明　細　書

発明の名称 ：

スパッタリングターゲット及びその製造方法並びに膜

技術分野

[0001]　本開示は、スパッタリングターゲット（以下、単に「ターゲット」と称する場合もある。）及びその製造方法並びに膜に関する。

背景技術

[0002]　一部の半導体装置は、多層配線構造体を有しており、前記多層配線構造体は、導体配線、絶縁膜、拡散バリア層等を備える。従来、導体配線には純Ｃｕが使用されることが多かったが、近年、配線の微細化に伴い、電気抵抗等の新たな問題が浮上してきている。これに伴い、新たな導体配線用の材料の模索が行われている。

[0003]　特許文献１では、スパッタリングターゲットの割れを抑制できる、ＡｌＩ含有量の高いＣｕ－ＡｌＩ２元合金スパッタリングターゲット及びその製造方法を開示している。具体的には、特許文献１では、以下のスパッタリングターゲットを開示している：Ｃｕ及びＡｌＩの２元合金を含み、残部が不可避的不純物からなる焼結体により構成されるスパッタリングターゲットであって、ＣｕとＡｌＩの含有量（ａｔ％）が、０．４８≦ＡｌＩ／（Ｃｕ＋ＡｌＩ）≦０．７０の関係式を満たし、相対密度が９５％以上であるスパッタリングターゲット。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０２３－１２４６５３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005]　特許文献１では、スパッタ時の割れを抑制する目的で提供されるＡｌＩ含有量の高いＣｕ－ＡｌＩ２元合金スパッタリングターゲットを開示している。し

かし、特許文献１に開示されたスパッタリングターゲットは、スパッタ時のトラブルを抑制する観点から、更なる改良の余地があった。そこで、本開示は、スパッタ時のトラブルを抑制するための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

[0006] 上記目的を達成するため、本開示は、一側面において、以下の発明を包含する。

（発明１）

Ｃｕ及びＡｌの２元合金を含み、残部が不可避的不純物からなるスパッタリングターゲットであって、

ＣｕとＡｌの含有量（ａｔ％）が、以下の条件を充足し、

０．４８≦Ａｌ／（Ｃｕ＋Ａｌ）≦０．７０

（１）０．４８≦Ａｌ／（Ｃｕ＋Ａｌ）＜０．５５であるときには、

ＳＥＭで観察した時の視野内におけるポアの面積率が２．０％以下であり、

（２）０．５５≦Ａｌ／（Ｃｕ＋Ａｌ）≦０．７０であるときには、

ＳＥＭで観察した時の視野内におけるポアの面積率が１．０％以下である、

スパッタリングターゲット。

（発明２）

発明１のスパッタリングターゲットであって、

ＣｕとＡｌの含有量（ａｔ％）が、以下の条件を充足し、

０．４８≦Ａｌ／（Ｃｕ＋Ａｌ）≦０．５２

ＳＥＭで観察した時の視野内におけるポアの面積率が２．０％以下である、

スパッタリングターゲット。

（発明３）

発明１のスパッタリングターゲットであって、

ＣｕとＡｌの含有量（ａｔ％）が、以下の条件を充足し、

０．６５≦Ａｌ／（Ｃｕ＋Ａｌ）≦０．６９

ＳＥＭで観察した時の視野内におけるポアの面積率が１．０％以下である、

スパッタリングターゲット。

（発明４）

抗折強度が７０ＭＰａ以上である発明１～３いずれか１つに記載のスパッタリングターゲット。

（発明５）

スパッタリングターゲットの酸素含有量が１０００質量ｐｐｍ以下である発明１～４いずれか１つに記載のスパッタリングターゲット。

（発明６）

Ｃｕ及びＡｌの２元合金を含み、残部が不可避的不純物からなるスパッタリングターゲットであって、

ＣｕとＡｌの含有量（ａｔ％）が、以下の条件を充足し、

０．４８≦Ａｌ／（Ｃｕ＋Ａｌ）≦０．７０

スパッタリングターゲットの酸素含有量が１０００質量ｐｐｍ以下であり、

抗折強度が７０ＭＰａ以上である、

スパッタリングターゲット。

（発明７）

発明６のスパッタリングターゲットであって、

ＣｕとＡｌの含有量（ａｔ％）が、以下の条件を充足する、スパッタリングターゲット。

０．６５≦Ａｌ／（Ｃｕ＋Ａｌ） ≦０．６９

（発明８）

発明６のスパッタリングターゲットであって、

ＣｕとＡｌの含有量（ａｔ％）が、以下の条件を充足し、

０．４８≦ＡＩ／（Ｃｕ＋ＡＩ）≦０．５２

抗折強度が１００ＭＰａ以上である、

スパッタリングターゲット。

（発明９）

発明１～８いずれか１つに記載のスパッタリングターゲットを製造する方法であって、前記方法は、

・インゴットを提供する工程と、

・前記インゴットから、ディスクアトマイズ法により粉末を製造する工程と、

・前記粉末から、ホットプレスにより焼結体を製造する工程と、

を含み、

以下のうちいずれか１以上の条件を充足する、

・粉末を製造する工程が、粒度分布が以下の条件になるように調整することを含む、

Ｄ５０Ｖ　４０．０～５０．０μｍ

Ｄ９０Ｖ　６５．０～１００．０μｍ

・焼結体を製造する工程が、以下の条件でホットプレスを行うことを含む、

温度：５００～７００℃

圧力：２００～４５０ｋｇｆ／ｃｍ^2

保持時間：９時間以上

方法。

（発明１０）

発明９のスパッタリングターゲットの製造方法であって、

粉末を製造する工程が、粒度分布が以下の条件になるように調整することを含む、

（（Ｄ９０Ｖ－Ｄ１０Ｖ）／Ｄ１０Ｖ）＞＝１．９０

方法。

（発明１１）

発明９又は１０のスパッタリングターゲットの製造方法であって、

粉末を製造する工程が、粒度分布が以下の条件になるように調整することを含む、

（（Ｄ９０Ｖ－Ｄ１０Ｖ）／Ｄ５０Ｖ）＞＝１．１２

方法。

（発明１２）

発明１～８いずれか１つに記載のスパッタリングターゲットを用いて製造された膜。

発明の効果

[0007] 上記発明の一側面において、ＳＥＭで観察した時の視野内におけるポアの面積率について以下の条件を満たす。

（１）０．４８≦ＡＩ／（Ｃｕ＋ＡＩ）＜０．５５であるときには、ＳＥＭで観察した時の視野内におけるポアの面積率が２．０％以下

（２）０．５５≦ＡＩ／（Ｃｕ＋ＡＩ）≦０．７０であるときには、ＳＥＭで観察した時の視野内におけるポアの面積率が１．０％以下

これにより、ビッカース硬さが高いスパッタリングターゲットが提供される。そして、ビッカース硬さが高いことにより、割れを抑制することができる。

[0008] 上記発明の一側面において、ターゲットの抗折強度が７０ＭＰａ以上であり、酸素含有量が１０００質量ｐｐｍ以下である。抗折強度が７０ＭＰａ以上であることより、スパッタ中の反りを抑制することができる。その結果として、スパッタ中の反りに起因するトラブル（例えば、アーキング等）を低減できる。また、酸素含有量が低いことにより、その他のスパッタ中のトラブル（例えば、パーティクル等）を低減できる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]組成の均一性を評価するためのスパッタリングターゲットの測定箇所を示す図である。

[図2]画像解析ソフトウェアの設定画面を示す。

[図3]試験例１におけるＳＥＭ画像の写真を示す。

[図4]試験例３におけるＳＥＭ画像の写真を示す。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、発明を実施するための具体的な実施形態について説明する。以下の説明は、発明の理解を促進するためのものである。即ち、本発明の範囲を限定することを意図するものではない。

[0011] （１．組成）

一実施形態において、本開示は、Ｃｕ及びＡｌの２元合金を含み、残部が不可避的不純物からなるスパッタリングターゲットに関する。スパッタリングターゲットは、バッキングプレートを含んでもよく、これに加えて、ボンディング層を含んでもよい。

[0012] スパッタリングターゲットの形状も特に限定されないが、典型的には平板状（例えば、円形、矩形等）であり得る。

[0013] スパッタリングターゲットにおいて、ＣｕとＡｌの含有量（ａｔ％）が、０．４８≦Ａｌ／（Ｃｕ＋Ａｌ）≦０．７０の関係式の条件を満たす。

[0014] Ｃｕ及びＡｌの合計含有量に対して、Ａｌの含有率を４８ａｔ％以上かつ７０ａｔ％以下とすることにより、Ｃｕ及びＡｌの金属間化合物からなる導電体を良好に形成することができる。この導電体は、導電性、及び導電体と絶縁体との間の密着性に優れるなどの特性を期待することができる。この観点から、Ｃｕ及びＡｌの合計含有量に対してＡｌの含有率は、５０ａｔ％以上が好ましく、５５ａｔ％以上がより好ましく、６２ａｔ％以上がさらにより好ましく、６６ａｔ％以上がさらにより好ましい。

[0015] また、同様の観点から、Ｃｕ及びＡｌの合計含有量に対してＡｌの含有率は、６９ａｔ％以下が好ましく、６８ａｔ％以下がより好ましい。さらに、別の観点から（例えば、ＣｕとＡｌの合金の種類の観点から）、Ｃｕ及びＡｌの合計含有量に対してＡｌの含有率は、５５ａｔ％未満が好ましい。

[0016] スパッタリングターゲットは、$CuAl_2$及び／又はＣｕＡｌの金属間化合物を含むことが好ましく、さらにより好ましくは、スパッタリングターゲッ

トは、ＣｕＡｌ$_2$及び／又はＣｕＡｌの金属間化合物から成る。すなわち、ＣｕとＡｌの含有量はＡｌ／（Ｃｕ＋Ａｌ）＝０．６７±０．０２、又はＡｌ／（Ｃｕ＋Ａｌ）＝０．５０±０．０２であることがさらにより好ましく、Ａｌ／（Ｃｕ＋Ａｌ）＝０．６７±０．０１、又はＡｌ／（Ｃｕ＋Ａｌ）＝０．５０±０．０１であることがさらにより好ましく、ＣｕとＡｌの含有量はＡｌ／（Ｃｕ＋Ａｌ）＝０．６７、又はＡｌ／（Ｃｕ＋Ａｌ）＝０．５０であることがさらにより好ましい。

[0017] ＣｕＡｌ$_2$又はＣｕＡｌの金属間化合物のターゲット材を作製できれば、ＣｕＡｌ$_2$配線材料又はＣｕＡｌ配線材料を形成するためのＣｕとＡｌの純金属ターゲットを別々に作製する必要はなく、またスパッタリング中に不純物が混入するリスクが少ない。したがって、一実施形態のスパッタリングターゲットの純度は、好ましくは４Ｎ（９９．９９質量％）以上、より好ましくは４Ｎ５（９９．９９５質量％）以上、さらにより好ましくは５Ｎ（９９．９９９質量％）以上である。

[0018] ここで、スパッタリングターゲットの純度が４Ｎ（９９．９９質量％）以上とは、グロー放電質量分析法（ＧＤＭＳ）にて組成分析したときに、スパッタリングターゲットに含有されるＮａ、Ｐ、Ｓ、Ｋ、Ｃａ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ａｓ、Ａｇ、Ｓｂ、Ｂｉ、Ｔｈ、Ｕの合計量が０．０１質量％（１００質量ｐｐｍ）未満であることを意味する。

[0019] なお、Ｃｕ及びＡｌの含有量は、後述のようにＣｕ及びＡｌの金属間化合物からなるインゴットからスパッタリングターゲットを製造する場合、当該インゴット中のＣｕ及びＡｌの含有量とすることができ、製品のスパッタリングターゲットから測定する場合、スパッタリングターゲットの組成は、誘導結合プラズマ発光分光分析法（ＩＣＰ－ＯＥＳ）により測定することができる。

[0020] （２．相対密度）

相対密度は特に限定されないが、好ましい実施形態において、本開示のスパッタリングターゲットの相対密度は、９５．０％以上であってもよい。タ

ーゲットの相対密度は高い方が、アーキングの少ない安定的なスパッタリングを行う上で、好ましい。相対密度は好ましくは９７％以上であり、より好ましくは９８．０％以上であり、さらにより好ましくは９９．０％以上である。相対密度の上限は特にはないが、例えば１００％以下とすることができ、又は９９．９％以下とすることができ、又は９９．５％以下とすることができ、又は９９．０％以下とすることができる。

[0021] 相対密度は、相対密度＝実測密度÷理論密度×１００（％）の式より算出する。ここで、実測密度は、重量を体積で割った値であり、体積をアルキメデス法により測定する。理論密度は、スパッタリングターゲットの全体がＣｕＡｌ$_2$（θ相）及びＣｕＡｌ（η相）であると仮定して、ＣｕＡｌ$_2$（θ相）の理論密度を４．３５ｇ／ｃｍ^3、ＣｕＡｌ（η相）の理論密度を５．３６ｇ／ｃｍ^{3}として加重平均により計算される。なお、ＣｕＡｌ$_2$（θ相）及びＣｕＡｌ（η相）の割合はスパッタリングターゲットの組成から計算される。この理論密度を用いて算出された当該相対密度は、１００％を超えることもあり得る。

[0022]（３．組成の均一性）

本開示の一実施形態において、平板状のスパッタリングターゲットのスパッタ面の中心から外周に延び、互いに直交する２本の直線上に並ぶ、スパッタ面の中心位置、外周位置、及びそれらの中間にある中間位置の合計５点におけるＡｌの含有量をＩＣＰ－ＯＥＳにより測定した場合、それぞれの含有量の最大値及び最小値の差が０．２ａｔ％以下であることが好ましい。なお、外周位置は、スパッタリングターゲットの最外周から中心方向に、中心から最外周の長さの１／８の位置とする。中心位置と外周位置との中間にある中間位置は、中心位置と外周位置を結ぶ直線の中心点にある位置とする。このように、測定箇所でのＡｌ含有量の差が小さく、組成の均一性が高いことにより、スパッタリングターゲットの組成が各箇所において均一になり、均一な導電層の形成に役立つ。

[0023] この観点から、上記方法に基づき測定されたＡｌの含有量の最大値及び最

小値の差は０．１ａｔ％以下であることがより好ましい。この組成の均一性は、例えばＣｕ単体とＡｌ単体を交互に配置又は混合したスパッタリングターゲットでは達成し得ないものであるが、後述のようにアトマイズ粉を作製することで、高い水準の均一化を達成することが可能である。

[0024] ここで、図１を参照して説明すると、スパッタリングターゲットのスパッタ面が円形である場合、その中心Ａは円心であり、中心位置Ａと、外周位置Ｅ、Ｃと、その中間にある中間位置Ｂ、Ｄの５点はＬ字型に配置される。外周位置Ｅ、Ｃはスパッタリングターゲットの最外周から中心Ａの方向に、中心Ａから最外周の長さの１／８の位置とする。スパッタリングターゲットのスパッタ面が矩形である場合、その中心は対角線の交点である。また、スパッタリングターゲットのスパッタ面が矩形である場合、外周位置は、中心（対角線の交点）から角までの長さの１／８の位置とする。

[0025]（４．結晶構造）

スパッタリングターゲットの結晶構造は、スパッタ面に対してＸＲＤ（Ｘ線回折装置）で分析することで特定することができる。各結晶相の質量比は、ＸＲＤ分析の結果に対してＲＩＲ（Ｒｅｆｅｒｅｎｃｅ Ｉｎｔｅｎｓｉｔｙ Ｒａｔｉｏ）法を用いて定量分析することで得られる。ここで、ＲＩＲ法とはＲＩＲ値と、ＸＲＤの結果より得られた各結晶相の最強ピーク強度の値との比から結晶相の質量比を求める方法である。スパッタリングターゲットに結晶相Ａ、Ｂ、Ｃ、・・・が含まれる場合、結晶相Ａの質量比X_Aは以下の式で計算される。

$X_A = I_A k_A / (I_A k_A + I_B k_B + I_C k_C + \cdots)$

ここで、Ｉは各結晶相のＸ線の最強ピークの強度、ｋは各結晶相のＲＩＲ値を示す。ＲＩＲ値には、国際回折データセンターの粉末回折ファイル（ＰＤＦ）データベースに記載の値（ＩＣＳＤのＮｏ．０１－０７１－５０２７及び０３－０６５－１２２８）を用いることができる。

ＲＩＲ法を用いて定量分析をすることにより、Ｃｕ、Ａｌ、$CuAl_2$、ＣｕＡｌの各相の定量値を得ることができ、したがって、$CuAl_2$＋ＣｕＡｌ

の合計値の質量比を得ることもできる。

[0026] ＣｕＡｌ$_2$＋ＣｕＡｌの合計値の質量比は９５％以上が好ましく、９８％以上がより好ましい。これにより、Ｃｕ及びＡｌの金属間化合物からなる導電体を良好に形成することができる。また、ＣｕＡｌ$_2$が主要な相である場合、ＣｕＡｌ$_2$の質量比は７０％以上が好ましく、９０％以上がより好ましく、９５％以上がさらにより好ましい。ここで、主要な相とは、スパッタリングターゲットに含まれる結晶相のうち、最も多い結晶相のことである。ＣｕＡｌが主要な相である場合、ＣｕＡｌの質量比は７０％以上が好ましく、９０％以上がより好ましく、９５％以上がさらにより好ましい。これにより、Ｃｕ及びＡｌの金属間化合物からなる導電体を良好に形成することができる。さらに、本開示の好ましい実施形態において、ＣｕＡｌ$_2$＋ＣｕＡｌの合計値の質量比が１００％であり、すなわち、Ｃｕ単相又はＡｌ単相が含まれない。

[0027]（５．ポア面積）

本開示の一実施形態のスパッタリングターゲットの組織では、ＳＥＭで観察した時の視野内におけるポアの面積率が２．０％以下であり、好ましくは、１．０％以下であり、さらに好ましくは、ポアの面積率が０．５％以下であり、最も好ましくは、０．１％以下である。別の一実施形態においては、ポアの面積率が２．００％以下であり、好ましくは、１．００％以下であり、さらに好ましくは、ポアの面積率が０．５０％以下であり、最も好ましくは、０．１０％以下である。

[0028] 一実施形態において、ポア面積の上限値は、組成に応じて、変わりうる。一例において、０．４８≦Ａｌ／（Ｃｕ＋Ａｌ）＜０．５５であるときには、ポアの面積率が２．０％以下（例えば、２．００％以下）である。別の例において、０．５５≦Ａｌ／（Ｃｕ＋Ａｌ）≦０．７０であるときには、ポアの面積率が１．０％以下（例えば、１．００％以下）である。組成に応じて、ポア面積の傾向が変化するが、一実施形態において、本開示のスパッタリングターゲットは、同一組成で比較した時に、従来達成されるポア面積よりも低いポア面積を達成することを可能にする。

[0029] 下限値は特に限定されないが、例えば、０．０１％以上であってもよい。一例において、０．４８≦ＡＩ／（Ｃｕ＋ＡＩ）＜０．５５（好ましくは、０．４８≦ＡＩ／（Ｃｕ＋ＡＩ）≦０．５２）であるときには、ポアの面積率の下限値は、１．００％以上であってもよく、典型的には、１．５０％以上であってもよい。別の例において、０．５５≦ＡＩ／（Ｃｕ＋ＡＩ）≦０．７０（好ましくは、０．６５≦ＡＩ／（Ｃｕ＋ＡＩ）≦０．６９）であるときには、ポアの面積率の下限値は、０．０１％以上であってもよく、典型的には、０．８０％以上であってもよい。ここで、測定箇所は特に限定されない。例えば、測定箇所は、スパッタリングターゲットの外周位置（例えば、スパッタリングターゲットの形状が円形の場合には、円周の部分（例えば、図１のＣ及びＥに対応する部分）、或いは、スパッタリングターゲットの形状が矩形の場合には、中心（対角線の交点）から角までの長さの１／８の位置）であってもよい。また、測定箇所は、複数であってもよく、その場合には、ポアの面積率は、各測定箇所の平均値であってもよい。

[0030] ポアの面積率が２．０％以下であることにより（組成によっては、１．０％以下であることにより）、スパッタリングターゲットが一定以上のビッカース硬さを有する。そして、一定以上のビッカース硬さを有することで割れを抑制することができる。

[0031] ポアの面積率は、以下の方法により測定することができる。

・スパッタリングターゲット（例えば、外周位置）から試料を切り出す（例えば、試料のサイズは、１０ｍｍ×１０ｍｍ×厚み：３～２０ｍｍであってもよい）。

・観察前にサンドペーパー＃２０００で試料の観察面（スパッタ面と平行な面）を研磨する。

・その後、コンパウンド（研磨剤）を使用したバフ研磨を、試料の観察面に対して実施する。

・ＳＥＭで組織を観察したときの二次電子像からポアを検出する（加速電圧１５．０ｋＶ、観察領域３５０μｍ×５００μｍ、倍率２５０倍）。

・検出したポアに対して画像処理を行い、ポアの面積を算出する。

・ポアの面積の合計を、ＳＥＭでの視野面積で割る。

[0032] ここで、ポアを検出する際には、コントラストを調節して、ポアの検出を行う。この理由は、コントラストに依存して、特定のポアが視認しやすかったり、別の特定のポアが視認しにくくなったりするからである。一例において、ポア面積は、株式会社日立ハイテクノロジーズ製、型番ＳＵ３５００形走査電子顕微鏡を使用して、当該機器のマニュアル操作パネルを使用してコントラストを調節して、検出される。そして、実際には、コントラストを調整した結果最も面積率が高くなる条件見出だして、当該条件下での、ポアの面積率を算出する。また、画像処理を行う際には、画像解析ソフトウェアＮｉｋｏｎ　ＮＩＳ－Ｅｌｅｍｅｎｔｓ　Ｄを使用する。Ｎｉｋｏｎ　ＮＩＳ－Ｅｌｅｍｅｎｔｓ　Ｄにおいては、オブジェクトカウントツールを用いてポアの検出を行う。その際に、スレッショルドパネルを使用して、輝度の設定を行う。なお、このソフトウェアでは、輝度の設定が自動的に０～２５５の範囲に割り当てられるが、ここで、上限値としての輝度の設定を５０以下にしておく（図２参照）。そして、このソフトウェアに搭載されている測定機能を使用して、検出されたオブジェクト（ポア）に対して面積の測定を行い、合計面積を算出する。

[0033] （６．抗折強度）

一実施形態において、本開示のスパッタリングターゲットの抗折強度は、７０ＭＰａ以上であり、好ましくは、８０ＭＰａ以上であり、更に好ましくは、１００ＭＰａ以上であり、更に好ましくは、１１０ＭＰａ以上である。抗折強度が高いことで、スパッタ中の反りを抑制することができ、結果として、スパッタを行う時のトラブル（例えば、アーキング等）を低減できるという利点が得られる。上限値は特に限定されないが、例えば、１００ＭＰａ以下であってもよく、或いは、１５０ＭＰａ以下であってもよい。組成に応じて、抗折強度の傾向が変化するが、特定の組成に係る一実施形態において（例えば、Ａｌの含有量（ａｔ％）がＣｕの含有量よりも多い場合、例えば

、０．５５≦ＡＩ／（Ｃｕ＋ＡＩ）≦０．７０である場合）、本開示のスパッタリングターゲットは、従来達成される抗折強度よりも高い抗折強度を達成することを可能にする。

[0034] ここで抗折強度は、ＪＩＳ　Ｒ　１６０１に準拠して測定することができる。前記ＪＩＳ規格では、試料の厚みは３ｍｍに定められている。当該厚みに加工する目的で、ターゲットの表面及び裏面から同じ量だけ研削する。そして、４×４０ｍｍの矩形サイズになるよう、任意の部分から試料を切り出す。具体的には以下のとおりである。

（抗折強度の測定条件）

試験方法　：３点曲げ試験

支点間距離：３０ｍｍ

試料サイズ：３×４×４０ｍｍ

支持具の曲率半径：５ｍｍ

ヘッド速度：０．５ｍｍ／ｍｉｎ

[0035] ここで、抗折強度の測定箇所は特に限定されない。例えば、抗折強度の測定箇所は、上述したポア面積の測定箇所と同様であってもよい。

[0036]（７．ビッカース硬さ）

一実施形態において、本開示のスパッタリングターゲットのビッカース硬さは、４６０．０以上であり、好ましくは、４７０．０以上であり、更に好ましくは、７００．０以上である。ビッカース硬さが高いことにより、スパッタリングターゲットの割れを抑制できる。上限値は特に限定されないが、例えば、５５０．０以下であってもよく、或いは、８００．０以下であってもよい。組成に応じて、ビッカース硬さの傾向が変化するが、一実施形態において、本開示のスパッタリングターゲットは、同一組成で比較した時に、従来達成されるビッカース硬さよりも高いビッカース硬さを達成することを可能にする。

[0037] ビッカース硬さは、ＪＩＳ　Ｚ２２４４（２００９）に規定されるビッカース硬さ試験に基づいて測定された値を意味する。具体的には以下の通りで

ある。

（ビッカース硬さの測定条件）

・試験力：２．０Ｎ

・圧子の接近速度：６０μｍ／秒

・試験力の保持時間：１０秒

・試験温度：室温

[0038] ここで、ビッカース硬さの測定箇所は特に限定されない。例えば、ビッカース硬さの測定箇所は、上述したポア面積の測定箇所と同様であってもよい。

[0039]（８．酸素濃度）

一実施形態において、本開示のスパッタリングターゲットの酸素濃度は、１０００質量ｐｐｍ以下であり、好ましくは、８５０質量ｐｐｍ以下、更に好ましくは、３００質量ｐｐｍ以下、最も好ましくは２００質量ｐｐｍ以下である。酸素濃度が低いスパッタリングターゲットは、不純物が少ない傾向がある。そして、不純物が少ないことにより、スパッタ時の悪影響（例えば、スパッタを行っている最中にパーティクルが発生する可能性）を抑制することができる。酸素濃度の下限値は、特に限定されないが、１００質量ｐｐｍ以上、又は１５０質量ｐｐｍ以上であってもよい。

[0040] 後述する製造方法においては、原料となる粉末の粒度分布を調節する可能性があるが、粒径が小さくなると、体積当たりの表面積が増大する。これにより、より多くの酸素と反応する可能性があり、結果として、スパッタリングターゲットの酸素含有量が増大する可能性がある。しかし、本開示のスパッタリングターゲットは、ポア面積を抑制しつつ、一方で、酸素濃度の増大を回避するという特徴を有している。

[0041] スパッタリングターゲットの酸素含有量は、不活性ガス融解－赤外線吸収法（例えば、ＬＥＣＯ社製ＴＣＨ６００）により測定することができる。また、測定の際には、スパッタリングターゲット全体を分析してもよく、或いは、ターゲットの一部を採取して分析よい。スパッタリングターゲットの一

部を採取して分析する場合には、複数個所から試料を採取して平均値を算出してもよい。ここで、酸素濃度の測定箇所は特に限定されない。例えば、酸素濃度の測定箇所は、上述したポア面積の測定箇所と同様であってもよい。

[0042] （９．製造方法）

本開示のスパッタリングターゲットの製造方法は特に限定されないが、一実施形態における製造方法は、少なくとも以下の工程を含む。

・インゴットを提供する工程

・インゴットから、ディスクアトマイズ法により粉末を製造する工程

・粉末から、ホットプレスにより焼結体を製造する工程

[0043] 上記方法は、以下のいずれか１以上の更なる特徴を有する。

[0044] ・粉末を製造する工程が、粒度分布が以下の条件になるように調整することを含む。

Ｄ５０Ｖ　４０．０～５０．０μｍ

Ｄ９０Ｖ　６５．０～１００．０μｍ

[0045] ・焼結体を製造する工程が、以下の条件でホットプレスを行うことを含む。

温度：５００～７００℃

圧力：２００～４５０ｋｇｆ／ｃｍ^2

保持時間：９時間以上

[0046] 以下では、各工程について詳述する。

[0047] （９－１．インゴットを提供する工程）

本開示の一部の実施形態において、提供されるインゴットは、ＣｕとＡｌの含有量（ａｔ％）が、０．４８≦Ａｌ／（Ｃｕ＋Ａｌ）≦０．７０の関係式を満たすようなインゴットであってもよい。本開示の別の実施形態において、提供されるインゴットは、Ｃｕからなるインゴットと、Ａｌからなるインゴットとを、関係式０．４８≦Ａｌ／（Ｃｕ＋Ａｌ）≦０．７０の関係式を満たすような量で提供してもよい。均一性の観点から、前者の実施形態が好ましい。

[0048] 前者の実施形態の場合、所望のＣｕ及びＡｌを溶解して、又は所望のＣｕ

－ＡＩ合金を溶解して、ＣｕとＡＩの含有量（ａｔ％）が、０．４８≦ＡＩ／（Ｃｕ＋ＡＩ）≦０．７０の関係式を満たすように、インゴットを作製することが好ましい。その場合、溶解対象については、上述した最終的なターゲットの成分に応じて選択することができる。例えば、ターゲットの成分が$CuAl_2$である場合には、$CuAl_2$合金を溶解してもよいし、又は、ＣｕとＡＩの原子比が１：２となるように投入して溶解してもよい。別の例では、ターゲットの成分がＣｕＡＩである場合には、ＣｕＡＩ合金を溶解してもよいし、又は、ＣｕとＡＩの原子比が１：１となるように投入して溶解してもよい。溶解してインゴットを作製することで、原料がいったん撹拌されて均一化を促進することができる。

[0049] 溶解温度は特に限定されないが、８００～１０００℃が好ましく、８５０～９５０℃が更に好ましい。

[0050] 溶湯を鋳型（モールド）に出湯し、所望のインゴットを作製することができる。

[0051]（９－２．インゴットからアトマイズ粉を作製する工程）

得られたインゴットに対して、アトマイズ処理を行い、アトマイズ粉を得ることができる。なお、原料としては上記インゴット（即ち、ＣｕとＡＩの含有量（ａｔ％）が、０．４８≦ＡＩ／（Ｃｕ＋ＡＩ）≦０．７０の関係式を満たすようなインゴット）を用いることが好ましいが、所望のＣｕとＡＩの原子比を有するアトマイズ粉が作製できれば特に限定はない。例えば、提供されるインゴットが、Ｃｕ及びＡＩの２元合金を含み、残部が不可避的不純物からなる場合（尚且つ、目的のターゲットの組成と同じ組成になっている場合）、そのままの状態で、アトマイズ装置に投入して溶解し、アトマイズ粉を作成してもよい。別の例では、提供されるインゴットは、Ｃｕからなるインゴットと、ＡＩからなるインゴットとから成る２種類のインゴットであってもよい。例えば、ターゲットの成分が$CuAl_2$である場合には、原子比が１：２となるようにＣｕとＡＩをアトマイズ装置に投入して溶解し、アトマイズ粉を作製してもよい。別の例では、ターゲットの成分がＣｕＡＩで

ある場合には、原子比が１：１となるようにＣｕとＡｌをアトマイズ装置に投入して溶解し、アトマイズ粉を作製してもよい。アトマイズ処理により粉末にすることで、後工程のホットプレスに供することができ、ターゲットを製造することが可能となる。また、アトマイズ粉を作製することで、材料の均一化を促進することができる。

[0052] アトマイズ処理は、ディスクアトマイズ、水アトマイズ、ガスアトマイズなどが挙げられるが、ディスクアトマイズで製造する。ディスクアトマイズの条件は特に限定されない。ディスクアトマイズで製造することにより、粉末の形状が充填に適した形状になりやすい（例えば、真球度が高い）。これにより、充填率が高くなり、結果として、ポア面積の少ないスパッタリングターゲットを得ることができる。

[0053] （９－３．アトマイズ粉に対する処理）

アトマイズ粉を得た後は、更に粉砕してもよく、或いは、粉砕を行わない。好ましくは後者である。この理由は酸素濃度が上昇する可能性があるからである。

[0054] 得られたアトマイズ粉の粒度分布は特に限定されない。例えば、以下の条件を充足するような粒度分布であってもよい。

Ｄ５０Ｖ ４０．０～８０．０μｍ（好ましくは、４０．０～７０．０μｍ）

Ｄ９０Ｖ ６５．０～１２５．０μｍ（好ましくは、６７．０～１２０．０μｍ）

[0055] 好ましい実施形態において、得られたアトマイズ粉の粒度を調整してもよい。例えば、以下の条件を充足するように粒度を調整してもよい。

Ｄ５０Ｖ ４０．０～５０．０μｍ（好ましくは、４０．０～４５．０μｍ）

Ｄ９０Ｖ ６５．０～１００．０μｍ（好ましくは、６７．０～７２．０μｍ）

[0056] ここで、Ｄ５０Ｖは、粒度分布におけるメジアン径（体積基準）である。

一方で、Ｄ９０Ｖは、９０％（体積基準）となる粒径サイズである。

[0057] 上述した粒度分布及びこれに関連する値（例えば、Ｄ５０Ｖ、Ｄ９０Ｖ等）は、レーザー回折・散乱法（ＬＤ）によって測定可能である。

[0058] 粒度の調節方法は特に限定されないが、典型的には、特定のメッシュサイズの篩を使用してもよい。篩のメッシュサイズは、特に限定されず、例えば、７０～１７０μｍであってもよい。好ましくは、篩のメッシュサイズは、１３０～１７０μｍであってもよく、或いは、８０～１００μｍであってもよい。

[0059] 粒度を調節することで、粉末を充填した時の隙間が小さくなり、ポア面積の減少につながる。

[0060] 更なる別の好ましい実施形態においては、調整後の粒度分布は広い。例えば、粒度分布のグラフにて表現される山の幅が広いことが好ましい。粒度分布の広さは、以下のいずれかによって表現される。

・（（Ｄ９０Ｖ－Ｄ１０Ｖ）／Ｄ１０Ｖ）　（式１）

・（（Ｄ９０Ｖ－Ｄ１０Ｖ）／Ｄ５０Ｖ）　（式２）

[0061] 粒度分布の広さが、上記式１で表現される場合、値は、１．９０以上であることが好ましく、２．００以上であることが更に好ましい。上限値は特に限定されないが、典型的には、２．５０以下である。

[0062] 粒度分布の広さが、上記式２で表現される場合、値は、１．１２以上であることが好ましく、１．１３以上であることが更に好ましい。上限値は特に限定されないが、典型的には、１．２０以下である。

[0063] 粒子が微細であれば、充填密度が上がる傾向ある。しかし、極端に微細な粒子に粒度分布が偏りすぎるとかえって、充填密度が上がりにくくなり、ポアが生じる可能性がある。上記のように、ある程度の粒度分布の広がりを持たせることにより、ポアが生じる可能性を低減することができる。また、粒子が微細であればあるほど、抗折強度が上がる傾向があるものの、極端に微細になりすぎると、逆に、抗折強度が下がることになり、更には、焼結体の酸素含有量が上昇するというデメリットも生じる。この観点からも、上述し

たように、適切な範囲の粒度に調節することが好ましい。

[0064] （９－４．ホットプレスする工程）

上記アトマイズ粉又は当該アトマイズ粉を粉砕することにより得られる粉末を、ホットプレスの容器に投入し、ホットプレスを行うことで焼結体を得ることができる。ホットプレスの条件として、少なくとも５００℃以上で行い、好ましくは、５５０℃以上で行う。５００℃以上で行うことにより、加工性が向上する（例えば、製造途中での割れの可能性を抑制できる）。また、５００℃以上で行うことにより、相対密度も向上する。温度の上限は特に限定されないが、７００℃以下、典型的には、６００℃以下である。更に好ましくは、５６０～５８０℃である。

[0065] 圧力は、特に限定されないが、２００～４５０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}が好ましく、２５０～３５０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}が更に好ましく、３２５ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以下が最も好ましい。また、保持時間も特に限定されないが、３～２０時間が好ましく、９～１１時間が更に好ましい。保持時間を、当該更に好ましい範囲に設定することで、ポア面積の減少につながる。そして、保持時間を、当該更に好ましい範囲に設定することで、焼結体内の酸素含有量を減少させることができる。

[0066] （９－５．その他の工程）

ホットプレスによって焼結体が得られた後は、適宜他の加工処理を行ってもよい。例えば、更に相対密度を向上させるために熱間等方圧加圧処理を行ってもよい。また、焼結体を、出荷用の製品の形状に仕上げるために、適宜研削及び／又は切断等の機械加工を実施してもよい。そして、焼結体をバッキングプレートに結合させて最終製品に仕上げてもよい。これらその他の工程の条件については、特に限定されず、当分野で公知の条件を適宜採用すればよい。

[0067] なお、上述したように、上記製造方法では粉末を焼結させるという理由から、圧延工程及び鍛造工程を含まなくてもよい。

[0068] 本発明の一実施形態によるスパッタリングターゲットは、加工性に優れ、

製造途中の加工（例えば、研削、切断等）に対しての割れの可能性が少ない。また、相対密度も比較的高いことから、研削油等による濡れも回避できる。また、焼結体として製造されるため、圧延工程及び鍛造工程を実施する必要はなく、これらの圧延工程及び鍛造工程に起因する割れの可能性を排除できる。

[0069] さらに、本発明の一実施形態によるスパッタリングターゲットは、材料の均一性にも優れており、例えば、外観上のムラ（例えば、色ムラ）が少ない。例えば、ＳＥＭ等の手段で組織を観察したときの、観察場所による濃淡差が少ない。

[0070] （１０．応用）

上述したスパッタリングターゲットは、スパッタリングによる薄膜形成の目的で使用することができる。従って、一実施形態において、本開示は、上述したスパッタリングターゲットを使用して、製造されたＡｌ及びＣｕの２元合金を含む膜、或いは、当該２元合金からなる膜、及びその製造方法に関する。好ましくは、一実施形態において、本開示は、上述したスパッタリングターゲットを使用して製造されたＡｌ及びＣｕの２元合金の膜を有する半導体、及び、その製造方法に関する。

[0071] 例えば、当該製造方法は、基板と、スパッタリングターゲットとを、対向するようにチャンバー内に配置する工程、不活性ガス（例えば、Ａｒ）を導入する工程、電圧を印加して薄膜を形成する工程等を含んでもよい。

実施例

[0072] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、ここでの説明は単なる例示を目的とするものであり、それに限定されることを意図するものではない。

[0073] （試験例１）

組成がＡｌ６６．７ａｔ％±０．５ａｔ％、残部がＣｕ及び不可避的不純物である$CuAl_2$金属間化合物を溶解（９００℃）してインゴットを作製した。次に、インゴットに対してアトマイズ処理（ディスクアトマイズ）を実

施した。

[0074] アトマイズ粉を、メッシュサイズ１５０μｍの篩にかけて、当該篩を通過したアトマイズ粉を回収した。回収したアトマイズ粉に対して、粒度を上述の方法で測定した。

[0075] 更に、回収したアトマイズ粉に対して、以下の条件でホットプレスを実施した。

[0076] 温度：５７０℃

面圧：３５０ｋｇｆ／ｃｍ^2

保持時間：５時間

[0077] 得られた焼結体（焼結体の形状は円板状）に対して、機械加工を行い、焼結体の中心部をターゲットとして得た。そして、当該ターゲット以外の残り部分を端材として得た。そして、当該端材に対して、ビッカース硬さ、抗折強度、ポア面積率、及び、酸素含有量を上述の方法で測定した。なお、端材と、機械加工後のターゲットの外周位置との距離は数センチしかない。したがって、端材ではなく、ターゲットを使用して測定する場合には、測定箇所をそれぞれ以下の通りとしてもよい。

ビッカース硬さ：外周位置２か所

抗折強度：外周位置５点

ポア面積率：外周位置１点

酸素含有量：外周位置１点

[0078]（試験例２）

上記試験例１と同じ条件で試験を実施した。ただし、ホットプレスに関する２つの条件を以下の通り変更した。

面圧：３００ｋｇｆ／ｃｍ^2

保持時間：１０時間

[0079]（試験例３）

上記試験例１と同じ条件で試験を実施した。ただし、ホットプレスに関する１つの条件を以下の通り変更した。

面圧：３００ｋｇｆ／ｃｍ^2

[0080] 更に、試験例３においては、回収したアトマイズ粉を、メッシュサイズ９０μｍの更なる篩にかけて、当該篩を通過したアトマイズ粉を回収した。そして、回収したアトマイズ粉に対してホットプレスを実施した。

[0081]（試験例４）

試験例３と同じ条件で試験を実施した。ただし、メッシュサイズ９０μｍの更なる篩にかけた後、回収したアトマイズ粉を、メッシュサイズ６３μｍの更なる篩にかけて、当該篩を通過したアトマイズ粉を回収した。そして、回収したアトマイズ粉に対してホットプレスを実施した。

[0082]（試験例５）

試験例２と同じ条件で試験を実施した。ただし、組成を、Ａｌ５０．０ａｔ％±０．５ａｔ％、残部がＣｕ及び不可避的不純物であるＣｕＡｌ金属間化合物に変更した。

[0083]（試験例６）

試験例５と同じ条件で試験を実施した。ただし、ホットプレスの保持時間を５時間に変更した。

[0084] 結果を表１に示す。また、試験例１及び試験例３におけるＳＥＭ写真を、図３及び図４に示す。

[表1]

	通過したメッシュサイズ（μm）	D10V（μm）	D50V（μm）	D90V（μm）	(D90-D10)/D10	(D90-D10)/D50	ビッカース硬さ（HV）	抗折強度（MPa）	ポア面積率（%）	酸素含有量（重量ppm）
試験例1	150	38.6	67.2	114.0	1.95	1.12	459.2	54.4	1.14	240
試験例2	150	38.6	67.2	114.0	1.95	1.12	471.1	71.4	0.05	180
試験例3	90	22.6	40.8	68.1	2.89	1.14	462.7	82.9	0.82	300
試験例4	63	24.1	39.7	63.3	1.63	0.99	426.7	78.1	1.48	3600
試験例5	150	36.5	58.3	92.6	1.54	0.96	754.0	115.8	1.80	180
試験例6	150	36.5	58.3	92.6	1.54	0.96	743.5	115.5	2.36	3200

[0085] 試験例１と試験例２とを比べることで、ホットプレス時の保持時間を長くすることにより、ポア面積を減少させることができることが示された。また、これに伴い、ビッカース硬さが上昇することも示された。

[0086] 試験例１と試験例３と試験例４を比べることで、アトマイズ粉の粒度分布を適切に調節することにより、ポア面積を減少させることができることが示された。また、これに伴い、ビッカース硬さが上昇することも示された。

[0087] 特に試験例１と試験例４において、ポア面積率が大きいという事実から示されることとして、アトマイズ粉の粒度分布を単純に小さい方向へシフトさせれば、必ずポア面積率が小さくなるとは限らない。すなわち、アトマイズ粉の粒度分布について、適切な調節が必要であることが示された。

[0088] 試験例５と試験例６とを比べることで、ホットプレス時の保持時間を長くすることにより、ポア面積を減少させることができることが示された。また、これに伴い、ビッカース硬さが上昇することも示された。

[0089] また、試験例１と試験例２との比較、及び、試験例５と試験例６との比較において、同様の効果が示されている。このことから、組成に依存することなく、ポア面積減少、ビッカース硬さの上昇などの効果が得られることが示された。

[0090] 以上、発明の具体的な実施形態について説明してきた。上記実施形態は、具体例に過ぎず、本発明は上記実施形態に限定されない。例えば、上述の実施形態の１つに開示された技術的特徴は、他の実施形態に適用することができる。また、特記しない限り、特定の方法については、一部の工程を他の工程の順序と入れ替えることも可能であり、特定の２つの工程の間に更なる工程を追加してもよい。本発明の範囲は、特許請求の範囲によって規定される。

[0091] SDGｓへの貢献の可能性

本開示の一実施形態によれば、スパッタリングを行う際の割れを抑制することができるため、製品歩留まりを向上できる可能性がある。製品歩留まりの向上は、製品の安定供給や、限られた資源である金属原材料のロス削減に

つながる。このため、本開示の一実施形態は、国連が主導する持続可能な開発目標（ＳＤＧｓ）の目標９「強靭（レジリエント）なインフラ構築、包摂的かつ持続可能な産業化の促進及びイノベーションの推進を図る」や目標１２「持続可能な生産消費形態を確保する」に貢献する可能性がある。

請求の範囲

[請求項1] ＣｕおよびＡｌの２元合金を含み、残部が不可避的不純物からなるスパッタリングターゲットであって、

ＣｕとＡｌの含有量（ａｔ％）が、以下の条件を充足し、

０．４８≦Ａｌ／（Ｃｕ＋Ａｌ）≦０．７０

（１）０．４８≦Ａｌ／（Ｃｕ＋Ａｌ）＜０．５５であるときには、

ＳＥＭで観察した時の視野内におけるポアの面積率が２．０％以下であり、

（２）０．５５≦Ａｌ／（Ｃｕ＋Ａｌ）≦０．７０であるときには、

ＳＥＭで観察した時の視野内におけるポアの面積率が１．０％以下である、

スパッタリングターゲット。

[請求項2] 請求項１のスパッタリングターゲットであって、

ＣｕとＡｌの含有量（ａｔ％）が、以下の条件を充足し、

０．４８≦Ａｌ／（Ｃｕ＋Ａｌ）≦０．５２

ＳＥＭで観察した時の視野内におけるポアの面積率が２．０％以下である、

スパッタリングターゲット。

[請求項3] 請求項１のスパッタリングターゲットであって、

ＣｕとＡｌの含有量（ａｔ％）が、以下の条件を充足し、

０．６５≦Ａｌ／（Ｃｕ＋Ａｌ）≦０．６９

ＳＥＭで観察した時の視野内におけるポアの面積率が１．０％以下である、

スパッタリングターゲット。

[請求項4] 抗折強度が７０ＭＰａ以上である請求項１～３いずれか１項に記載のスパッタリングターゲット。

[請求項5] スパッタリングターゲットの酸素含有量が１０００質量ｐｐｍ以下である請求項１～４いずれか１項に記載のスパッタリングターゲット

。

[請求項6] ＣｕおよびＡｌの２元合金を含み、残部が不可避的不純物からなるスパッタリングターゲットであって、

ＣｕとＡｌの含有量（ａｔ％）が、以下の条件を充足し、

０．４８≦Ａｌ／（Ｃｕ＋Ａｌ）≦０．７０

スパッタリングターゲットの酸素含有量が１０００質量ｐｐｍ以下であり、

抗折強度が７０ＭＰａ以上である、

スパッタリングターゲット。

[請求項7] 請求項６のスパッタリングターゲットであって、

ＣｕとＡｌの含有量（ａｔ％）が、以下の条件を充足する、スパッタリングターゲット。

０．６５≦Ａｌ／（Ｃｕ＋Ａｌ） ≦０．６９

[請求項8] 請求項６のスパッタリングターゲットであって、

ＣｕとＡｌの含有量（ａｔ％）が、以下の条件を充足し、

０．４８≦Ａｌ／（Ｃｕ＋Ａｌ） ≦０．５２

抗折強度が１００ＭＰａ以上である、

スパッタリングターゲット。

[請求項9] 請求項１～８いずれか１項に記載のスパッタリングターゲットを製造する方法であって、前記方法は、

・インゴットを提供する工程と、

・前記インゴットから、ディスクアトマイズ法により粉末を製造する工程と、

・前記粉末から、ホットプレスにより焼結体を製造する工程と、

を含み、

以下のうちいずれか１以上の条件を充足する、

・粉末を製造する工程が、粒度分布が以下の条件になるように調整することを含む、

Ｄ５０Ｖ　４０．０～５０．０μｍ

Ｄ９０Ｖ　６５．０～１００．０μｍ

・焼結体を製造する工程が、以下の条件でホットプレスを行うことを含む、

温度：５００～７００℃

圧力：２００～４５０ｋｇｆ／ｃｍ^2

保持時間：９時間以上

方法。

[請求項10] 請求項９のスパッタリングターゲットの製造方法であって、

粉末を製造する工程が、粒度分布が以下の条件になるように調整することを含む、

（（Ｄ９０Ｖ－Ｄ１０Ｖ）／Ｄ１０Ｖ）＞＝１．９０

方法。

[請求項11] 請求項９又は１０のスパッタリングターゲットの製造方法であって、

粉末を製造する工程が、粒度分布が以下の条件になるように調整することを含む、

（（Ｄ９０Ｖ－Ｄ１０Ｖ）／Ｄ５０Ｖ）＞＝１．１２

方法。

[請求項12] 請求項１～８いずれか１項に記載のスパッタリングターゲットを用いて製造された膜。