

明 細 書

発明の名称：

ルテニウムスパッタリングターゲット及びルテニウム合金スパッタリングターゲット

技術分野

[0001] 本発明は、ルテニウムスパッタリングターゲット及びルテニウム合金スパッタリングターゲットに関し、特に半導体メモリーの強誘電体キャパシタの下部電極として使用される酸化ルテニウム膜を形成するために用いられるスパッタリングターゲットに関する。

背景技術

[0002] 近年、ルテニウム又はルテニウム合金は、半導体メモリー用の強誘電体キャパシタ等のエレクトロニクス材料として使用されている。一般にルテニウム薄膜を形成する場合にはスパッタリング法を用いることが多い。スパッタリング法自体は、エレクトロニクス分野においてよく知られた方法であるが、このスパッタリングに適した均一かつ安定した特性を備えたルテニウム又はルテニウム合金からなるターゲットが要求されている。

一般に、市販されている比較的純度の高いルテニウム材料は3 Nレベルの粉末であるが、最近のエレクトロニクス分野で使用される材料はノイズ発生を防止し、特性を向上させる目的から、下記特許文献に開示されるように、さらに高純度化が要求されており、高純度ルテニウムスパッタリングターゲットとしても、純度5 Nレベルが必要とされている。

[0003] 例えば、特許文献1には、アルカリ金属元素各1 p p m未満、アルカリ土類金属元素各1 p p m未満、遷移金属元素各1 p p m未満、放射性元素各1 0 p p b未満、炭素及びガス成分（酸素、水素、窒素、塩素）合計で5 0 0 p p m未満、ガス成分元素を除いたルテニウムの純度が9 9 . 9 9 5 %以上である高純度ルテニウムターゲットが記載されている。

特許文献2には、アルカリ金属元素のいずれの含有量も0 . 1 重量p p m

以下、アルカリ土類金属元素のいずれの含有量も0.1重量ppm以下で、白金族元素以外の遷移金属元素のいずれの含有量も0.1重量ppm以下、放射性同位体元素のいずれの含有量も1重量ppb以下、ガス成分元素の含有量の合計が30重量ppm以下である純度99.995重量%以上の高純度ルテニウムターゲットが記載されている。また、特許文献3には、酸素10wtppm以下、窒素10wtppm以下であり、純度が5Nレベル以上の純度を有する高純度ルテニウムターゲットが記載されている。さらに、特許文献4には、Siを1～9ppm含有し、残部が純度99.998%以上のRuからなる組成のスputタリングターゲットが記載されている。

[0004] しかしながら、スputタリングターゲット用として、ルテニウム材料を高純度化すると、結晶成長を促進して粗大な結晶粒を形成することが知られており（例えば、特許文献5）、このような粗大な結晶粒がスputタリングターゲットに存在すると、スputタリング中に異常放電（アーキング）を助長して、パーティクル発生が増加し、製品の歩留まりを低下させるという問題が生じていた。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開平11-50163号公報
特許文献2：特開2002-105631号公報
特許文献3：特開2002-327265号公報
特許文献4：特開2000-178721号公報
特許文献5：特開2002-133653号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、ルテニウム又はルテニウム合金の結晶成長を抑制し、粗大な結晶粒の発生を低減することにより、スputタリング最中に発生するアーキングを極力抑制して、パーティクル発生を低減できるルテニウムスputタリン

グターゲット又はルテニウム合金スパッタリングターゲットを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記の課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究を行った結果、ルテニウム又はルテニウム合金中に微量のシリコン（S i）を含有することで、結晶粒の粗大化を抑制することができるとの知見を得た。

[0008] 本発明はこの知見に基づき、下記の発明を提供する。

1) S i 含有量が10～100 w t p p m、ガス成分を除く不可避的不純物の総含有量が50 w t p p m以下、残部がR uであることを特徴とするルテニウムスパッタリングターゲット。

2) S i 含有量が10～50 w t p p m、ガス成分を除く不可避的不純物の総含有量が10 w t p p m以下、残部がR uであることを特徴とする上記1) 記載のルテニウムスパッタリングターゲット。

3) 平均結晶粒径が5～100 μ m、最大結晶粒径が500 μ m以下であることを特徴とする上記1) 又は2) 記載のルテニウムスパッタリングターゲット。

4) T a、N b、M o、W、M nの群から選択される1種以上の合金元素を3～35原子%含有し、S i 含有量が10～100 w t p p m、ガス成分を除く不可避的不純物の総含有量が50 w t p p m以下、残部がR uであることを特徴とするルテニウム合金スパッタリングターゲット。

5) S i 含有量が10～50 w t p p m、ガス成分を除く不可避的不純物の総含有量が10 w t p p m以下、残部がR uであることを特徴とする上記4) 記載のルテニウム合金スパッタリングターゲット。

6) 平均結晶粒径が5～100 μ m、最大結晶粒径が500 μ m以下であることを特徴とする上記4) 又は5) 記載のルテニウム合金スパッタリングターゲット。

発明の効果

[0009] 本発明は、ルテニウムスパッタリングターゲット又はルテニウム合金スパッ

タリングターゲット中に微量のシリコンを含有させることで、結晶粒の粗大化を抑制することができるので、粗大粒に起因するアーキングを抑制して、安定的なスパッタリングを可能とし、パーティクルの少ない膜を成膜することができるという優れた効果を有する。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明のルテニウムスパッタリングターゲットは、S i 含有量が10～100 w t p p m、ガス成分を除く、不可避免の不純物の総含有量が50 w t p p m以下、残部がR uであることを特徴とする。このように、純度99.995%以上（S iを除く）の高純度ルテニウムにS iを微量添加することで、焼結中に生じるルテニウムの結晶粒の成長速度を低下させ、結晶粒の粗大化を抑制することを特徴とする。

シリコン含有量は10～100 w t p p mが好ましく、さらに好ましくは10～50 w t p p mとする。10 w t p p m未満では、結晶粒の粗大化を十分に抑制することができず、一方、100 w t p p mを超えると、半導体デバイスの性能を不安定にするため好ましくない。

[0011] また、本発明は、さらに、T a、N b、M o、W、M nの群から選択される1種以上の合金元素を3～35原子%含有し、残部がR uであるルテニウム合金スパッタリングターゲットであることを特徴とする。このように、純度99.995%以上（シリコン及び合金元素を除く）の高純度ルテニウム合金にシリコンを微量添加することにより、焼結中に生じる結晶粒の成長速度を低下させ、結晶粒の粗大化を抑制することができる。

また、ルテニウム合金は、熱的安定性に優れると共に、低抵抗性、バリア性に優れているので、半導体素子の成膜材料として、特にゲート電極材、各種拡散バリア材として有用である。

[0012] また、本発明のルテニウムスパッタリングターゲット又はルテニウム合金スパッタリングターゲットは、その平均結晶粒径が5～100 μ mであって、最大結晶粒径が500 μ m以下であることが好ましい。上記の数値範囲を超えるような粗大な結晶粒が存在すると、スパッタリング時に異常放電（ア

ーキング)を誘起し、発生するパーティクル数が増加するからである。

[0013] 本発明のルテニウムスパッタリングターゲット又はルテニウム合金スパッタリングターゲットは、粉末冶金法により作製することができる。まず、純度 99.995%以上の精製Ru粉末と、純度99.999%以上のSi粉末とを用意する。また、ルテニウム合金スパッタリングターゲットを作製する場合には、合金元素として、純度99.999%以上のTa、Nb、Mo、W、Mn粉末を用意する。

このとき、Ru粉末は平均粒径が10～150 μ mのものをを用いるのが好ましい。また、Si粉末は平均粒径が5～100 μ mのものをを用いるのが好ましく、合金元素であるTa、Nb、Mo、W、Mn粉末は平均粒径が5～100 μ mのものを使用することが好ましい。原料粉末の粒径が小さ過ぎると、粉体の嵩密度が高くなり、モールドに充填する重量に制限が生じるため好ましくなく、一方、粒径が大きすぎると、表面積の低下に伴い焼結性が低下し、結果として焼結体の密度が低くなるため、好ましくない。

[0014] 次に、上記の原料粉末を所望の組成となるように秤量し、混合した後、この混合粉をカーボン製の型に充填した後、温度1200～1600℃、圧力200～500kg/cm²、1～4時間、Arあるいは真空雰囲気の中でホットプレスすることにより、ルテニウム又はルテニウム合金の焼結体を作製することができる。

本発明は、上記の焼結条件に限定されるものではないが、焼結温度や焼結圧力が低過ぎたり、焼結時間が短過ぎたりすると、十分な焼結体の密度が得られず、好ましくない。また、焼結温度や焼結時間が長過ぎると、粗大粒が発生するため、好ましくなく、焼結圧力が高過ぎると、焼結体に割れが発生するため、好ましくない。

このようにして得られた焼結体を機械加工してターゲット形状にすることで、本発明のスパッタリングターゲットを作製することができる。なお、スパッタリングに際して、このようなターゲットは、バックングプレートに接合した形態で用いられる。

[0015] 以上のようにして得られたルテニウムスパッタリングターゲット及びルテニウム合金スパッタリングターゲットは、結晶粒の粗大化を抑制することができるので、スパッタリング時に異常放電（アーキング）を抑制することができる、パーティクルが少ないという効果を得ることができる。

実施例

[0016] 以下、実施例および比較例に基づいて説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この例によって何ら制限されるものではない。すなわち、本発明は特許請求の範囲によってのみ制限されるものであり、本発明に含まれる実施例以外の種々の変形を包含するものである。

[0017] （実施例 1）

平均粒径が $50\ \mu\text{m}$ のルテニウム粉末（純度 99.995%）、平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ のシリコン粉末（純度 99.999%）を用意し、Si 含有量 12 wt ppm からなるようにこれらの原料粉末を混合した。次に、これをカーボン製の型に充填し、ホットプレスした。ホットプレス条件は、Ar 雰囲気、焼結温度 1500°C 、焼結圧力 $200\ \text{kg}/\text{cm}^2$ 、焼結時間 1 時間とした。

[0018] こうして得られた焼結体をホットプレスから取り出し、ターゲット形状に機械加工してスパッタリングターゲットを作製した。次に、このターゲットの表面を研磨して、組織を走査型電子顕微鏡（SEM）にて結晶粒径を測定した。測定箇所はターゲット面内 5 箇所とした。その結果、平均結晶粒径 $93\ \mu\text{m}$ であり、最大結晶粒径は $183\ \mu\text{m}$ であった。粗大結晶粒は観察されなかった。

[0019] 次に、このターゲットをバックングプレートに接合した後、スパッタ装置に取り付け、スパッタリングを行った。スパッタ条件は、投入電力 1 kW、Ar ガス圧 1.7 Pa とし、2 kWh のプレススパッタリングを実施した後、4 インチ径のシリコン基板上に 20 秒間成膜した。そして基板上へ付着した粒子径が $0.25\ \mu\text{m}$ 以上のパーティクル数をパーティクルカウンターで測定した。このときのパーティクル数は 72 個と少なかった。

[0020]

[表1]

	試料	Si (wtppm)	平均結晶粒径/ μm	最大結晶粒径/ μm	パーテイクル数(個)
実施例1	Ru	12	93	183	72
実施例2	Ru	35	48	103	63
実施例3	Ru	62	21	65	58
実施例4	Ru	94	8	18	42
実施例5	Ru-15at%Ta	10	96	203	78
実施例6	Ru-15at%Ta	40	53	123	60
実施例7	Ru-8at%Nb	40	55	118	57
実施例8	Ru-25at%W	90	15	28	37
比較例1	Ru	3	121	520	131
比較例2	Ru	109	9	15	43
比較例3	Ru-15at%Ta	107	8	18	41

[0021] (実施例 2)

Si 含有量を 35 wt ppm とし、それ以外は実施例 1 と同様の条件でスパッタリングターゲットを作製した。このスパッタリングターゲットの表面を観察した結果、平均結晶粒径は $48\ \mu\text{m}$ であり、最大結晶粒径は $103\ \mu\text{m}$ であった。粗大結晶粒は観察されなかった。次に、このスパッタリングターゲットをバックングプレートに接合し、実施例 1 と同様の条件でスパッタリングした結果、基板上へ付着したパーティクル数は 63 個と少なかった。

[0022] (実施例 3)

Si 含有量を 62 wt ppm とし、それ以外は実施例 1 と同様の条件でスパッタリングターゲットを作製した。このスパッタリングターゲットの表面を観察した結果、平均結晶粒径は $21\ \mu\text{m}$ であり、最大結晶粒径は $65\ \mu\text{m}$ であった。粗大結晶粒は観察されなかった。次に、このスパッタリングターゲットをバックングプレートに接合し、実施例 1 と同様の条件でスパッタリングした結果、基板上へ付着したパーティクル数は 58 個と少なかった。

[0023] (実施例 4)

Si 含有量を 94 wt ppm とし、それ以外は実施例 1 と同様の条件でスパッタリングターゲットを作製した。このスパッタリングターゲットの表面を観察した結果、平均結晶粒径は $8\ \mu\text{m}$ であり、最大結晶粒径は $18\ \mu\text{m}$ であった。粗大結晶粒は観察されなかった。次に、このスパッタリングターゲットをバックングプレートに接合し、実施例 1 と同様の条件でスパッタリングした結果、基板上へ付着したパーティクル数は 42 個と少なかった。

[0024] (実施例 5)

平均粒径が $50\ \mu\text{m}$ のルテニウム粉末（純度 99.995%）、平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ のタンタル粉末（純度 99.995%）、平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ のシリコン粉末（純度 99.999%）を用意し、タンタル含有量 15 原子%、Si 含有量 10 wt ppm、残部 Ru となるようにこれらの原料粉末を混合した。次に、これをカーボン製の型に充填し、ホットプレスした。ホットプレス条件は、Ar 雰囲気、焼結温度 1500°C 、焼結圧力 $200\ \text{kg}/\text{cm}^2$

、焼結時間 1 時間とした。

[0025] こうして得られた焼結体をホットプレスから取り出し、ターゲット形状に機械加工してスパッタリングターゲットを作製した。次に、このターゲットの表面を研磨して、組織を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて結晶粒径を測定した。測定箇所はターゲット面内 5 箇所とした。その結果、平均結晶粒径 $96 \mu\text{m}$ であり、最大結晶粒径は $203 \mu\text{m}$ であった。粗大結晶粒は観察されなかった。

[0026] 次に、このターゲットをバックングプレートに接合した後、スパッタ装置に取り付け、スパッタリングを行った。スパッタ条件は、投入電力 1 kW 、 Ar ガス圧 1.7 Pa とし、 2 kWh のプレススパッタリングを実施した後、4 インチ径のシリコン基板上に 20 秒間成膜した。そして基板上へ付着した粒子径が $0.25 \mu\text{m}$ 以上のパーティクル数をパーティクルカウンターで測定した。このときのパーティクル数は 78 個と少なかった。

[0027] (実施例 6)

タンタル (Ta) 含有量 15 原子%、Si 含有量を 40 wt ppm とし、それ以外は実施例 5 と同様の条件でスパッタリングターゲットを作製した。このスパッタリングターゲットの表面を観察した結果、平均結晶粒径は $53 \mu\text{m}$ であり、最大結晶粒径は $123 \mu\text{m}$ であった。粗大結晶粒は観察されなかった。次に、このスパッタリングターゲットをバックングプレートに接合し、実施例 1 と同様の条件でスパッタリングした結果、基板上へ付着したパーティクル数は 60 個と少なかった。

[0028] (実施例 7)

ニオブ (Nb) 含有量 8 原子%、Si 含有量を 40 wt ppm とし、それ以外は実施例 5 と同様の条件でスパッタリングターゲットを作製した。このスパッタリングターゲットの表面を観察した結果、平均結晶粒径は $55 \mu\text{m}$ であり、最大結晶粒径は $118 \mu\text{m}$ であった。粗大結晶粒は観察されなかった。次に、このスパッタリングターゲットをバックングプレートに接合し、実施例 1 と同様の条件でスパッタリングした結果、基板上へ付着したパーテ

ィクル数は57個と少なかった。

[0029] (実施例8)

タングステン (W) 含有量25原子%、Si含有量を90wtppmとし、それ以外は実施例5と同様の条件でスパッタリングターゲットを作製した。このスパッタリングターゲットの表面を観察した結果、平均結晶粒径は15 μ mであり、最大結晶粒径は28 μ mであった。粗大結晶粒は観察されなかった。次に、このスパッタリングターゲットをバックングプレートに接合し、実施例1と同様の条件でスパッタリングした結果、基板上へ付着したパーティクル数は37個と少なかった。

[0030] (比較例1)

Si含有量を3wtppmとし、それ以外は実施例1と同様の条件でスパッタリングターゲットを作製した。このスパッタリングターゲットの表面を観察した結果、平均結晶粒径は121 μ mであり、最大結晶粒径は520 μ mであった。結晶粒が粗大化していた。次に、このスパッタリングターゲットをバックングプレートに接合し、実施例1と同様の条件でスパッタリングした結果、基板上へ付着したパーティクル数は131個と増加していた。

[0031] (比較例2)

Si含有量を109wtppmとし、それ以外は実施例1と同様の条件でスパッタリングターゲットを作製した。このスパッタリングターゲットの表面を観察した結果、平均結晶粒径は9 μ mであり、最大結晶粒径は15 μ mであった。粗大な結晶粒は観察されなかった。次に、このスパッタリングターゲットをバックングプレートに接合し、実施例1と同様の条件でスパッタリングした結果、基板上へ付着したパーティクル数は43個と少なかった。一方、形成した薄膜の体積抵抗率を測定したところ、そのバラツキが大きくなっていた。

[0032] (比較例3)

タンタル (Ta) 含有量15原子%、Si含有量を107wtppmとし、それ以外は実施例5と同様の条件でスパッタリングターゲットを作製した。

このスパッタリングターゲットの表面を観察した結果、平均結晶粒径は $8\mu\text{m}$ であり、最大結晶粒径は $18\mu\text{m}$ であった。粗大な結晶粒は観察されなかった。次に、このスパッタリングターゲットをバックングプレートに接合し、実施例1と同様の条件でスパッタリングした結果、基板上へ付着したパーティクル数は41個と少なかった。一方、形成した薄膜の体積抵抗率を測定したところ、そのバラツキが大きくなっていた。

[0033] 以上のように、Siを微量含有するルテニウムスパッタリングターゲットは、結晶粒の粗大化を抑制し、パーティクルの発生を低減することが分かる。一方、Si含有量を増加させると結晶粒の粗大化に効果があるものの、半導体デバイスの動作性能に影響を及ぼすことが考えられる。

産業上の利用可能性

[0034] 本発明のルテニウムスパッタリングターゲット又はルテニウム合金スパッタリングターゲットは、結晶粒の粗大化を抑制することができ、粗大粒に起因するアーキングを抑制して、安定的なスパッタリングを可能とし、パーティクルの少ない膜を成膜することができる極めて優れた効果を有する。本発明のスパッタリングターゲットは、特に半導体メモリーの強誘電体キャパシタの下部電極として使用される酸化ルテニウム膜を形成用として有用である。

請求の範囲

- [請求項1] S i 含有量が10～100 w t p p m、ガス成分を除く不可避免の不純物の総含有量が50 w t p p m以下、残部がR uであることを特徴とするルテニウムスパッタリングターゲット。
- [請求項2] S i 含有量が10～50 w t p p m、ガス成分を除く不可避免の不純物の総含有量が10 w t p p m以下、残部がR uであることを特徴とする請求項1記載のルテニウムスパッタリングターゲット。
- [請求項3] 平均結晶粒径が5～100 μ m、最大結晶粒径が500 μ m以下であることを特徴とする請求項1又は2記載のルテニウムスパッタリングターゲット。
- [請求項4] T a、N b、M o、W、M nの群から選択される1種以上の合金元素を3～35原子%含有し、S i 含有量が10～100 w t p p m、ガス成分を除く不可避免の不純物の総含有量が50 w t p p m以下、残部がR uであることを特徴とするルテニウム合金スパッタリングターゲット。
- [請求項5] S i 含有量が10～50 w t p p m、ガス成分を除く不可避免の不純物の総含有量が10 w t p p m以下、残部がR uであることを特徴とする請求項4記載のルテニウム合金スパッタリングターゲット。
- [請求項6] 平均結晶粒径が5～100 μ m、最大結晶粒径が500 μ m以下であることを特徴とする請求項4又は5記載のルテニウム合金スパッタリングターゲット。