破片を溶解させた後、その後冷却して種板材を下部に有するルテニウム系板材を作製する。次に鋳造ルテニウム系片を、種板材を下部に有するルテニウム系板材の上に平状に並べて、溶解させた後、その後冷却して種板材を下部に有する積層したルテニウム系板材を作製する。この積層工程を必要により繰り返して種板材を下部に有する多層ルテニウム系板材を作製する。そして、種板材を下部に有する多層ルテニウム系板材のうち、下部に位置する種板材を切り離し、さらに、種板材を切り離した面とは反対側の表面を平坦面となるように研削して、Ｒｕ系スパッタリングターゲットを得る。

[0039] 切り離した種板材は再使用することが好ましい。同じ種板材を使用することで、同じＲｕ系スパッタリングターゲットが再現できる。

実施例

[0040] 以下、実施例を示しながら本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明は実施例に限定して解釈されない。

[0041] （実施例１）

ルテニウム金属からなり、六方細密充填構造のランダム異方性結晶の種板材を準備する。また、ルテニウム原料を準備する。ルテニウム粉末（純度９９．９９質量％）を５×１０$^{-2}$Ｐａ以下の真空雰囲気中で溶融した後、凝固させてルテニウムインゴットを得た。ルテニウムインゴットを破砕して破砕物とし、これをルテニウム原料とした。ルテニウム原料は鋳造ルテニウム片である。種板材の上に、ルテニウム原料である破砕物を平状に並べて、５×１０$^{-2}$Ｐａ以下の真空雰囲気中で各破片を上方から加熱して溶解させた後、その後冷却して種板材を下部に有するルテニウム板材を作製した。次に鋳造ルテニウム片を、種板材を下部に有するルテニウム板材の上に平状に並べて、５×１０$^{-2}$Ｐａ以下の真空雰囲気中で各破片を上方から加熱して溶解させた後、その後冷却して種板材を下部に有する積層したルテニウム板材を作製した。次に、種板材を下部に有する多層ルテニウム系板材のうち、下部に位置する種板材を切り離し、さらに、種板材を切り離した面とは反対側の表面を平坦面となるように研削して、縦横２５０ｍｍ×厚さ２０ｍｍの正方形板状のＲｕスパッタリングターゲットを得た。

[0042]（比較例１）

ルテニウム粉末（純度９９．９９質量％）を、０．０５ＭＰａ～０．１ＭＰａのアルゴン雰囲気中でアーク溶解にて溶融した後、凝固させてルテニウムインゴットを得た。このインゴットを研削して、縦横１５０ｍｍ×厚さ１０ｍｍの正方形板状のＲｕスパッタリングターゲットを得た。

[0043]（比較例２）

ルテニウム粉末（純度９９．９９質量％）を、温度１６００℃、保持時間：８時間、圧力３０ＭＰａの条件で、ホットプレスして焼結体を作製し、焼結体を研削して、縦横２００ｍｍ×厚さ１０ｍｍの正方形板状のＲｕスパッタリングターゲットを得た。

[0044]（参考例１）

ルテニウム粉末（純度９９．９９質量％）を参考例とする。

[0045]（Ｘ線回折）

（条件２）にしたがって、実施例１、比較例１及び比較例２の正方形板状のＲｕスパッタリングターゲットについて、それぞれＸ線回折（ＣｕＫα）を測定した。実施例１については、メインピーク、第２ピーク、第３ピーク及び第４ピークについて結晶面とピークの相対積分強度を表１及び表２にまとめた。表１中のＰ１～Ｐ９は、図５のＰ１～Ｐ９に対応する。また、表２中のＤ１～Ｄ９は、図６のＤ１～Ｄ９に対応する。比較例１については、図５のＰ１～Ｐ９、図６のＤ１～Ｄ９の測定箇所によってメインピーク、第２ピーク、第３ピーク及び第４ピークについて結晶面とピークの相対積分強度が変化しなかったため、図５のＰ１及び図６のＤ１に示した箇所の結果を表３に示した。比較例２については、図５のＰ１～Ｐ９、図６のＤ１～Ｄ９の測定箇所によってメインピーク、第２ピーク、第３ピーク及び第４ピークについて結晶面とピークの相対積分強度が変化しなかったため、図５のＰ１及び図６のＤ１に示した箇所の結果を表４に示した。参考例１については、メインピーク、第２ピーク、第３ピーク及び第４ピークについて結晶面とピークの相対積分強度を表５にまとめた。

[0046]

[表1]

	メインピーク		第2ピーク		第3ピーク		第4ピーク		第2,3ピーク計	第2,3,4ピーク計
実施例1	結晶面名	相対積分強度	結晶面名	相対積分強度	結晶面名	相対積分強度	結晶面名	相対積分強度		
P1	(1,0,1)	100	(0,0,2)	59.09	(1,0,2)	46.76	(1,0,3)	33.95	105.85	139.80
P2	(0,0,2)	100	(1,0,1)	87.73	(1,0,2)	51.50	(1,0,3)	47.65	139.23	186.88
P3	(0,0,2)	100	(1,0,1)	44.87	(1,0,3)	34.66	(1,0,2)	27.55	79.53	107.08
P4	(0,0,2)	100	(1,0,3)	47.61	(1,0,1)	33.49	(1,0,2)	32.57	81.10	113.67
P5	(0,0,2)	100	(1,0,3)	60.33	(1,0,1)	45.37	(1,1,2)	41.72	105.70	147.42
P6	(1,0,1)	100	(0,0,2)	61.41	(1,0,2)	37.92	(1,0,3)	27.89	99.33	127.22
P7	(1,0,3)	100	(0,0,2)	53.92	(1,0,1)	28.21	(1,0,2)	12.16	82.13	94.29
P8	(1,1,2)	100	(0,0,2)	85.95	(1,0,1)	52.94	(1,0,3)	35.77	138.89	174.66
P9	(0,0,2)	100	(1,0,3)	55.31	(1,0,2)	27.27	(1,0,1)	26.98	82.58	109.56

[0047]

[表2]

	メインピーク		第2ピーク		第3ピーク		第4ピーク		第2, 3ピーク計	第2, 3, 4ピーク計
実施例1	結晶面名	相対積分強度	結晶面名	相対積分強度	結晶面名	相対積分強度	結晶面名	相対積分強度		
D1	(0,0,2)	100	(1,0,1)	63.87	(1,0,0)	51.85	(1,1,0)	48.35	115.72	164.07
D2	(0,0,2)	100	(1,0,0)	9.21	(1,0,1)	7.91	(1,1,0)	2.46	17.12	19.58
D3	(1,0,1)	100	(1,0,3)	88.48	(1,1,0)	66.09	(0,0,2)	55.05	154.57	209.62
D4	(0,0,2)	100	(1,0,0)	22.83	(1,0,1)	8.02	(2,0,0)	4.54	30.85	35.39
D5	(1,1,0)	100	(0,0,2)	45.35	(1,0,1)	40.78	(1,0,0)	24.31	86.13	110.44
D6	(1,1,0)	100	(0,0,2)	80.41	(1,0,1)	51.27	(1,0,3)	37.31	131.68	168.99
D7	(0,0,2)	100	(1,0,1)	60.31	(1,0,3)	43.97	(1,0,0)	26.66	104.28	130.94
D8	(1,0,1)	100	(0,0,2)	71.80	(1,0,3)	36.05	(1,0,0)	20.86	107.85	128.71
D9	(0,0,2)	100	(1,0,1)	75.89	(1,0,3)	38.45	(1,0,0)	19.83	114.34	134.17

[0048]

[表3]

	メインピーク		第2ピーク		第3ピーク		第4ピーク		第2, 3ピーク計	第2, 3, 4ピーク計
比較例1	結晶面名	相対積分強度	結晶面名	相対積分強度	結晶面名	相対積分強度	結晶面名	相対積分強度		
P 1	(0,0,2)	100	(1,0,1)	16.58	(1,0,2)	15.21	(1,0,3)	7.98	31.79	39.77
D 1	(0,0,2)	100	(1,0,1)	51.51	(2,0,1)	11.20	(0,0,4)	10.82	62.71	73.53

[0049]

[表4]

	メインピーク		第2ピーク		第3ピーク		第4ピーク		第2, 3ピーク計	第2, 3, 4ピーク計
比較例2	結晶面名	相対積分強度	結晶面名	相対積分強度	結晶面名	相対積分強度	結晶面名	相対積分強度		
P1	(0,0,2)	100	(1,0,1)	21.65	(1,0,3)	10.93	(1,0,2)	6.91	32.58	39.49
D1	(1,0,1)	100	(0,0,2)	71.97	(1,0,3)	40.23	(1,0,2)	27.27	112.20	139.47

[0050]

[表5]

	メインピーク		第2ピーク		第3ピーク		第4ピーク		第2, 3ピーク計	第2, 3, 4ピーク計
	結晶面名	相対積分強度	結晶面名	相対積分強度	結晶面名	相対積分強度	結晶面名	相対積分強度		
参考例1	(1,0,1)	100	(1,0,0)	25.31	(0,0,2)	25.16	(1,1,2)	21.63	50.47	72.10

[0051] 比較例１及び比較例２は、スパッタ面方向及びターゲット厚さ方向のいず

れも測定箇所によってＸ線回折の結果の違いはないので、スパッタ面は２種以上の領域を有しておらず、かつ、スパッタリングターゲットの側面は２種以上の領域を有していなかった。そして、比較例１及び比較例２は、スパッタ面については粉末Ｒｕと比較して（００２）配向が強かった。したがって、比較例１及び比較例２のルテニウムスパッタリングターゲットは組織の異方性の程度が高い。このため、Ｒｕ膜を成膜すると、低パーティクル性を備えているものの高い膜厚均一性と面均一性が充分でない。

[0052] それに対して実施例１は、スパッタ面方向及びターゲット厚さ方向のいずれも測定箇所によってＸ線回折の結果が場所によって異なり、スパッタ面は２種以上の領域を有しており、また、スパッタリングターゲットの側面は２種以上の領域を有した。そして、実施例１は、ランダム異方性結晶であるといえるため、ターゲット全体で見れば、（００２）配向は弱く、組織の異方性の程度が低い。このため、Ｒｕ膜を成膜すると、低パーティクル性を備え、かつ高い膜厚均一性と面均一性も備えている。

[0053] 表１及び表２によれば、スパッタリングターゲットのスパッタ面方向のＸ線回折による第２ピークと第３ピークの相対積分強度の合計が、メインピークの相対積分強度よりも多くなる箇所が４４．４％存在していた。また、スパッタリングターゲットのターゲット厚さ方向のＸ線回折による第２ピークと第３ピークの相対積分強度の合計が、メインピークの相対積分強度よりも多くなる箇所が６６．７％存在していた。

[0054] 表１及び表２によれば、スパッタリングターゲットのスパッタ面方向のＸ線回折による第２ピーク、第３ピーク及び第４ピークの相対積分強度の合計が、メインピークの相対積分強度よりも多くなる箇所が８８．９％存在していた。また、スパッタリングターゲットのターゲット厚さ方向のＸ線回折による第２ピーク、第３ピーク及び第４ピークの相対積分強度の合計が、メインピークの相対積分強度よりも多くなる箇所が７７．８％存在していた。

[0055] 表１及び表２によれば、スパッタリングターゲットのスパッタ面方向のＸ線回折によって（００２）が相対積分強度のメインピークとなる測定箇所の

数と、（１０１）が相対積分強度のメインピークとなる測定箇所の数との比［（１０１）／（００２）］が、４０／１００であった。また、スパッタリングターゲットのターゲット厚さ方向のＸ線回折によって（００２）が相対積分強度のメインピークとなる測定箇所の数と、（１０１）が相対積分強度のメインピークとなる測定箇所の数との比［（１０１）／（００２）］が、４０／１００であった。

[0056] 表１によれば、スパッタリングターゲットのスパッタ面方向のＸ線回折によって（００２）が相対積分強度のメインピークとなる測定箇所の数と、（１０３）が相対積分強度のメインピークとなる測定箇所の数との比［（１０３）／（００２）］が２０／１００であった。

[0057] 表１によれば、スパッタリングターゲットのスパッタ面方向のＸ線回折によって（００２）が相対積分強度のメインピークとなる測定箇所の数と、（１１２）が相対積分強度のメインピークとなる測定箇所の数との比［（１１２）／（００２）］が、２０／１００であった。

[0058] 表２によれば、スパッタリングターゲットのターゲット厚さ方向のＸ線回折によって（００２）が相対積分強度のメインピークとなる測定箇所の数と、（１１０）が相対積分強度のメインピークとなる測定箇所の数との比［（１１０）／（００２）］が、４０／１００であった。

[0059] これらの結果からも、実施例１は、ターゲット全体で見れば、（００２）配向は弱く、組織の異方性の程度が低いことが確認できた。

符号の説明

[0060] １００，２００，３００，４００　スパッタリングターゲット

Ｒ１～Ｒ８　スパッタ面の領域

Ｒ１、Ｒ４、Ｒ６～Ｒ１０　側面（断面）の領域

Ｏ　中心

Ｌ，Ｑ　仮想十字線

Ｓ１～Ｓ９　スパッタ面の測定箇所

Ｃ１～Ｃ９　断面の測定箇所