

# 高純度スパッタリングターゲット材の開発

## High-Purity Sputtering Target Materials

韓 剛\*  
上野友典\*\*

Gang Han  
Tomonori Ueno

熱プラズマ液滴精練（PDR）技術を開発した。本技術により、高融点金属を原料にし、その球状化、低酸素化、高純度化を同時に達成できる。PDR処理で得られた高純度粉末の焼結により、高純度でかつ均一微細組織、ランダム結晶配向を有するターゲット材の開発に成功した。本技術を適用したRu、Taターゲット材は高純度化に加えて、スパッタ膜の膜厚均一性にも優れ、MRAM、DRAM、磁気ヘッド、磁気記録媒体などの用途に好適である。

A new process technology named thermal plasma droplet refining (PDR) has been developed. By using PDR with HIP sintering technology, we succeeded in making materials with high-purity, fine grains, and random orientations. A sputtering test has been carried out on C-7100 sputter equipment made by ANELVA Corp. The results indicated that an extremely uniform film over the entire wafer could be obtained using PDR processed ruthenium and tantalum targets. High-purity targets made with PDR are suitable for manufacturing MRAM, DRAM, AFC media, and hard disc drive heads.

### ① 緒 言

情報産業機器の動作速度の高速化・低消費電力化に伴って、電子機器デバイスを構成するLSIは微細化、立体構造化がますます加速されていると同時に、薄膜材料の高純度化、膜構造の高精度制御などが求められている。代表例として次世代の不揮発メモリとして提案されているMRAMの構造を図1に示す。DRAMやマイクロプロセッサなど従来の半導体プロセスと同様に、高純度が要求される<sup>1)</sup>と同時に、MTJ素子間のバラツキを抑制するた

めに、MTJ素子を構成する各種薄膜の厚さの均一性が厳しく要求される<sup>2)</sup>。このような機能性膜を形成するために、スパッタ装置や成膜プロセス技術の進歩とともに、スパッタリングターゲット材の高純度化と組織制御の重要性がますます重視されている。

一般にターゲット材の高純度化には、従来の金属素材の高純度化技術が適用されている。これらの技術手法は大きく、化学的手法と物理的手法との2つに分けられる<sup>3)</sup>。化学的手法では、例えば、溶媒抽出、イオン交換、晶析・塩析、蒸留精製、熔融塩電解などが知られている。これらの手法により、ある純度の金属粉末を製造し、これをターゲット材に加工する。このターゲット製造方法は粉末からの焼結、機械加工などからなり、素材の組織均一・微細化制御が容易な面があるが、化学的分離法では溶液や容器からの不純物混入、中間化合物のアルカリ還元などによるアルカリ金属や低融点金属の低減が困難で3N（99.9%）レベルには到達しているが、さらなる高純度化には壁がある<sup>4)</sup>。

一方、物理的手法としては、真空精練、ゾーンメルトなどの手法が知られている。中でも特に電子ビーム（EB）溶解や真空誘導加熱溶解が量産技術として実用化されている<sup>5)、6)</sup>。この方法では高純度インゴットの塑性加工によりターゲット材を製造するが、ターゲット材には高融点金属や合金、難加工材が多く、組織制御の課題

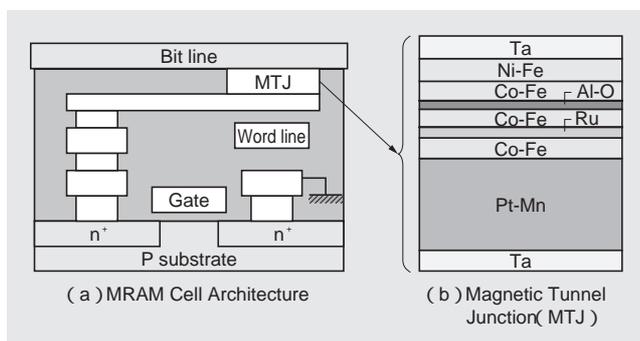


図1 MRAMセルの一例 (a)断面構造、(b)MTJ素子の膜構造  
Fig. 1 An example of MRAM cell architecture (a) and magnetic tunnel junction (b).

\* 日立金属株式会社 冶金研究所 工学博士  
\*\* 日立金属株式会社 安来工場 工学博士

\* Metallurgical Research Laboratory, Hitachi Metals, Ltd.  
\*\* Yasugi Works, Hitachi Metals, Ltd.

を抱えている。

そこで、当所では従来とは全く新しい概念で、熱プラズマ液滴精錬 (Thermal Plasma Droplet Refining, PDR) 技術<sup>7)</sup>を開発した。本技術の適用により、Ruのような高融点の脆性材料でも、高純度化と組織制御の両立を実現し、スパッタ成膜時にウェーハレベルで高い膜厚均一性を達成できた。本論文ではPDR技術と本技術を適用した高純度スパッタリングターゲット材の特長について報告する。

## ② 熱プラズマ液滴精錬 (PDR) 技術

### 2.1 PDRの原理

PDRの原理を図2に示す。高周波電源の電磁誘導で発生した熱プラズマフレーム内に金属原料を供給すると、プラズマフレーム中を飛行する間に加熱され、熔融して液滴となる。高温領域を飛行する液滴が表面張力により球状化されると同時に、マトリックスからの不純物を蒸発させて高純度精錬を実現する。

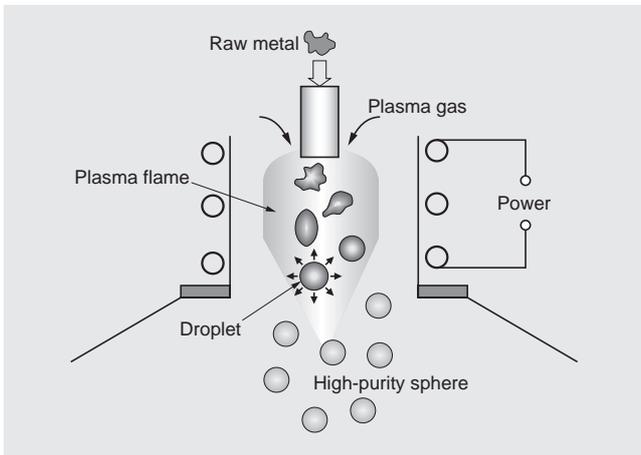


図2 熱プラズマ液滴精錬の原理

Fig. 2 Schematic diagram of thermal plasma droplet refining (PDR).

表1 PDR処理用熱プラズマ動作条件例

Table 1 Plasma operating parameters for PDR treatment.

Power input ( kW )	20-50
Plasma gas	Ar + ( 0-30% )H <sub>2</sub>
Plasma gas flow rate ( L/min )	150-200
Plasma pressure ( kPa )	60-110
Powder feeding speed ( g/h )	20-500

### 2.2 PDR処理によるRu, Ta原料の高純度化・球状化

MRAM, DRAM, マイクロプロセッサなどで広範に使われているRu, Taを対象に高純度精錬実験を行った。市販のRu原料粉末、および不純物レベルを調整したTa原料粉末を用いてPDR処理を行った。

代表的な熱プラズマの動作条件を表1に示す。PDR処理前後の粉末のSEM観察、ガス分析 (LECO法) および不純物の分析 (GDMS法) を行った。その結果をそれぞれ、図3, 表2, 図4, 表3に示す。

図3, 4からPDR処理により出発原料の形状にかかわらず、完全な球状粉末になる事がわかる。また、表2に示すように、PDR処理によりRu粉末の不純物が大幅に低減され、実験室レベルでは3N原料から5Nレベルへの高純度化が実現できた。ガス成分は酸素を1,890ppmから二桁 (けた) 低減させ、20ppm台を達成できた。

一方、Ta粉末のPDR処理では表3に示すように、もともと不純物元素含有量が少ないTa原料でも、Fe, Cr, Ni, Si, Na, K, Mgなどの不純物元素がGDMS分析の検出限界に近づくほど超高純度化を達成できた。なお、Taマトリックスの融点に近い高融点金属であるNb, Moでは、PDRによる低減は少ない。

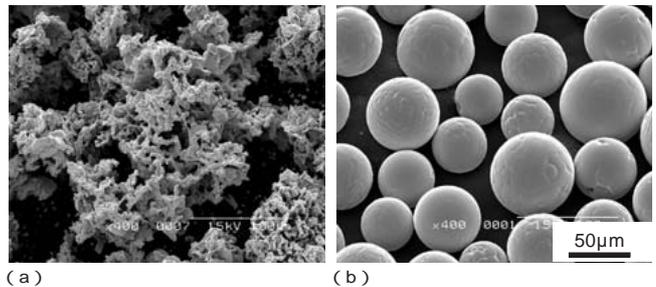


図3 PDR処理前 (a) および処理後 (b) のRu粉末形状

Fig. 3 Ruthenium powder before (a) and after (b) PDR treatment.

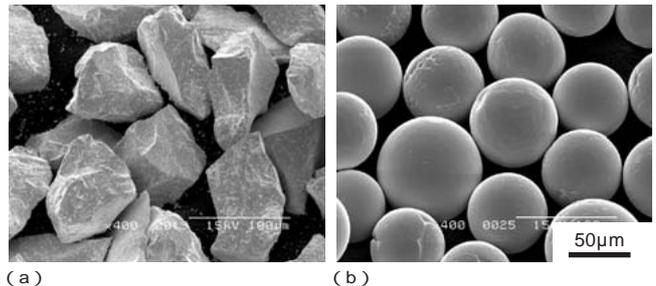


図4 PDR処理前 (a) および処理後 (b) のTa粉末形状

Fig. 4 Tantalum powder before (a) and after (b) PDR treatment.



図5 高純度Ruターゲット材 (一例)

Fig. 5 Appearance of high-purity ruthenium sputtering target made using the PDR process.

表2 PDR処理前後のRu不純物分析

Table 2 Impurities content of ruthenium before and after PDR treatment (unit: mass ppm).

Impurity	Raw	PDR1 ( 20kW )	PDR2 ( 30kW )
Fe	16.1	3.81	2.04
Cr	4.0	1.15	1.95
Cl	84.0	8.49	6.06
Na	7.15	0.77	0.65
K	46.67	7.79	10.9
Ca	8.75	0.92	0.72
Mg	2.50	0.16	0.16
Al	3.05	0.92	1.30
Si	7.14	5.76	1.22
O	1890	24	28
C	35	14	11
Th	< 0.005	< 0.0005	< 0.0005

Metallic impurities measured by GDMS, gaseous by LECO

表3 PDR処理前後のTa不純物分析

Table 3 Impurities content of tantalum before and after PDR treatment (unit: mass ppm).

Impurity	Raw	PDR1	PDR2
Fe	2.7	0.07	0.05
Cr	1.1	<0.01	<0.01
Ni	0.29	0.1	<0.01
Cu	0.65	<0.01	<0.01
Si	0.17	0.05	0.03
Na	0.08	0.01	<0.01
K	0.07	<0.01	<0.01
Mg	0.59	<0.01	<0.01
Nb	51	28	26
Mo	35	20	20
O	640	210	180
Th	0.001	< 0.001	< 0.001

Metallic impurities measured by GDMS, oxygen by LECO

表4 高純度Ruターゲットの特長

Table 4 Features of the high-purity ruthenium target made with PDR process.

Purity	99.995% or higher
Mechanical strength	880MPa or higher
Target size available	400mm or larger
Shape available	Various shapes

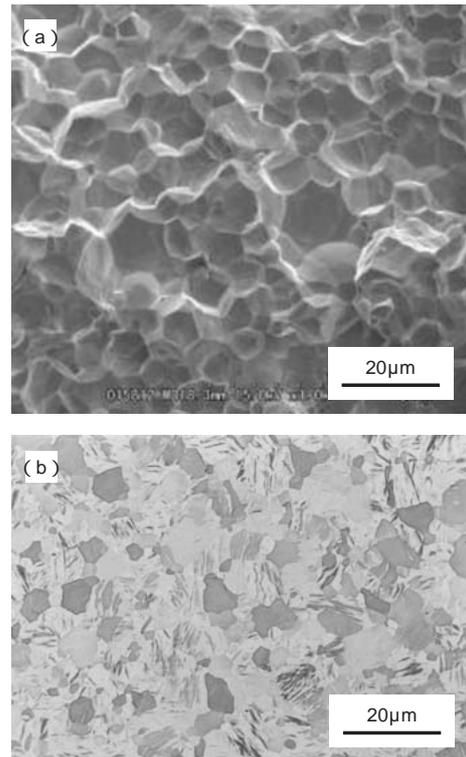


図6 PDR-Ruターゲット材のマイクロ組織 (a) 破面 (SEM), (b) 断面 (光学顕微鏡)

Fig. 6 Microstructure of PDR-ruthenium target material (a) Fracture surface(SEM) (b) Cross section (optical micrograph).

### ③ 高純度スパッタリングターゲット材

#### 3.1 PDR技術を適用した高純度Ruターゲット材 (PDR-Ru)

PDR処理粉末を用いて、熱間静水圧プレス (HIP) 焼結 熱処理 機械加工のプロセスでターゲット材を作製した。HIP焼結と熱処理条件はここでは割愛する。作製したターゲットの外観を図5に、その特長を表4に示す。

PDR技術を適用したRuターゲット材は、高純度化だけでなく、抗折力を880Mpaまで向上できた。従来の溶解法で製造したRuターゲット材は抗折力が200-300MPa程度低く、機械加工が困難であるが、PDR-Ruターゲット材では大型サイズ、段付きなどの複雑形状の加工が可能である。また、スパッタ生産効率を向上するために、ハイパワースパッタが求められている。PDR技術を適用したターゲット材はハイパワースパッタ時にターゲット材のクラック発生を抑制できることも期待される。

#### 3.2 PDR-Ruターゲット材の組織

PDR-Ruターゲット材の破面と断面のマイクロ組織を図6に示す。これによると、結晶粒が16µm程度で微結晶

かつ均一組織であることがわかる。一方、PDR-Ruターゲット材のX線回折パターンを図7に示す。比較のために、Ru回折強度の標準カードも同図に示す。このターゲット材の各結晶面の回折強度は標準カードとよく一致し、結晶粒が優先方位配向を持たず、ランダムな配向を有することを示している。

また、ここではデータを省略するが、PDR-Taターゲット材料の場合も同様に、結晶方位がランダムであることを確認した。

#### 3.3 PDR-Ru, PDR-Taターゲット材のスパッタ成膜評価

特にMRAM用途への適用を想定してRu, Taターゲットのスパッタ時の膜厚均一性を評価した。評価用スパッタ装置にはC-7100 (アネルバ株式会社製, MRAM・磁気ヘッド用) を使用し、膜厚均一性の指標として業界で広く採用されているシート抵抗のバラツキを採用した。図8は膜シート抵抗の標準偏差(1)に及ぼすスパッタ条件(ターゲット/基板間距離)とターゲット材の影響を示す。ただし、図の横軸のターゲット/基板間距離は

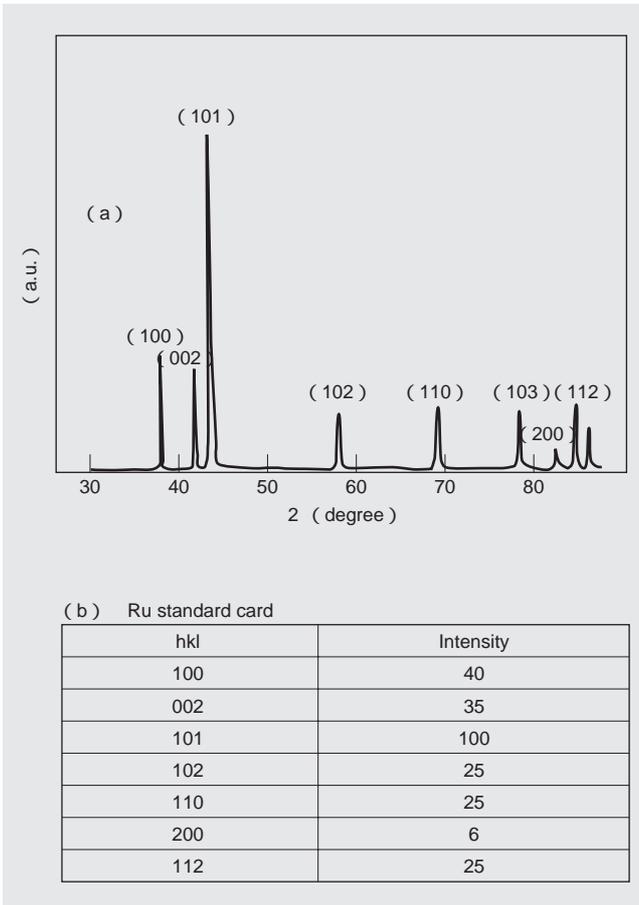


図7 PDR-Ruターゲット材のX線回折 (a) とRu回折強度の標準カード (b)  
 Fig. 7 X-ray diffraction pattern of the high-purity ruthenium target material (a) and diffraction intensity from Ru standard card (b).

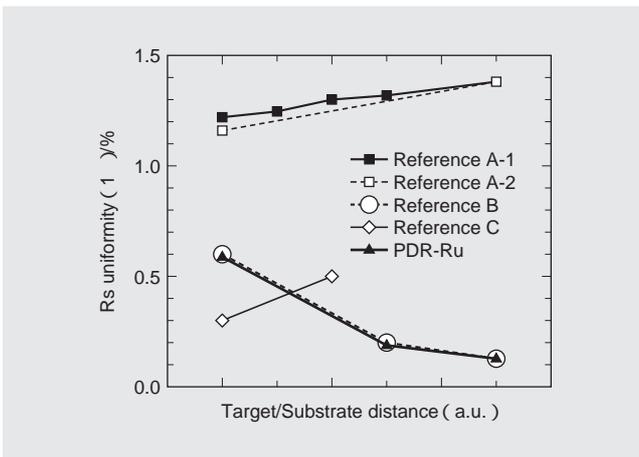


図8 PDR-Ruターゲット材を用いたスパッタ膜の膜厚均一性評価 (ターゲット/基板間距離は任意)  
 Sputter equipment: ANELVA C-7100,  
 Substrate size: 200mm in diameter.  
 (Data is by courtesy of ANELVA Corp.)  
 Fig. 8 Evaluation of film thickness uniformity sputter deposited from different target materials. (Target/substrate distance is arbitrary unit.)  
 Sputter equipment: ANELVA C-7100,  
 Substrate size: 200mm in diameter.  
 (Data is by courtesy of ANELVA Corp.)

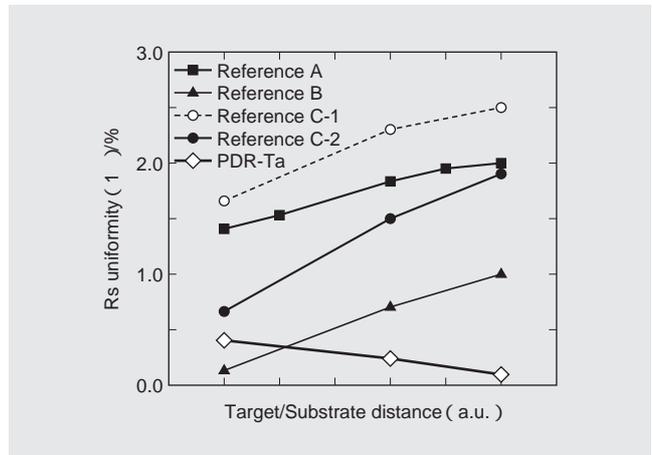


図9 PDR-Taターゲット材を用いたスパッタ膜の膜厚均一性評価 (ターゲット/基板間距離は任意)  
 Sputter equipment: ANELVA (株)製C-7100,  
 ウェーハサイズ: 200mm  
 データはANELVA(株)のご提供  
 Fig. 9 Evaluation of film thickness uniformity sputter deposited from different target materials. (Target/substrate distance is in arbitrary unit.)  
 Sputter equipment: ANELVA C-7100,  
 Substrate size: 200mm in diameter  
 (Data is by courtesy of ANELVA Corp.)

ANELVA(株)の装置ノウハウにかかわり、詳細数値はここで割愛する。評価の比較として3種類の市販Ruターゲット材(製法不明)を同様な方法で評価し、結果を同図に示した。膜厚均一性はターゲット/基板間距離にも依存するが、本開発の高純度Ruターゲット材は、標準偏差が小さく、膜厚均一性が高いことを示している。特に、ターゲット/基板間距離を長い条件に選定すると、膜シート抵抗の標準偏差が0.2%以下になり、非常に高い膜厚均一性を達成できることが判明した。

なお、PDR-Taターゲット材についても同様な方法で評価し、評価結果を図9に示す。PDR-Taターゲットでも同様な特長を示し、膜シート抵抗の標準偏差を0.2%以下に達成できる。比較材に比べ、膜厚均一性が非常に優れていることを確認した。

#### 4 考察

##### 4.1 PDRによる高純度化

不純物元素を含む高融点金属は液相温度以上に加熱する場合、同一温度での各元素の蒸気圧差により、蒸気圧が高い低融点不純物を蒸発分離し、高純度化が可能である。液相マトリックスから不純物の蒸発プロセスを過程を10に示す。すなわち、不純物元素*i*は、( )液相マトリックスから蒸発表面への拡散、( )表面上での蒸発、( )蒸発後の液相表面付近から気相中の拡散、の3つの素過程を経て蒸発除去される。

PDRの液滴精練も基本的には上記3つの素過程を経て不純物の蒸発除去が行われる。ただし、本研究のデータだけでは、それぞれの素過程の定量考察は困難である。ここでは真空冶金法と比較した定性的な考察を加える。各素過程の物質移動速度をそれぞれ10中の式(1)~(3)に表す。式(1)と(3)で、 $K/$ は有効流動拡散係

数で、Aは拡散断面積である。C<sub>im</sub>、C<sup>\*</sup><sub>im</sub>、C<sup>\*</sup><sub>ig</sub>、C<sub>ig</sub>は図に示す位置におけるi元素の濃度である。mは液相、gは気相を表す。一方、自由表面の蒸発は式(2)のLangmuir式に従う。m<sub>i</sub>はi元素の質量(kg)、tは時間(s)、Aは蒸発面積(m<sup>2</sup>)、M<sub>i</sub>はi元素のモル質量(kg/mol)、Rは気体常数である。P<sub>i</sub>は温度T(K)におけるi元素の蒸気圧(Pa)である。

上記の式から、従来の高真空を追求する真空冶金技術は式(3)のC<sub>ig</sub>とC<sub>ig</sub>の減少を通じて蒸発した不純物の高速拡散を促進させ、不純物の蒸発効率を上げると考えられる。一方、PDRの液滴精錬の場合、プラズマ動作が常圧動作で、真空と同様な原理に基づく蒸発は不利であるが、液滴状態に分散された状態での精錬であるため、蒸発の有効面積Aが拡大され、(1)~(3)式の各素過程で有利になる。さらに液滴径が数十μmと小さいので、不純物元素が蒸発表面へ拡散する距離が短くなり、(1)式でのC<sub>im</sub>が減少し、熔融金属中の物質移動が有利になる。

一例として、400mm径のルツボ中で真空溶解する場合と60μm径の液滴精錬とを比較すると、液滴精錬では蒸発の比表面積が通常の真空精錬より5桁高く、拡散距離が3桁短くなることを見積もられる。以上のように、PDRの精錬効果は、蒸発比表面積の拡大と拡散距離の短縮により、不純物の蒸発を促進したと考えられる。

一方、PDRでも高融点元素の蒸発効率が低い。これは高融点元素の蒸気圧が低く、式(2)のP<sub>i</sub>が低いことに対応する。すなわち、PDRの蒸発メカニズムは、Langmuir式に従う物理蒸発であると考えられる。

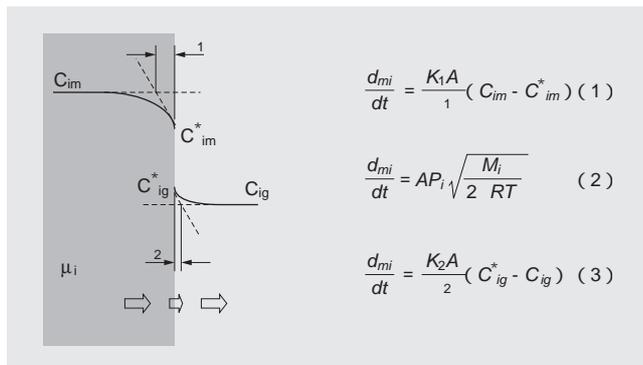


図10 不純物元素の蒸発による高純度化のプロセス素過程の模式図  
Fig. 10 Schematic model showing impurities evaporating from molten matrix.

#### 4.2 PDR技術を適用したターゲット材の膜厚均一性

スパッタリング成膜法では、ターゲット表面をArイオンでたたき、ターゲット材から放出されたターゲット材と同組成の原子やクラスターが基板に堆積(たいせき)して成膜される。生成した膜の性質はスパッタ方式やスパッタ条件などに強く依存することが知られている。MRAM用途として、膜厚高度均一性を目指す新型スパッタ装置の開発が盛んに行われている<sup>8)</sup>。一方、スパッタ装置の進歩と同時に、ターゲット材からのアプローチも

重要であり、その組織均一微細化、結晶ランダム配向化制御もますます重視されている。

Ar+イオンがターゲット表面に衝突した際、ターゲット原子間に割り込み、その周囲の原子を激しく振動させる。振動は最密方向に最も伝播(でんぱ)されやすく、表面原子が最密方向へ放出される。そのため、スパッタリング中の原子放出はターゲット素材の結晶構造に依存することが知られている<sup>9)~11)</sup>。たとえば、fcc結晶構造を有するターゲットでは[110]に、bcc結晶構造を有するターゲットでは[111]方向に優先的に放出される。したがって、優先放出方向に対応する部分の成膜レートが高く、非優先方向に対応する部分の成膜レートが低くなる。この成膜レートの差により、多結晶構造を有するターゲット材の膜厚分布の均一性が支配される。したがって、多結晶組織のターゲット材であっても、結晶粒が均一微細で、かつその方位がランダムであれば、優先方位の成膜速度が相殺され、統計的にはあらゆるポイントに到着するスパッタ粒子の速度が同一であると考えられる。その結果、ウェーハ全体での均一な成膜レートを実現し、膜厚が均一になる。本開発材は組織が均一微細の上、その結晶方位がランダムなため、優れた膜厚均一性を実現したと考えられる。

以上述べたようにPDRターゲット材は高純度であり、かつ膜厚均一性に優れている。本技術を適用したターゲット材はMRAMだけではなく、磁気ヘッドや、HDDの磁気記録媒体用、さらにDRAM用途としても注目されている。

#### 5 結 言

情報産業機器の動作速度の高速化、低消費電力化、高信頼性を実現するために、より高純度でかつ組織均一微細制御したターゲット材が求められている。本研究では従来の高純度技術とは異なる全く新しいアプローチでターゲット材の開発を行い、以下の結論を得た。

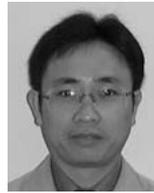
- (1) 熱プラズマ液滴精錬(PDR)技術を開発した。本方法では高融点金属粉末の高純度化、低酸化化と球状化を同時に実現できた。
- (2) PDR高純度化技術を適用したスパッタリングターゲット材は高純度でかつ結晶の優先配向が少なく、均一微細な組織を有する。
- (3) PDR技術を適用したターゲット材を用いることにより、スパッタ成膜では極めて優れた膜厚均一性が得られた。

スパッタ成膜はアネルバ株式会社製C-7100装置で行っていただいた。この実験を遂行し膜厚均一性を検証し、評価結果をご提供いただいた同社第三製品技術グループ 恒川孝二氏に厚く御礼申し上げる。

なお、本研究は経済産業省「新規産業創造技術開発費補助金」(2000~2002年度)の交付を受けて推進した。ここに記して深く感謝する。

参考文献

- 1) 山本直樹：日本金属学会会報，27 ( 1988 )，889.
- 2) S. Tehrani, M. DeHerrera, M.Durlam, B. Engel, N. Rizzo, and J. Slaughter：MRAM技術，Sipac. ( 2002 )，123.
- 3) 韓剛，村田英夫：まてりあ，39 ( 2000 )，623.
- 4) 科学技術庁開発局：レアメタルの高純度化等による新機能創製のための基盤技術に関する調査報告，( 1988 )，14.
- 5) 加藤剛志，山田博之，藤根道彦，野口宏：電気製鋼，59 ( 1988 )，243.
- 6) F. Shimazu, T. Yano, Y. Uemoto, and Y. Yukawa：ISIJ International，32 ( 1992 )，656.
- 7) G. Han, H. Murata, and H. Nakamura, US Patent, No. US6, 589, 311 B1.
- 8) 恒川孝二：Electronic Journal，111 ( 2003 )，96.
- 9) G. Wehner: J. Appl. Phys., 26 ( 1955 )，1056.
- 10) G. Wehner: Phys. Rev., 102 ( 1956 )，690.
- 11) H. Tsuge and S. Esho: J. Appl. Phys., 52 ( 1981 )，4391.



韓 剛

*Gang Han*

日立金属株式会社 冶金研究所



上野友典

*Tomonori Ueno*

日立金属株式会社 安来工場