

明 細 書

発明の名称：

タングステン焼結体スパッタリングターゲット及び該ターゲットを用いて成膜したタングステン膜

技術分野

[0001] 本発明は、ＩＣ、ＬＳＩ等のゲート電極あるいは配線材料等を、スパッタリング法によって形成する際に用いられるタングステン焼結体ターゲット及び該ターゲットを用いて成膜したタングステン膜に関する。

背景技術

[0002] 近年、超ＬＳＩの高集積化に伴い電気抵抗値のより低い材料を電極材や配線材料として使用する検討が行われているが、このような中で抵抗値が低く、熱及び化学的に安定である高純度タングステンが電極材や配線材料として使用されている。

この超ＬＳＩ用の電極材や配線材料は、一般にスパッタリング法とＣＶＤ法で製造されているが、スパッタリング法は装置の構造及び操作が比較的単純で、容易に成膜でき、また低コストであることからＣＶＤ法よりも広く使用されている。

[0003] タングステンターゲットについては、高純度、高密度が要求されるが、近年、超ＬＳＩ用の電極材や配線材を、タングステンターゲットを用いてスパッタリングにより成膜した膜については、さらに電気抵抗値が低い材料が求められている。

[0004] 後述するように、タングステン焼結体ターゲットは、純度を向上させ、高密度化することが可能であり、それを達成するための開示があるが、電気抵抗値を下げるという場合に、何が必要とされるかという条件については、明らかではなく、そのための研究や開発が十分に行われていない。

この結果、スパッタリングで形成されるタングステン薄膜は、理論比抵抗の２倍程度と高く、本来の高導電性が十分に発揮されていないという問題があ

る。

- [0005] タングステン焼結体スパッタリングターゲットに関する先行技術文献を見ると、下記文献1には、純度99.999%以上の高純度タングステン粉末を、モリブデン製ボールミル中で粉砕することによりモリブデン含有量が5～100ppmであり、平均粒径が1～5 μ mとなるように調整し、得られたタングステン粉末の成形体を真空中または不活性ガス雰囲気中で加圧焼結することを特徴とするタングステンスパッタリングターゲットの製造方法とこれにより得られたスパッタリングターゲットが記載されている。この場合、モリブデン製のボールを使用しているために、必然的にモリブデンが混入することになり、不純物としてのモリブデンの影響は無視できない。
- [0006] 下記文献2には、ターゲットの相対密度が99%以上であり、かつビッカース硬度が330HV以上であり、かつターゲット全体のビッカース硬度のばらつきが30%以下であることを特徴とするタングステンスパッタリングターゲット。及び前記ターゲットに含有される不純物としてのFe, Ni, Cr, Cu, Al, Na, K, UおよびThの合計含有量が0.01質量%未満であることを特徴とするタングステンスパッタリングターゲットが記載されている。この場合、ターゲットの硬度に関心があり、ターゲットの比抵抗の問題及びモリブデンの含有の影響については一切触れられていない。
- [0007] 下記文献3には、融点が900℃以上の高融点物質の粉末と融点が700℃以下の低融点金属の粉末との混合物を、低融点金属の融点未満の温度で加熱および加圧し成形することを特徴とするスパッタリング用ターゲットの製造方法が記載され、高融点物質の粉末の例として、Wの例が挙げられている。しかし、この場合も、ターゲットの比抵抗の問題及びモリブデンの含有の影響については一切触れられていない。
- [0008] 下記文献4には、相対密度99.5%以上（ポアの体積率が0.5%以下）で、組織は均一で等方性を有するタングステン系焼結体を得ることを課題とし、タングステン系粉末に、圧力は350MPa以上にてCIP処理を行い、水素ガス雰囲気中にて焼結温度1600℃以上、保持時間5時間以上の

条件で焼結を行い、アルゴンガス中150MPa以上、1900℃以上の条件でHIP処理を行うことによりタングステン系焼結体を得ることが記載されている。また、その用途として、放電灯用電極、スパッタリングターゲット、るつぼ、放射線遮蔽部材、放電加工用電極、半導体素子搭載基板、構造用部材が挙げられている。しかし、この場合も、ターゲットの比抵抗の問題及びモリブデンの含有の影響については一切触れられていない。

[0009] 下記文献5には、粉体比表面積が $0.4\text{ m}^2/\text{g}$ （BET法）以上のタングステン粉末を用い、真空あるいは還元雰囲気中、加圧開始温度1200℃以下でホットプレス焼結を行った後、さらに熱間等方加圧焼結（HIP）することを特徴とするスパッタリング用タングステン焼結体ターゲットの製造方法。使用するタングステン粉末の焼結特性及び製造条件を改善することによって、従来の加圧焼結法だけでは達成できなかった高密度かつ微細結晶組織を有し、抗折力を飛躍的に高めたスパッタリング用タングステンターゲットを作成し、これによってスパッタリングによる成膜上のパーティクル欠陥の発生を抑え、同タングステンターゲットを低コストかつ安定して製造できる方法を得ることが記載されている。抗折力を高めたスパッタリング用タングステンターゲットとしては有用であるが、この場合も、ターゲットの比抵抗の問題及びモリブデンの含有の影響については一切触れられていない。

[0010] 下記文献6には、タングステン粉末を真空下で高周波電流を通電してタングステン粉末表面間でプラズマを発生させるプラズマ処理した後に真空中で加圧焼結することを特徴とする酸素含有量0.1～10ppm、相対密度99%以上、且つ結晶粒径が $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるスパッタリング用タングステンターゲットの製造方法とこれにより得られたタングステンスパッタリングターゲットが記載されている。この技術は、高密度化、低酸素化という意味では有用であるが、この場合も、ターゲットの比抵抗の問題及びモリブデンの含有の影響については一切触れられていない。

[0011] 下記文献7には、従来のカーボン製ダイスを使用してタングステン焼結体スパッタリングターゲットを作製しているために、焼結体ターゲットの内部に

多くの炭素が不純物として含有することになり、炭素量が多くなるにつれ、スパッタリング成膜後のタングステン膜の比抵抗が増加する傾向にあったが、この問題を克服するために、Cとの接触する面積をできるだけ小さくする方法を採用し、炭素量を5 ppm以下にすることで、成膜後のタングステン膜の比抵抗が $12.3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下とすることが提案された。しかし、この比抵抗値の低減化を図る条件としては不十分であり、十分な効果があるとは言えなかった。

[0012] 下記文献8には、金属モリブデン、金属ハフニウム、金属ジルコニウム、金属レニウム、金属ルテニウム、金属白金、金属タンタル、金属タングステン及び金属イリジウムからなる群から選ばれる一つ以上の材料からなる金属組成物を含むコンポーネントであって、前記金属組成物は複数の粒子を含み、大多数の前記粒子は実質的に等軸であり、前記粒子は、前記組成物が金属モリブデンを含む場合約30ミクロン以下、前記組成物が金属ルテニウムを含む場合約150ミクロン以下、前記組成物が金属タングステンを含む場合約15ミクロン以下、及び前記組成物が金属ハフニウム、金属レニウム、金属タンタル、金属ジルコニウム、金属白金、又は金属イリジウムを含む場合約50ミクロン以下、の平均粒度を有する、前記コンポーネントが開示されている。そして、この代表的なコンポーネントは、スパッタリングターゲットであるという記載がある。

この技術は、スパッタリングによって形成される薄膜の均一性を向上させることを狙いとしており、そのために組成物の粒子を微細化する手段を採っている。しかしながら、特にタングステンターゲットの場合において、薄膜の電気抵抗値の低減化に、どのような因子が作用するのか、そしてそのための解決手段に関する開示は一切ない。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特開2001-295036号公報

特許文献2：特開2003-171760号公報

特許文献3：WO 1 9 9 6 / 0 3 6 7 4 6 号公報

特許文献4：WO 2 0 0 5 / 0 7 3 4 1 8 号公報

特許文献5：特開 2 0 0 7 - 3 1 4 8 8 3 号公報

特許文献6：特許第 3 0 8 6 4 4 7 号公報

特許文献7：特開平 7 - 7 6 7 7 1 号公報

特許文献8：特表 2 0 0 8 - 5 3 3 2 9 9 号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0014] 以上の点に鑑み、タングステン焼結体ターゲットを使用して成膜した場合のタングステン膜において、安定した電気抵抗値の低減化が可能である、タングステン焼結体ターゲットを提供することを課題とするものである。

課題を解決するための手段

- [0015] 上記の課題を解決するために、本発明者らは、次の発明を提供するものである。

1) 二次イオン質量分析装置 (D-SIMS) で検出されるモリブデン強度がタングステン強度の 1 万分の 1 以下であることを特徴とするタングステン焼結体スパッタリングターゲット。

2) 二次イオン質量分析装置 (D-SIMS) で検出されるモリブデン強度がタングステン強度の 10 万分の 1 以下であることを特徴とするタングステン焼結体スパッタリングターゲット。

3) 二次イオン質量分析装置 (D-SIMS) で検出されるモリブデン強度がタングステン強度の 100 万分の 1 以下であることを特徴とするタングステン焼結体スパッタリングターゲット。

- [0016] 4) スパッタ膜を 850℃で60分間加熱処理（熱処理）した後の膜抵抗が、熱処理していないスパッタ膜（スパッタリングしたままの膜）と比較して 95%以下であることを特徴とする上記 1)～3) のいずれか一項に記載のタングステン焼結体スパッタリングターゲット。

タングステン焼結体スパッタリングターゲットにおいて、前記スパッタ膜を

850℃で60分間加熱処理（熱処理）した後の膜抵抗が、熱処理していないスパッタ膜（スパッタリングしたままの膜）と比較して、より好ましくは92%以下であること、さらに好ましくは90%以下である。

[0017] 5) スパッタリングに使用されるタングステンターゲット中のモリブデン含有量が3ppm以下であることを特徴とする、上記1)～4)のいずれか一項に記載のタングステン焼結体スパッタリングターゲット。

前記スパッタリングに使用されるタングステンターゲット中のモリブデン含有量は、より好ましくは1ppm以下であること、さらに好ましくは0.1ppm以下である。

[0018] 6) 焼結時に使用するW粉末の粒度分布測定で、10μm以下のタングステン粒子の粒径の割合が30%以上70%未満であるW粉末を用いて焼結したことを特徴とする上記1)～9)のいずれか一項に記載のタングステン焼結体スパッタリングターゲット。

7) 上記1)～6)のいずれか一項に記載のタングステン焼結体スパッタリングターゲットを用いて成膜したタングステン薄膜。

発明の効果

[0019] タングステン焼結体スパッタリングターゲットであって、主として二次イオン質量分析装置（D-SIMS）で検出されるモリブデン強度がタングステン強度の1万分の1以下であるタングステン焼結体スパッタリングターゲットを提供するものであり、このタングステン焼結体スパッタリングターゲットをスパッタリング成膜することにより、タングステン膜において、安定した電気抵抗値の低減化が可能であるという優れた効果を有する。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]実施例1のW原料粉末の粒度分布のデータ（サンプルA）を示す図である。

[図2]比較例1のW原料粉末の粒度分布のデータ（サンプルC）を示す図である。

発明を実施するための形態

[0021] 本願発明のタングステン焼結体スパッタリングターゲットは、二次イオン質量分析装置（D-SIMS）で検出されるモリブデン強度がタングステン強度の1万分の1以下に、好ましくは二次イオン質量分析装置（D-SIMS）で検出されるモリブデン強度がタングステン強度の10万分の1以下に、さらに好ましくは二次イオン質量分析装置（D-SIMS）で検出されるモリブデン強度がタングステン強度の100万分の1以下とするものである。これが本願発明の基本の発明とするものである。なお、薄膜中のモリブデン強度とタングステン強度も、ターゲットと同様な値をとる。

[0022] タングステン薄膜は理論比抵抗よりも2倍程度高く、本来の高導電性が十分に発揮されないという問題がある。このため、熱処理により薄膜中の転位除去等により抵抗を低減して使用されることがある。

前記特許文献1（特開2001-295036）によると、ターゲットとしてはモリブデン濃度が100ppm程度まで許容されることが示されているが、このようにターゲット、延いては薄膜中のモリブデンが多量に存在する場合には、膜の比抵抗が熱処理により低減する効果を阻害することが分かった。

[0023] このため、本発明者らは、この原因を究明すると共に、その解決手段として、タングステン焼結体スパッタリングターゲットにおいて、二次イオン質量分析装置（D-SIMS）で検出される薄膜中のモリブデン強度がタングステン強度の1万分の1以下となったときに、効率的に膜抵抗を低減させることができることが分かった。本願発明は、これを実現する要件を見出したものである。

[0024] また、本願発明は、スパッタ膜を850℃で60分間加熱処理（熱処理）した後の膜抵抗が、熱処理していないスパッタ膜（スパッタリングしたままの膜）と比較して95%以下であること、好ましくは92%以下であること、より好ましくは90%以下である上記タングステン焼結体スパッタリングターゲットを提供する。これは、本願発明のタングステン焼結体スパッタリングターゲットが保有する特性と特徴を、さらに示すものである。

[0025] また、850℃で60分間の加熱処理（熱処理）は、タンゲスチン焼結体スパッタリングターゲットにおいて、必要に応じて行われる通常の加熱処理の条件を示すものであり、他の温度と時間の条件で加熱処理を行う場合もあるが、上記の温度と時間において本願発明のターゲットの特性が得られる指標を示すものである。したがって、この加熱処理（熱処理）での膜抵抗の範囲にあれば、本願発明に含まれるものである。

[0026] また、本願発明は、スパッタリングに使用されるタンゲスチンターゲット中のモリブデン含有量が3ppm以下、好ましくはモリブデン含有量が1ppm以下、さらに好ましくはモリブデン含有量が0.1ppm以下であるタンゲスチン焼結体スパッタリングターゲットを提供する。これは、本願発明のタンゲスチン焼結体スパッタリングターゲットが保有する特性と特徴を、さらに示すものである。

[0027] また、本願発明は、焼結時に使用するW粉末の粒度分布測定で、10μm以下のタンゲスチン粒子の粒度の割合が30%以上70%未満であること、さ
らには粒度分布測定で、10μm以下のタンゲスチン粒子の粒度の割合が50%以上70%未満であるW粉末を用いて焼結したタンゲスチンスパッタリングターゲットを提供する。

これは、上記本願発明のタンゲスチン焼結体スパッタリングターゲットを美現する上で、有効な条件を示すものである。これによって上記の本願発明のタンゲスチン焼結体スパッタリングターゲットの保有する特性と特徴を、さらに示すことができる。

[0028] 粒度分布測定で測定する場合、1次粒子あるいは2次粒子の測定が可能である。使用するW粉末は1次粒子又は2次粒子のいずれでも良い。上限である70%は、細かすぎるとHPの充填時に、かさ密度が低くなり過ぎるため、生産性が悪くなる（充填枚数が稼げない）ためである。焼結時に使用するW粉末の粒度分布の値を変化させた場合の特性値については、後述する実施例

及び比較例において、詳しく説明する。

[0029] さらに本願発明は、上記のタングステン焼結体スパッタリングターゲットを用いて成膜したタングステン薄膜を包含するものである。モリブデン含有量を低減化したタングステン焼結体スパッタリングターゲットを用いてスパッタリングしたタングステンスパッタリング膜は、上記モリブデンの低減化が反映され、安定したタングステン膜の電気抵抗の低減化を可能とするものである。

なお、Mo分布を見るためには、SIMSを用いるのが良い。SIMSは薄い膜でも微小領域で測定ができるので、好適な測定手段と言える。

[0030] 焼結の際には、1500°Cを超える温度でホットプレス（HP）することが有効である。また、ホットプレスした後、1600°Cを超える温度でHIP処理を行い、さらに密度を向上させることができる。

また、ターゲットの相対密度が99%以上であるタングステン焼結体スパッタリングターゲット、さらにターゲットの相対密度が99.5%以上であるタングステン焼結体スパッタリングターゲットを提供できる。密度の向上は、ターゲットの強度を増加させるので、より好ましい。

[0031] 密度の向上は、空孔を減少させ結晶粒を微細化し、ターゲットのスパッタ面を均一かつ平滑にすることができるので、スパッタリング時のパーティクルやノジュールを低減させ、さらにターゲットライフも長くすることができるという効果を有し、品質のばらつきが少なく量産性を向上させることができる効果を有する。

このようにタングステントargetにより成膜したタングステン膜の比抵抗を低減できると同時に、ターゲットの組織が、ターゲットの径方向及び厚み方向に、均一化され、ターゲットの強度も十分であり、操作または使用中に割れるというような問題もない。したがって、ターゲット製造の歩留まりを向上させることができる。

実施例

[0032] 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。

[0033] (実施例1)

Na_2WO_4 中のMo濃度(1wt%)の原料について、硫化処理を1回行い、得られたタングステン酸アンモニウムを「か焼」して、酸化タングステンとし、これを水素還元して高純度タングステン粉末中のモリブデン濃度を3wtppmとした。Mo量は湿式法で測定した。水素還元は、以下の1)、2)の手法で行い、タングステン原料粉末とした。

1) 水素流量10L/minで水素還元し、タングステン粉末の粒径(二次粒子サイズ)10 μm 以下が20%となる原料。具体的な例としては、還元炉の大きさが2Lの場合には、1分間に5回、還元炉内の水素を入れ替える流量で製造される原料を用いる。

2) 水素流量30L/minで水素還元し、タングステン粉末の粒径(二次粒子サイズ)10 μm 以下が80%となる原料。具体的な例としては、還元炉の大きさが2Lの場合には、1分間に15回、還元炉内の水素を入れ替える流量で製造される原料を用いる。

なお、上記の硫化処理は、以下の方法で行った。

出発原料はタングステン酸ナトリウム水溶液とした。この水溶液に、水酸化Naおよび硫酸を加えて、Moの硫化物を沈殿分離した。そして、水酸化ナトリウム、カルシウム塩を加えてタングステン酸カルシウムを回収し、さらに、このタングステン酸カルシウムに塩酸を加えて分解し、タングステン酸(WO_3)を得た。そして、これにアンモニアを加えてタングステン酸アンモニウム水溶液とした。

前記か焼は、600~900 $^{\circ}\text{C}$ ×30分~3時間の範囲で適宜選択できる。

上記硫化処理は、一例を示すもので、この処理に限られるものではなく、タングステン酸アンモニウム水溶液が得られるものであれば、他の手段を採用

しても問題とならない。

[0034] カーボンダイスの中に、純度 99.999%、粒径（2次粒子サイズ） $10\mu\text{m}$ 以下が20%となるタングステン粉末を48%、及び粒径（2次粒子サイズ） $10\mu\text{m}$ 以下が80%となるタングステン粉末を52%充填した。

次に、上パンチと下パンチで密閉した後、ダイスに $210\text{kgf}/\text{cm}^2$ の圧力を付加し、外部加熱により 1200°C で加熱後6時間保持し、ホットプレスした。最高温度は $1600^\circ\text{C}\times 2$ 時間である。ホットプレスの形状は、 ϕ （直径） $456\text{mm}\times 10\text{mm}$ t（厚）である。

[0035] このHP後、 1750°C で5時間、HIP処理を実施した。得られたタングステン焼結体の相対密度は99.0%であり、Mo/W強度比は1:34,000、ターゲット中のMo濃度：3ppm、焼結原料であるW粉末の粒度分布（ $10\mu\text{m}$ 以下の割合）：51%、 850°C で60分間の熱処理後の比抵抗：94%であった。この結果を、表1に示す。これらの結果は、いずれも本願発明の条件を満たしていた。

なお、実施例1のW原料粉末の粒度分布のデータ（サンプルA）を図1に示す。

[0036] [表1]

	Mo/W 強度比	ターゲット中の Mo 濃度	粒度分布 ($10\mu\text{m}$ 以下 の割合%)	850°C 60 分熱処理後 比抵抗
実施例 1	1:34,000	3ppm	51	94%
実施例 2	1:210,000	0.9ppm	45	91%
実施例 3	1:1,700,000	0.07ppm	38	89%
比較例 1	1:8,000	15ppm	27	97%
比較例 2	1:1,100	75ppm	22	97%

[0037] （実施例 2）

Na_2WO_4 中のMo濃度（1wt%）の原料について、硫化処理を2回行い、得られたタングステン酸アンモニウムを「か焼」して酸化タングステンとし、これを水素還元して高純度タングステン粉末中のモリブデン濃度を0.

9 w t p p mとした。Mo量は湿式法で測定した。水素還元は、以下の1)、2)の手法で行い、タングステン原料粉末とした。

1) 水素流量10 L/minで水素還元し、タングステン粉末の粒径(二次粒子サイズ)10 μ m以下が20%となる原料。具体的な例としては、還元炉の大きさが2 Lの場合には、1分間に5回、還元炉内の水素を入れ替える流量で製造される原料を用いる。

2) 水素流量30 L/minで水素還元し、タングステン粉末の粒径(二次粒子サイズ)10 μ m以下が80%となる原料。具体的な例としては、還元炉の大きさが2 Lの場合には、1分間に15回、還元炉内の水素を入れ替える流量で製造される原料を用いる。

[0038] カーボンダイスの中に、純度99.999%、粒径(2次粒子サイズ)10 μ m以下が20%となるタングステン粉末を58%、及び粒径(2次粒子サイズ)10 μ m以下が80%となるタングステン粉末を42%充填した。

次に、上パンチと下パンチで密閉した後、ダイスに210 kgf/cm²の圧力を付加し、外部加熱により1200°Cで加熱後4時間保持し、ホットプレスした。最高温度は1570°C×2時間である。ホットプレスの形状は、 ϕ (直径)456 mm×10 mm t(厚)である。

[0039] このHP後、1850°Cで5時間、HIP処理を実施した。得られたタングステン焼結体の相対密度は99.0%であり、平均粒径は32.1 μ m、Mo/W強度比は1:210,000、ターゲット中のMo濃度:0.9 ppm、焼結原料であるW粉末の粒度分布(10 μ m以下の割合):45%、850°Cで60分間の熱処理後の比抵抗:91%であった。この結果を、表1に示す。これらの結果は、いずれも本願発明の条件を満たしていた。

[0040] (実施例3)

Na₂WO₄中のMo濃度(0.1 wt%)の原料について、硫化処理を2回行い、得られたタングステン酸アンモニウムを「か焼」して酸化タングステンとし、これを水素還元して高純度タングステン粉末中のモリブデン濃度を0.07 w t p p mとした。Mo量は湿式法で測定した。水素還元は、以下

の1)、2)の手法で行い、タングステン原料粉末とした。

1) 水素流量 10 L/min で水素還元し、タングステン粉末の粒径(二次粒子サイズ) $10 \mu\text{m}$ 以下が20%となる原料。具体的な例としては、還元炉の大きさが2 Lの場合には、1分間に5回、還元炉内の水素を入れ替える流量で製造される原料を用いる。

2) 水素流量 30 L/min で水素還元し、タングステン粉末の粒径(二次粒子サイズ) $10 \mu\text{m}$ 以下が80%となる原料。具体的な例としては、還元炉の大きさが2 Lの場合には、1分間に15回、還元炉内の水素を入れ替える流量で製造される原料を用いる。

[0041] カーボンダイスの中に、純度99.999%、粒径(2次粒子サイズ) $10 \mu\text{m}$ 以下が20%となるタングステン粉末を70%、及び粒径(2次粒子サイズ) $10 \mu\text{m}$ 以下が80%となるタングステン粉末を30%充填した。

次に、上パンチと下パンチで密閉した後、ダイスに 210 kgf/cm^2 の圧力を付加し、外部加熱により 1200°C で加熱後4時間保持し、ホットプレスした。最高温度は $1570^\circ\text{C} \times 2$ 時間である。ホットプレスの形状は、 ϕ (直径) $456 \text{ mm} \times 10 \text{ mm t}$ (厚) である。

[0042] このHP後、 1570°C で5時間、HIP処理を実施した。得られたタングステン焼結体の相対密度は99.0%であり、平均粒径は $39.7 \mu\text{m}$ 、Mo/W強度比は1:1、700,000、ターゲット中のMo濃度: 0.07 ppm 、焼結原料であるW粉末の粒度分布($10 \mu\text{m}$ 以下の割合): 38%、 850°C で60分間の熱処理後の比抵抗: 89%であった。この結果を、表1に示す。これらの結果は、いずれも本願発明の条件を満たしていた。

[0043] (比較例1)

Na_2WO_4 中のMo濃度(10 wt%)の原料について、硫化処理を1回行い、得られたタングステン酸アンモニウムを「か焼」して酸化タングステンとし、これを水素還元して高純度タングステン粉末中のモリブデン濃度を 15 wt ppm とした。

M₀量は湿式法で測定した。水素還元は、以下の1)、2)の手法で行い、タングステン原料粉末とした。

1) 水素流量 10 L / m i n で水素還元し、タングステン粉末の粒径 (二次粒子サイズ) 10 μ m 以下が 20 % となる原料。具体的な例としては、還元炉の大きさが 2 L の場合には、1 分間に 5 回、還元炉内の水素を入れ替える流量で製造される原料を用いる。

2) 水素流量 30 L / m i n で水素還元し、タングステン粉末の粒径 (二次粒子サイズ) 10 μ m 以下が 80 % となる原料。具体的な例としては、還元炉の大きさが 2 L の場合には、1 分間に 15 回、還元炉内の水素を入れ替える流量で製造される原料を用いる。

[0044] カーボンダイオキスの中に、純度 99.99 %、粒径 (二次粒子サイズ) 10 μ m 以下が 20 % となるタングステン粉末を 8 %、及び粒径 (二次粒子サイズ) 10 μ m 以下が 80 % となるタングステン粉末を 12 % 充填し、これを前記カーボンシートで包んだ。

次に、上パンチと下パンチで密閉した後、ダイスに 210 kg f / c m² の圧力を付加し、外部加熱により 1200 °C で加熱後 2 時間保持し、ホットプレスした。最高温度は 1800 °C × 2 時間である。ホットプレスの形状は、 ϕ (直径) 456 mm × 10 mm t (厚) である。

[0045] この H P 後、1850 °C で 5 時間、H I P 処理を実施した。得られたタングステン焼結体の相対密度は 99.2 % であり、平均粒径は 22.5 μ m、M₀ / W 強度比は 1 : 8,000、ターゲット中の M₀ 濃度 : 15 ppm、焼結原料である W 粉末の粒度分布 (10 μ m 以下の割合) : 27 %、850 °C で 60 分間の熱処理後の比抵抗 : 97 % であった。この結果を、表 1 に示す。比較例 1 の W 原料粉末の粒度分布のデータ (サンプル C) を図 1 に示す。

これらの結果、M₀ / W 強度比、ターゲット中の M₀ 濃度、W 粉末の粒度分布 (10 μ m 以下の割合)、850 °C で 60 分間の熱処理後の比抵抗は、いずれも本願発明の条件を満たしていなかった。

[0046] (比較例 2)

Na_2WO_4 中のMo濃度(1wt%)の原料について、硫化処理を1回行い、得られたタングステン酸アンモニウムを「か焼」して酸化タングステンとし、これを水素還元して高純度タングステン粉末中のモリブデン濃度を3wtppmとした。

Mo量は湿式法で測定した。水素還元は、以下の1)の手法で行ってタングステンの粉末とし、さらにMoを添加し、Moを所定の濃度(75wtppm)としタングステン原料粉末とした。

1) 水素流量10L/minで水素還元し、タングステン粉末の粒径(二次粒子サイズ)10 μm 以下が20%となる原料。具体的な例としては、還元炉の大きさが2Lの場合には、1分間に5回、還元炉内の水素を入れ替える流量で製造される原料を用いる。

[0047] カーボンダイスの中に、純度99.999%、粒径(2次粒子サイズ)10 μm 以下が20%となるタングステン粉末100%を充填した。

次に、上パンチと下パンチで密閉した後、ダイスに210kgf/cm²の圧力を付加し、外部加熱により1200°Cで加熱後2時間保持し、ホットプレスした。最高温度は1400°C×2時間である。ホットプレスの形状は、 ϕ (直径)456mm×10mm t(厚)である。

[0048] このHP後、1570°Cで5時間、HIP処理を実施した。得られたタングステン焼結体の相対密度は99.0%であり、平均粒径は69.7 μm 、Mo/W強度比は1:1, 100、ターゲット中のMo濃度:75ppm、焼結原料であるW粉末の粒度分布(10 μm 以下の割合):22%、850°Cで60分間の熱処理後の比抵抗:97%であった。この結果を、表1に示す。これらの結果、Mo/W強度比、ターゲット中のMo濃度、W粉末の粒度分布(10 μm 以下の割合)、850°Cで60分間の熱処理後の比抵抗は、いずれも本願発明の条件を満たしていなかった。

[0049] 実施例1及び比較例1で作製したタングステン焼結体ターゲットを用いて、シリコン基板上にスパッタリングによりタングステン膜を形成し、膜の比

抵抗を測定した。FIB装置で、膜厚が約1000 Åとなるように成膜した膜の膜厚を測定しデポレートを計算した。又、別途シート抵抗を測定した。これらの値より膜の比抵抗を求めた。この結果、実施例1の比抵抗は11.47 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ となり、比較例1の11.83 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ と比べて、3%低減したことを確認した。なお、タングステン膜の比抵抗を下げることは非常に難しいのであるが、その意味で3%の低下は、大きな効果があると言える。

産業上の利用可能性

[0050] タングステン焼結体スパッタリングターゲットであって、二次イオン質量分析装置(D-SIMS)で検出されるモリブデン強度がタングステン強度の1万分の1以下であるタングステンスパッタリングターゲットを使用して成膜することにより、タングステン膜において、安定した電気抵抗値の低減化が可能であるという優れた効果を有する。したがって、本願発明のタングステン焼結体スパッタリングターゲットは、超LSI用の電極材や配線材等の用途に有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 二次イオン質量分析装置（D-SIMS）で検出されるモリブデン強度がタングステン強度の1万分の1以下であることを特徴とするタングステン焼結体スパッタリングターゲット。
- [請求項2] 二次イオン質量分析装置（D-SIMS）で検出されるモリブデン強度がタングステン強度の10万分の1以下であることを特徴とするタングステン焼結体スパッタリングターゲット。
- [請求項3] 二次イオン質量分析装置（D-SIMS）で検出されるモリブデン強度がタングステン強度の100万分の1以下であることを特徴とするタングステン焼結体スパッタリングターゲット。
- [請求項4] スパッタ膜を850℃で60分間加熱処理（熱処理）した後の膜抵抗が、熱処理していないスパッタ膜（スパッタリングしたままの膜）と比較して95%以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のタングステン焼結体スパッタリングターゲット。
- [請求項5] スパッタリングに使用されるタングステントarget中のモリブデン含有量が3ppm以下であることを特徴とする、請求項1～請求項4のいずれか一項に記載のタングステン焼結体スパッタリングターゲット。
- [請求項6] 焼結時に使用するW粉末の粒度分布測定で、10μm以下のタングステン粒子の粒径の割合が30%以上70%未満であるW粉末を用いて焼結したことを特徴とする請求項1～請求項5のいずれか一項に記載のタングステン焼結体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タングステン焼結体スパッタリングターゲットを用いて成膜したタングステン薄膜。