半導体 LSI 用スパッタリング ターゲット

韓 剛* 村田 英夫**

1. はじめに

ゲルマニウムに2本の金属針を立てた点接触トランジスタで増幅作用が見出されたことがきっかけとなり、半導体集積回路(IC, 大規模によりLSIと記す)は誕生した。トランジスタ, ダイオード, 抵抗, キャパシタなど多数の素子の一つの基板上に形成するLSIは, 現在では数mm角の1チップ上に数千万個の素子を有するまでに至っている。近代産業の米といわれる程, LSIが我々の日常生活のあらゆる機器に搭載され, まさに必要不可欠となっている。

この半導体LSI素子は薄膜により構成され, 薄膜材料技術はその中で重要な役割を果たしている。LSIの薄膜形成技術の主流はスパッタリング法であり, その薄膜材料ソースはターゲットである。現在, LSIの需要拡大と共にターゲット材料が大量に使われ, LSIの高機能化に伴いターゲットの多種多様な材料開発が急速に進んでいる。ターゲット材料は薄膜材料ソースであり, 薄膜材料の要求特性とスパッタプロセスの様々な要求に対応していく必要がある。

LSIの高集積化・微細化により素子を構成する薄膜材料の高純度化に対する要求がますます高まっている。従来, ターゲットでは99.99%(4N, ガス分を除いた純度)程度の材料が使われてきたが, 現在では99.999%(5N)以上に, 次世代LSIでは99.99999%(7N)へ, より高純度な材料が求められる。また, 微細・多層化配線の高アスペクト比のビア, スル

ーホールへの薄膜形成と, スパッタ時のパーティクル(異物)発生抑制が大きな課題となり, ターゲットには高密度化, 均一組織化が求められる。さらに, LSIの高機能化に対応するため, 材料としては高融点, あるいは高価な貴金属の使用機会も増加し, 使用済みの高純度材料のリサイクルが, 資源の有効活用の上でも大きな課題となる。

そこで, 本稿では半導体LSIの要求とスパッタプロセスの特徴と合わせて, ターゲット材料の現状と課題について述べる。

2. 半導体 LSI と薄膜材料

(1) 半導体 LSI を構成する薄膜材料

集積回路に最も広く使われている MOSFET(Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor)素子の断面構造を図1に示す。信号処理の基本動作は, ゲート電極に電圧を印加し, 電界効果によってゲート酸化膜と基板界面に形成される反転層(チャンネル)を利用して, 拡散層(電極)間に電流を流す。ここで信号処理高速化は反転層の抵抗に依存し, ゲート印加電圧の上昇やゲート電極長の縮小が有効である。デバイスの微細化による動作高速化は“スケーリング則”として知られ, ゲート長は設計ルール⁽¹⁾とも呼ばれて, LSIの世代を象徴する指標となる。微細化は高速化だけでなく, チップ単位面積あたりの集積素子数を増し, 大容量化, 低コスト化のメリットも生じる。そのため, “スケーリング則”に沿っ

* 日立金属株式会社冶金研究所(〒692-8601 安来市安来町2107-2)

** 日立金属株式会社冶金研究所グループ長

Sputtering Target Materials for Manufacturing of LSI; Gang Han*, Hideo Murata**(Metallurgical Research Laboratory, Hitachi Metals, Ltd. Yasugi)

Keywords: targets, target materials, high-purity materials, sputtering, deposition, semiconductor, large scale integration

2000年3月21日受理

図1 LSIデバイスの断面模式図.

表1 半導体LSIに用いる薄膜材料とそのターゲット.

組 成	機 能
W 系 W, W-Si, W-N, W-Ti	プラグ/電極/拡散バリア
Mo 系 Mo, Mo-Si	電極/拡散バリア
Co 系 Co, Co-Si	電 極
Ta 系 Ta, Ta-N, Ta-Si, Ta-B	拡散バリア
Ti 系 Ti, Ti-N, Ti-Si	拡散バリア
Ru 系 Ru, SrRuO ₄	キャパシタ電極
Ir 系 Ir, IrO ₂	キャパシタ電極
Al 系 Al-Cu-Si	配 線
Cu 系 Cu, Cu 合金	配 線

てLSIは急激な微細化・高集積化を為し遂げてきた。

製造プロセスの詳細は専門書⁽¹⁾に譲るが、MOS素子の製造にはイオン注入後1170~1470 K程度の高温熱処理が必要である。このため、電極材料としては高温プロセスに耐えられるW, Mo, Taなどの高融点金属やその高融点金属シリサイドが用いられる。表1にLSIに使われる薄膜材料を示す。高融点金属、貴金属およびそれらの合金などが広く使われている。

(2) スパッタリングによる薄膜形成

薄膜形成方法にはスパッタリング、真空蒸着、化学気相蒸着(CVD)、メッキなどの方法が知られているが、LSIの薄膜形成はスパッタリングが主流である。その理由として、スパッタリングは真空蒸着などの成膜方法に比べて、①スパッタされた粒子が高エネルギーであり、形成する膜の緻密性が高い、②膜質の制御性、合金組成の再現性が高い、③高融点金属、酸化物も成膜可能である、④成膜中のクリーン度が高い、さらに⑤成膜効率が高く、設備が簡単で比較的安価である、等の利点が挙げられる。

スパッタ法による薄膜形成原理を図2に示す。減圧したチャンバーにわずかなArガスを導入し、また成膜基板を陽極に、ターゲットを陰極としてチャンバーの内に設置する。電極間に電圧を印加することによって、グロー放電(プラズマ)

図2 スパッタリング成膜の原理.

を発生させ、Arガスを部分的にイオン化させる。プラズマ中のAr⁺は陰極のマイナス電界に加速されてターゲット表面に衝突し、このエネルギー交換により、ターゲットの構成原子が放出される。放出された原子や原子団(クラスタ)が成膜基板の上に堆積し、ターゲット材料と同組成の膜を形成する。ターゲット材料は、Ar⁺の的(ま)となることから“ターゲット”と呼ばれている。

ターゲットはAr⁺の衝突を受け、原子を放出すると同時に2次電子も放出する。この2次電子とAr原子の衝突によりArガスをさらにイオン化させ、グロー放電を維持する。スパッタの成膜速度はArガスのイオン化率に支配されるため、2次電子の効率を高める方法が開発され、その結果としてマグネトロンスパッタ法が実用化されるようになった。これは電極であるターゲットの裏面に磁石を導入してターゲット表面に磁界を発生させるものである。この磁界効果で2次電子をターゲット平行方向に閉じ込め、発生したプラズマをターゲット表面に収束させてより低圧力でArのイオン化率を向上できる。マグネトロンスパッタの成膜速度はそれまでのスパッタ法より大幅に上昇し、真空蒸着に近いレベルを達成して成膜方法の主流となった。現在ではスパッタ装置の種類によらず、マグネトロンスパッタ法の採用が標準となっている。

一方、プラズマ動作ガスであるArに反応性ガスを導入すると、ターゲット材料と反応した化合物薄膜を形成することが可能で、反応性スパッタ⁽²⁾と呼ばれている。TiやTaターゲットを用いたAr+N₂の反応性スパッタにより、LSIの拡散バリア層となるTiN, TaNの成膜が実用されている。

3. スパッタリングターゲット材料

(1) ターゲットの製造プロセス

ターゲットの製造工程の概要を図3に示す。溶解-塑性加工法あるいは粉末焼結法で製造したターゲット素材を所定のサイズに機械加工し、バックリングプレートと呼ばれる冷却板

図3 ターゲット製造プロセスフロー。

図4 スパッタリングターゲット外観。

に接合してターゲットを完成する。スパッタ Ar^+ のエネルギーの60%以上は熱として放散されるため、バックングプレートの裏面に冷却水を導き、スパッタ中のターゲットを強制冷却する。バックングプレートの材質は熱伝導性の高いCu, Alが採用され、In合金のろう付けによりターゲット素材と接合する。最近ではハイパワースパッタに対応するため、ターゲット素材とバックングプレートを拡散接合する方法も採用されている。完成したスパッタリングターゲットの外観写真を図4に示す。

(2) ターゲットの高純度化

(a) 不純物元素

LSIの素子動作は誘起された電子や正孔をキャリアにして信号処理するので、目的元素以外の不純物元素に敏感である。そのため、半導体用ターゲット材料に最も要求される特性は高純度である。特に不純物元素の中で、大きく特性に影響するため“指名手配”される元素がある。

1) アルカリ金属Na, K: 拡散が速く、 SiO_2 絶縁層に拡散し、可動イオンとなって素子動作制御性を低下させる。0.01質量ppm以下に低減する必要がある。

2) 遷移金属Fe, Ni, Cr: 界面準位の発生および素子接合リークの原因となり、信頼性が低下する。0.1質量ppm以下に低減する必要がある。

3) 放射性元素Th, U: α 線を出し、素子中で電子-正孔対を生じ、誤動作(ソフトウェア)を誘発する。1質量ppb以下に低減する必要がある。

4) ガス不純物C, O, N: 膜の安定性を損ない、膜の電気抵抗上昇の原因となる。

以上のように膜特性への悪影響が明らかとなっている元素以外の不純物元素でも低減が要求され、より高純度材料の開発が求められている。

(b) 高純度化製造技術

高純度化手法には化学的方法と物理的方法の二つがある。化学的方法は種々あるが、ターゲット材の作製によく用いられる方法として、①溶媒抽出、②イオン交換、③晶析・塩析、④蒸留精製、⑤溶融塩電解などが知られている。既に、Mo, Wでは酸化物のアモニア塩析、Tiではヨウ化分離、Taの溶媒抽出とNa還元、Ruの塩化物分離が工業的に実用化され⁽³⁾⁻⁽⁵⁾、4N純度まで達成している。ただし、化学分離方法では溶液、容器からの不純物混入、中間化合物のアルカリ金属還元などにより、アルカリ金属や低融点元素の低減が困難で、高純度化の壁となっている。従来、上記分離方法は鉱石から粗金属の一次抽出・分離に使われたが、本法は後述の物理的手法で除去困難な不純物元素、放射性元素の分離に有効なため、4N程度の高純度化抽出・分離にも広く採用されるようになっている⁽⁶⁾。

一方、物理的方法では真空溶解、電子ビーム(EB)溶解、ゾーンメルト、プラズマ精錬などの方法⁽⁷⁾⁻⁽¹⁰⁾が挙げられる。真空溶解やEB溶解は高融点金属中の不純物との蒸気圧差を利用した不純物の低減手法である。特にEB溶解は、エネルギー密度が高い電子ビームを熱源とし、高融点金属を容易に溶解でき、Fe, Cr, Ni, Na, Kなど低融点元素を効率良く分離低減できる。現在W, Ta, Nb, Mo, Tiなどの高純度ターゲット材料の生産に適用されている。ゾーンメルト法は不純物の固相・液相中の分配比を利用した不純物分離法である。AlやCuのような蒸気圧差による精製が期待できないターゲット素材の精製に採用されている⁽⁹⁾。一方、近年水素を導入したプラズマ精錬による高純度化が注目されている。Ta, Zrの高純度化に関し、Mimuraら⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾は水素プラズマ精錬でEB並みの効果を報告している。

ただし、金属中の不純物元素を一つのみ分離製法で実現するのは不可能で、化学的方法と物理的方法を適宜組み合わせる必要がある。半導体LSI用ターゲット材料は、化学的方法で分離精製した素材を物理的方法での精製を加えるプロセスが良く採用される。

(c) 高純度化の検証

ターゲットの高純度化は含有不純物の低減を意味する。従来不純物の測定方法は、誘導結合プラズマ法(ICP)、原子吸光分析(AAS)が採用されてきたが、近年、より高感度なグロー放電質量分析法(GDMS)が次第に標準となる傾向にある。GDMSはスパッタ技術の高感度分析への応用であり、

グロー放電でスパッタされた原子をイオン化させ、そのイオンの質量を検出する方法である。検出精度が高いだけでなく、固体試料を直接分析でき、再現性が高い。分析元素の分離精度が高く、同位体に関する情報も得られるなどの利点がある。ただし、分析サンプル自体を電極としてスパッタするため、サンプルの導電性が必要である。

電気的純度測定方法として残留抵抗比(RRR: Residual Resistivity Ratio)が採用されている。測定原理は不純物の電子散乱程度の評価を通じてマトリックス金属の純度を評価するもので、方法としては室温(300 K)と極低温(4.2 K)の抵抗を測定するので、データを割に簡単に取れる利点がある。但し、本測定法では不純物元素の種類を特定できないので、ターゲット材料の評価には採用されていない。近年、金属の本質を探索する目的で超高純度化の研究⁽¹²⁾⁽¹³⁾が盛んに行われ、その場合の純度評価ではRRR値が良く採用されている。今後ターゲットの更なる高純度化と共に、質量分析は限界に近づくために、RRRは純度評価方法として期待されている。

(3) パーティクルの低減

パーティクルはLSI製造過程に発生する一定サイズ以上の粒子(異物ともいう)のことを指す。生産統計によると、LSIの製造不良原因の70%以上はシリコンウェハーへのパーティクルの付着⁽¹⁴⁾である。均一な薄膜上へのパーティクルの付着は、膜の連続性を損ない、電極や配線パターン形成後の断線原因となる。パーティクルによる悪影響はそれ自身のサイズとLSIのパターンサイズにより異なる。LSI最小パターンサイズの1/10以上のパーティクルが確率的に不良発生原因となり⁽¹⁴⁾、パーティクルが大きいほど当然影響は大きい。半導体LSIの微細化と共に、規制すべきパーティクルサイズは小さくなり、パーティクル低減の要求が一層厳しくなる。

パーティクルの発生原因は、成膜装置のチャンバー内壁からの膜剥離やチャンバー開放による環境からの埃によるものがある。また、スパッタ中のターゲット表面突起部(ノジュール)がパーティクルを発生させることが近年の研究⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾で明らかとなっている。パーティクルの発生機構を図5に示す。半導体生産用のスパッタリング成膜は、成膜速度を大きくするためにグロー放電領域の内、放電電圧と電流密度が共に高いアーク放電発生条件に近い、異常グロー放電領域で行われる。ターゲット表面の突起部の形成により、突起の周りの電界強度が上昇し、ノジュールの頂点をアークスポットとした異常放電(アーク放電)が起こり易くなり、飛散したノジュールの破片は大きな粒子となり、基板上に到達してパーティクルを形成する。

ノジュールの形成はターゲットの密度、合金化の度合い、結晶組織に影響される⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁸⁾。粉末焼結法で作製した低密度のターゲットでは気孔の存在により、スパッタエロージョ

図5 ノジュールの異常放電とパーティクル発生の様式図。

図6 Ti-Wターゲットスパッタ過程中に形成したノジュール⁽¹⁵⁾。

ン部に凹凸を形成し、ノジュールの生成を促進する。一方、多元系合金ターゲットは溶解での製造が困難な場合が多く、粉末焼結法による製造が多い。加圧焼結により密度が上昇しても合金化が進まず、組成分離型の複合組織を有する。従来、TiWターゲット⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾はTi, W焼結材料を用い、TiとWの分離相組織を有する。WよりTiのスパッタ率が高く、Ti部分は優先にスパッタされ、Wを主成分とするノジュールが多発し、パーティクルの発生率が高くなる。ノジュールの形態⁽¹⁵⁾を図6に示す。このような焼結Ti-Wターゲットは合金化熱処理をすることで、ノジュールの発生を抑制し、パーティクルの低減が可能となる⁽¹⁵⁾。また、ターゲットの結晶組織の粗大化は、結晶粒を反映した大きな凹凸がエロージョン形成に伴って出現するため、結晶粒の微細化はパーティクル低減に有効である。一方、ノジュールの発生はターゲット表面酸化物などの異物付着のマスク効果、放出粒子の逆スパッタによる影響であるとの解釈⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾もある。

(4) 粒子放出の方向性

スパッタ中の原子放出はターゲット素材の結晶構造に依存

する⁽²⁰⁾⁻⁽²⁵⁾。単結晶のターゲットでスパッタする場合、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]方向に優先放出することが、古くから Wehner らにより報告され⁽²⁰⁾⁽²¹⁾、また最近の実験⁽²²⁾⁻⁽²⁴⁾や計算機シミュレーション⁽²⁵⁾でも明らかとなっている。Ar⁺イオンはターゲット表面に衝突する際、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され、表面原子が最密方向へ放出される。実際に半導体用ターゲットは多結晶であるが、結晶配向性を制御しスパッタ粒子の放出方向を選択できる可能性がある。塑性加工と再結晶熱処理によるターゲット素材の結晶配向性の制御は、ターゲット開発のもう一つの側面となる。既に、Al や Cu の fcc 材料ではターゲット表面に平行に(110)強配向とすることにより、基板へのスパッタ粒子の直進性を高める手法として開発されている。

4. ターゲットのリサイクル

マグネトロンスパッタ法は成膜の高速化に有効であるが、図7に示す使用後のターゲットのように、ターゲットエロージョンは不均一であり、ターゲットの利用効率は低い。近年磁場分布の均一性を向上させるために磁石配置の改善や、移動式磁石の採用などで、ターゲット使用効率は向上しつつあるが50%に満たないのが現状である。高純度ターゲットの残材のリサイクル関連技術開発が今後の課題となっている。

半導体用ターゲットは地球資源として限られている高融点金属、貴金属を大量使用するので、資源の有効利用の視点からもリサイクルの意味が大きい。リサイクル技術のカギは残材の再処理高純度化にあり、上述の化学、物理高純度手法が基本となるが、現状ではリサイクルの処理コストは高く一層のブレークスルーが必要である。

5. おわりに

ターゲット材料は、現在の複雑な電子機器の製造工程の中ではほんのわずかな工程を占めるに過ぎないが、情報産業の基盤となる先導的材料の役割を担っている。LSI の高速化、低消費電力化、パターンの微細化と立体化構造に伴って、ターゲット材料にもより一層の高純度化、高密度化、さらに組織の微細化・均一化が必要である。今後、地球資源の有効利用のためのリサイクルも含めた低コスト化へのアプローチと、スパッタプロセスに最適なターゲット材料への挑戦は、産業の発展を支える基本技術として、地道に積み上げて行かなければならない。

図7 スパッタ完了後の Ti ターゲットエロージョン。

文 献

- (1) 米津宏雄：半導体産業と先端技術，工学図書，(1987)，112.
- (2) W. Westwood: Phys. Thin Films, **14**(1989), 1.
- (3) 吉村泰徳，大西 隆，蔵本 誠：まてりあ，**33**(1994)，48.
- (4) 三村耕司，一色 実：東北大学素材工学研究所い報，**53**(1997)，66.
- (5) 泉 知夫：資源と材料，**109**(1993)，1181.
- (6) 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.
- (7) 加藤剛志，山田博之，藤根道彦，野口 宏：電気製鋼，**59**(1988)，243.
- (8) F. Shimazu, T. Yano, Y. Uemoto and Y. Yukawa: ISIJ International, **32**(1992)，656.
- (9) 加藤正憲：まてりあ，**33**(1994)，74.
- (10) D. Elanski, K. Mimura, T. Ito and M. Isshiki: Mat. Let., **30**(1997)，1.
- (11) K. Mimura, S. Lee and M. Isshiki: J. All. Comp., **221**(1995)，267.
- (12) S. Takaki and K. Abiko: Mater. Trans., JIM, **41**(2000)，2.
- (13) L. Lesne, H. Regle and H. Driver: Mater. Trans., JIM, **41**(2000)，91.
- (14) 吉見武夫：Semicon. World, **12**(1993)，No. 4, 66.
- (15) 平木明敏，増田 薫：日立金属技報，**9**(1993)，25.
- (16) C. Lo and P. Gilman: J. Vac. Sci. Technol. A, **17**(1999)，608.
- (17) C. Lo and D. Draper: J. Vac. Sci. Technol. A, **16**(1998)，2418.
- (18) S. Morishita, Y. Fujimoto and F. Okuyama: J. Vac. Sci. Technol. A, **6**(1988)，217.
- (19) G. Wehner: J. Vac. Sci. Technol. A, **3**(1985)，1821.
- (20) G. Wehner: J. Appl. Phys., **26**(1955)，1056.
- (21) G. Wehner: Phys. Rev., **102**(1956)，690.
- (22) H. Tsuge and S. Esho: J. Appl. Phys., **52**(1981)，4391.
- (23) C. Wichersham, Jr: J. Vac. Sci. Technol. A, **5**(1987)，1755.
- (24) J. Dunlop, B. Pouliquen and T. Drinnon: J. Vac. Sci. Technol. A, **11**(1993)，1558.
- (25) 山田裕明，新村俊樹，太田敏行：Semicon. World, **15**(1996)，No. 4, 80.