

# スパッタリング用ターゲットの開発

杉 森 正 敏  
河 原 祐 路

## Development of the Sputtering Targets

Masatoshi SUGIMORI  
Yuji KAWARA

The fabrication of the sputtering targets consists of four processes; preparation of raw materials, forming into a solid body, machining into a final shape, and bonding to backing plates. Each step requires the most suitable technique and conditions to get the targets of best quality. In this report, general fabrication processes of the sputtering targets, especially Cr and Ni-Cr targets developed employing the melting-casting technique, are described.

### 1. スパッタリング用ターゲットについて

#### 〔1〕 スパッタリングの利用分野および種類

薄膜材料はエレクトロニクス分野のみならず、光学分野、精密機械、切削工具、装飾、包装などに広く利用され、その用途はますます拡がりつつある。特にエレクトロニクス技術の発達、薄膜技術の進歩により、VLSI、垂直磁気記録、光記録、光磁気記録、エレクトロルミネセンス、熱電プリンター、ジョセフソン素子、超格子等高度技術の研究、開発が活発に行われ、目覚ましい発達をみせている。さらにこのような技術、機能の高度化は、材料の高品質化、大型化、新規物質への転換といった要求を伴う。

例えば MOS LSI の高集積化が進むと、回路パターンの線幅は小さくなり、256 KDRAMで1.5~2ミクロン、1M以上になると1ミクロン以下となる。当然配線の単位断面積に流れる電流密度は増大し、発熱により配線の温度が上昇する。現在用いられている Al または Al 合金では、 $10^6 \text{A}/\text{dm}^2$  が限界とされ、Mo, W, Ti, Ta 等の高融点金属やそのシリサイドが注目されている。もうひとつの問題として、多結晶シリコンでは高速化に対し、信号遅延による障害がある。そこで多結晶シリコンより抵抗値が低く、しかもシリコン技術と互換性があるシリサイドが研究されている。VLSI 用ゲート電極、配線材料としては、エレクトロマイグレーションやソフトエラ

ーを防ぐため、特にアルカリ金属や放射性元素の量が少ないことが要求される。

今後技術の進歩は更に新しい薄膜材料を要求するであろうし、また新しい材料の夢は多く薄膜に託されている。

スパッタリングは薄膜製造法のひとつで、これに用いられる材料がターゲットである。ターゲットの種類は金属単体から合金、化合物、複合材などに急速に拡大している。スパッタリングの応用分野、用途、ターゲットの種類は Table. 1 に示すようなものがある。

当社ではこれまでいくつかのターゲットを開発し、また開発中である。以下ターゲットの一般的な製造プロセスについて述べ、次いで溶解鑄造法によるクロムおよびニクロムターゲットの開発結果について述べる。

#### 〔2〕 ターゲットの製造プロセス

ターゲットの製造プロセスは原料製造、成型、加工、ボンディングから成る。

##### (1) 原料

ターゲットの条件として

- 板状に加工可能であること
- 理論密度に近い緻密なもので、ガスの吸蔵がないこと
- 合金、化合物は組織が均一であること
- 強度が高く、使用時にソリ、クラック等の発生を起さないこと

があげられる。これらの特性はまず原料として用いる材

Table. 1 Applications and materials of sputtering targets

分野	用途	種類
電子工業	電極・配線	Au, Al, Cu, Cr, Ti, Pt, Mo, W, Ta, Al, Si, PtSi, MoSi <sub>2</sub> , TiSi <sub>2</sub> , TaSi <sub>2</sub>
	抵抗膜	Cr, Ta, Re, TaN, TiN, NiCr, SiCr, TiCr, In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub>
	誘電体膜	AlN, BN, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BeO, SiO, SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , HfO <sub>2</sub> , PbO, MgO, Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , BaTiO <sub>3</sub> , LiNbO <sub>3</sub> , PbTiO <sub>3</sub> , PLZT, ZnS
	絶縁膜	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO, SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	磁性膜	Fe, Co, Ni, Co-Cr
	光記録	Te-C, Te-Se, TeOx-Ge-Sn
	光磁気記録	Gd-Fe, TbFe, GdTbFe, TbDyFe
	超電導膜	Nb, NbN, Nb <sub>3</sub> Sn, Nb <sub>3</sub> Ge, Nb <sub>3</sub> Si
	半導体膜	Ge, Si, Se, Te, SiC, ZnO, ZnSe, CdSe, CdTe, CdS, PbS, PbO <sub>2</sub> , GaAs, GaP, GaN, Mn/Co/Ni/O
	保護膜	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , SiO, SiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub>
	選択吸収膜	SiO/Cr, ZrO <sub>2</sub> /Al, Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	センサー	SiC, Se, Ge
	表示素子	ZnS, ITO, Cr-Cu, SnO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , AlAu
光学工業	コーティング	SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
精密機械	表面硬化膜	Cr, TiN, TiC, SiC, WC
	耐蝕耐熱膜	Al, Zn, Cd, Cr, Ti, Ta, W, TiN, TiC, SiC
	装飾	Ag, Au, Al, TiC, TiN
	潤滑	MoS <sub>2</sub>

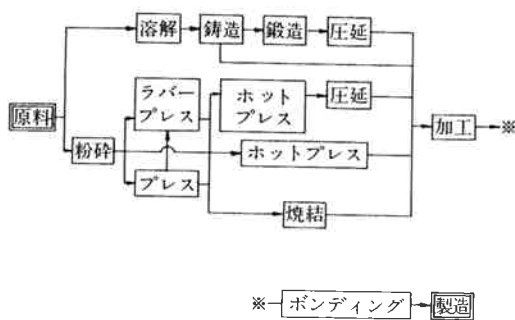


Fig. 1 Flow diagram for production of targets

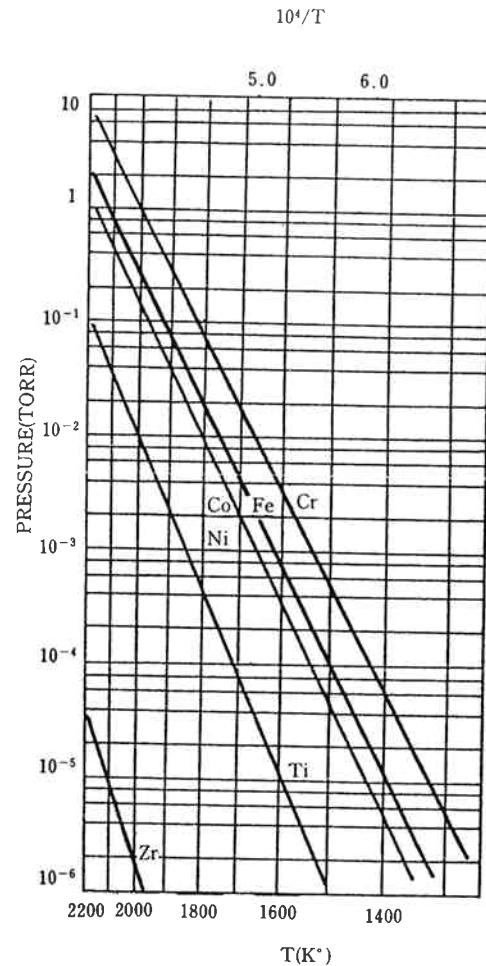


Fig. 2 Vapor pressure of refractory metals

料の性質に影響される。したがって高性能のターゲットの製造には、原料の選択、製造法が重要である。

(2) 成型

ターゲットの主な成型プロセスを Fig. 1 に示す。プロセスは、材料の種類や物性、即ち金属が酸化物かその他の化合物か、あるいは熱安定性、融点、蒸気圧等に基づいて、最も適切なプロセス・条件を選択する必要がある。ただし同じ種類でもその用途や要求される特性によって成型法の異なる場合がある。例えば当社のクロムターゲットは、後述する溶解鑄造法の外に粉末冶金的方法によっても製造されている。

(3) 加工

成型体は切削、研磨加工を行い、必要な形状、大きさに仕上げる。

(4) ボンディング

切削、研磨仕上げされたターゲットはバックングプレートに接着、一体化して製品となる。これをボンディングと呼ぶ。ターゲットはイオンの衝突により高温になるので、バックングプレートは冷却水によって冷却される。ボンディングの良否はターゲットの冷却効率、スパッタ

Table 2 Conditions for chromium melting

溶解方法 条件	ホローカソード・プラズマ法 (H. C. P)	高周波誘導炉溶解 (V. I. M)	エレクトロスラグ再溶解 (E. S. R)	プラズマアーク溶解 (P. A. M)
エネルギー源	プラズマ・アーク加熱	誘導加熱	抵抗加熱	プラズマ・アーク加熱
電源	直流 30V×800A (24KVA)	交流単相 25KW (1000Hz)	直流 Max 50V×2700A	直流 120KVA トーチ 3本
炉体	中空電極 19φ×6φ×300mm 水冷銅ルツボ 100φ×34 ~36φ×125mm	ルツボ 石灰 内径約 80φ 鋳型(鉄製) 50φ×300 mm	電極 42-43φ×360mm 水冷銅ルツボ 100φ×400mm	水冷銅ルツボ 300φmm 鋳型(水冷)
溶解雰囲気	大気中 Arガスシール	真空 Ar ガス置換	大気中 Ar ガスシール	真空 Ar ガス置換
溶解量	約730g/Batch (電極2本)	4 kg/Batch	約6kg/Batch (含むFe)	4.0~7.2kg/チャージ
溶解時間	約 6 分	約 100 分	約 30 分	約 14 分
铸造	溶解層が水冷ルツボ中に 徐々に凝固	金型に炉内铸造	溶解層が水冷ルツボ中 に徐々に凝固	金型に炉内铸造
原料クロム	スタンダード・パウダー (消耗電極に成形)	スタンダード, 脱ガス 品 (フレーク状, プリ ケット状)	スタンダードパウダー (消耗電極に成形)	スタンダード, 脱ガス 品 (フレーク状, プリ ケット状)

リング特性, 耐久性に影響をおよぼす。

ボンディングの方法, 材料もターゲットの物性によって最も適したものを選ぶ必要がある。通常ハンダ, ロウ付, メッキ等が用いられる。

## 2. クロムおよびニクロムターゲットの開発

### 〔1〕背景

クロムは合金元素として優れた耐摩耗性, 耐蝕性, 耐熱性の改善効果を持っており, 鋼の添加合金元素として広く利用されている。また薄膜材料としてもクロムおよびクロム合金は, 光学, 電気特性, 耐蝕性などに優れた特性を持っている。そのため近年スパッタリングが薄膜の製造手段として広く応用されるようになるとともに良質のクロム系ターゲットの要求が高まっている。しかしクロムはその加工性および製造法の点でこのような要求を満たすことは困難とされている。この問題点を解決し, クロム系ターゲットを開発するために, 加工方法の検討を行った。

クロムの加工方法としては, 溶解铸造および粉末冶金に大別されるが, ここでは溶解铸造を中心にクロムおよびニクロムターゲットの製造方法について述べる。

### 〔2〕クロムターゲット

クロムは融点が1900℃と高くまた高融点金属としては Fig. 2 に示すように蒸気圧が高い。熔融状態では活性でありアルミナ, マグネシアといった通常の耐火物では浸蝕されるため, 通常の溶解手段では清浄なインゴットを

得る事は困難とされている。我々はこのクロムの溶解法として Fig. 3 にあげた4通りの方法についてクロム溶解の可能性について検討した。

#### (1) ホローカソード・プラズマ法 (HCP)

原理的には, 消耗電極を用いたアーク溶解である。消耗電極の中心に孔をあけアルゴンガスを吹き込むことによりアーク放電を安定化させ溶解を行なうものである。

溶解物はメタルプールを形成しながら水冷銅ルツボ中に積層凝固されインゴットが形成される。

#### (2) 真空誘導炉溶解法 (VIM)

一般的な金属, 合金の溶解手段として広く利用されている。ルツボ中の原料に誘導コイルによる誘導電流を流し, 原料を直接加熱溶融する。クロムの溶解では, 生石灰をルツボとして用いた。

#### (3) エレクトロスラグ再溶解 (ESR)

鉄鋼分野では特殊鋼等の二次溶製法として用いられる方法で, HCP 法と同様に消耗電極を使用するが熱源としては, 電極とルツボの間に形成された溶解スラグ層の抵抗加熱により電極を溶解するものである。

#### (4) プラズマアーク溶解 (PAM)

非消耗型の直流アークプラズマである。水冷銅ルツボ中の原料をプラズマアークにより溶解するものである。

Table 2 に各溶解法の試験条件を示す。いずれの場合においてもクロムの溶解は可能であった。Table 3 には溶解品の化学分析の結果を示す。化学分析値については大きな差は無いが ESR 法の酸素が若干高い。溶解品の

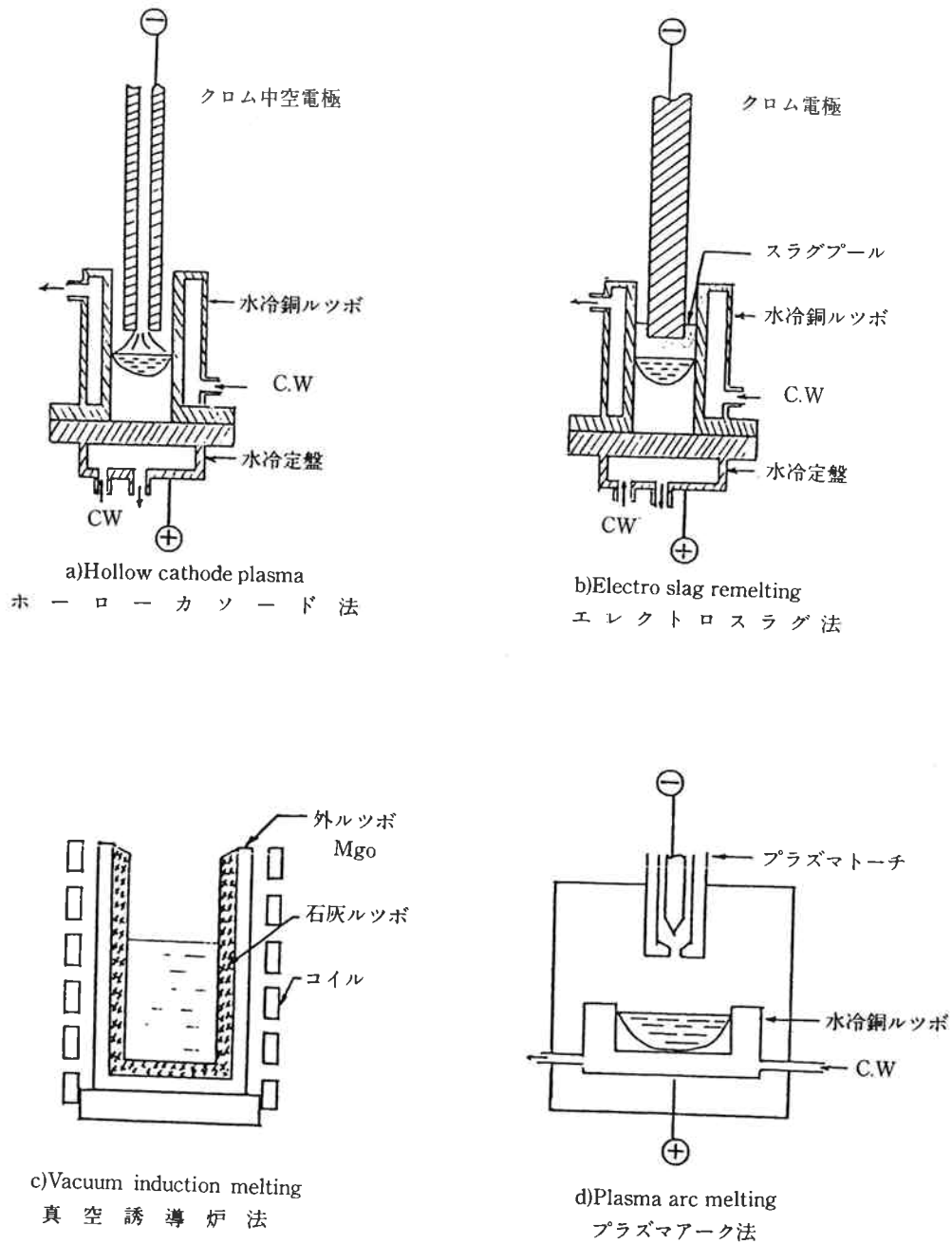


Fig. 3 Schematic diagram of chromium melting

Table 3 Chemical compositions of ingots

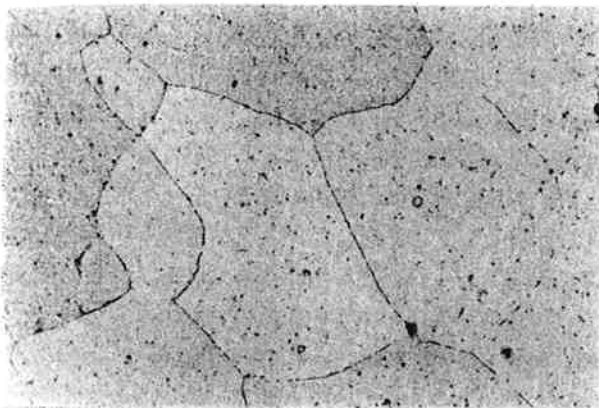
Method	Element						
	Fe	Al	Si	S	C	O	N
H C P	0.19	0.004	0.007	0.013	0.020	0.03	0.004
V I M	0.14	0.008	0.044	0.006	0.014	0.12	0.004
E S R	0.20	0.007	0.008	0.020	0.04	0.59	0.011
P A M	0.08	0.004	0.006	0.017	0.005	0.11	0.017

Table 4 Hardness of ingots

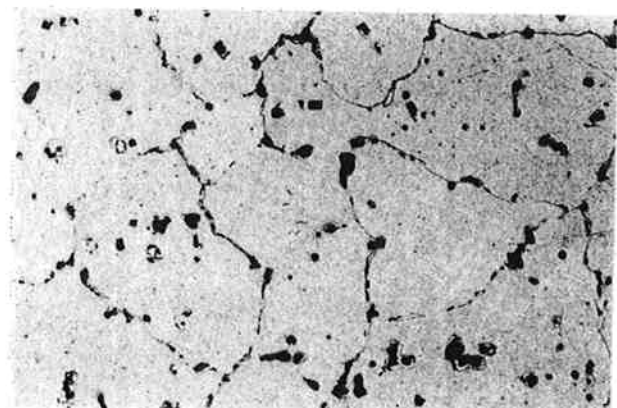
サンプル	硬度 Hv
H C P	123~127
E S R	145~159
V I M	117~119
P A M	125~129

Table 5 Comparison of technical and economic evaluation of melting

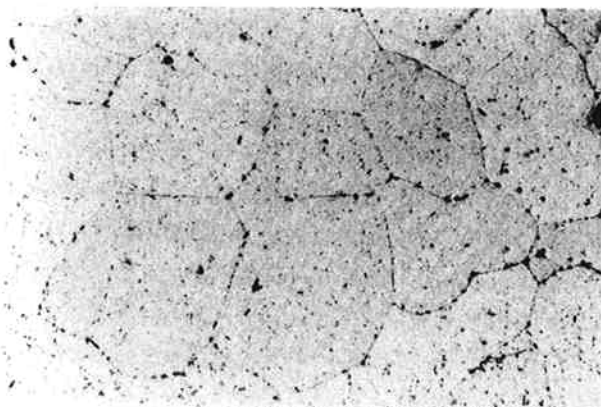
条 件	ホローカソード・プラズマ法 (H. C. P)	高周波誘導炉溶解 (V. I. M)	エレクトロスラグ再溶解 (E. S. R)	プラズマアーク溶解 (P. A. M)
操 業 性	電極製造工程が必要 溶解速度 大 フラックス処理が必要	原料前処理 不要 廃ルツボ (生石灰) の処理必要 半連続化も可能	電極製造工程が必要 溶解速度 大 フラックス処理が必要	溶解速度 大 半連続化可能
電 力 消 費	小	小	中	大
設 備 費	小	大	小	大
加 工 性	インゴット形状はルツボ形状はルツボ形状により制約を受ける。	ターゲット形状に近い形で casting 可能	インゴット形状はルツボ形状により制約を受ける。	ターゲット形状に近い形で casting 可能
スケールアップの可能性	電極の接合, 強度等の問題あり。設備自体はスケールアップ可能	生石灰ルツボの大型化の条件および casting 法に問題あり。炉のスケールアップは容易	電極の接合, 強度等の問題あり。設備自体はスケールアップ可能	casting 法に問題あり。炉のスケールアップは容易
他 へ の 応 用	高融点金属の溶解可能	合金溶解に最適	高融点金属の溶解可能性あり	高融点金属の溶解精錬が可能



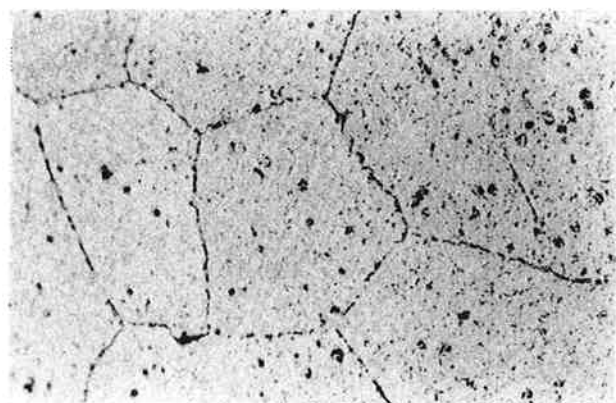
a) Hollow cathode plasma



b) Electroslag remelting



c) Vacuum induction melting



d) Plasma arc melting

Photo 1 Microstructures of Ingot

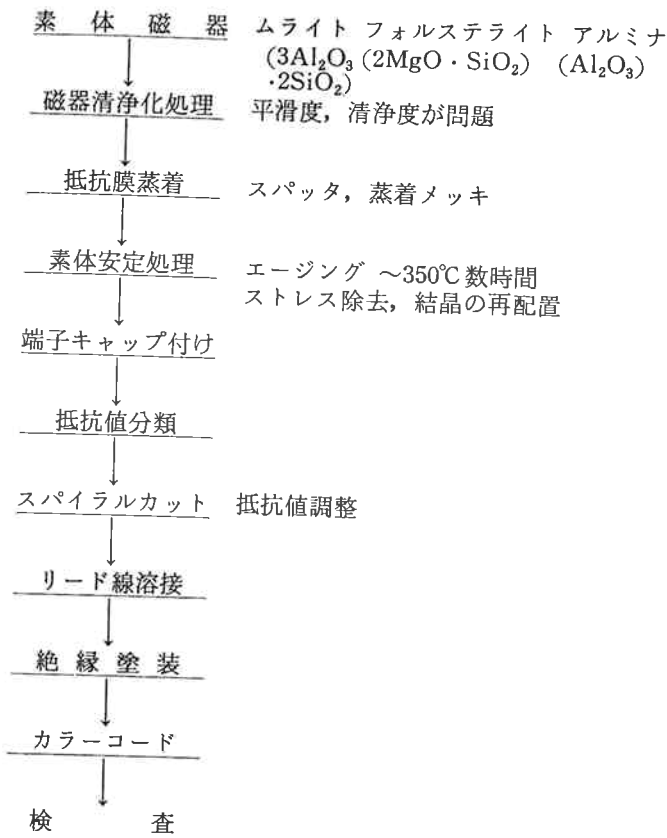


Fig. 4 Flow diagram of metal film resistors

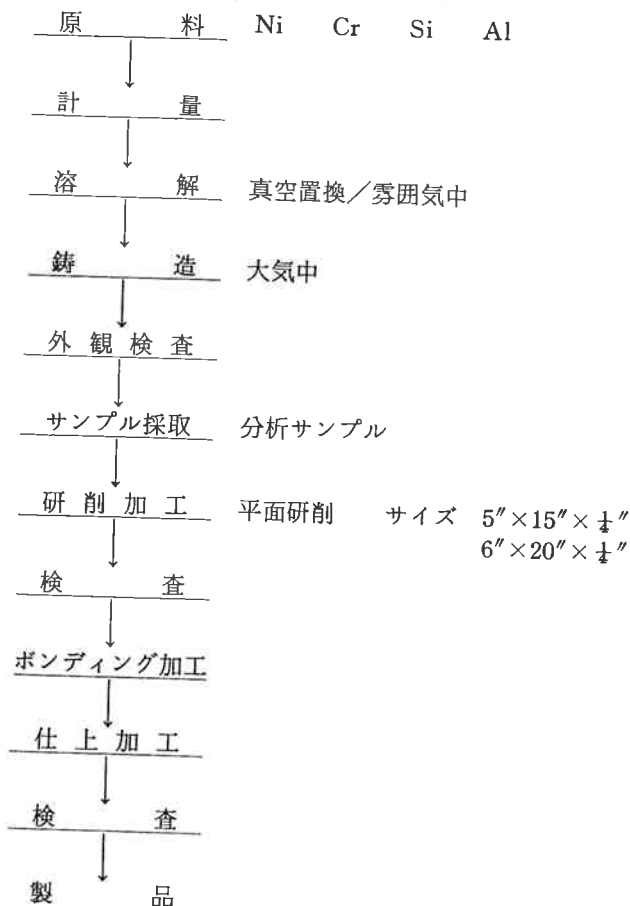


Fig. 5 Flow diagram of Ni-Cr Target

顕微鏡組織写真を Photo-1 に示す。ESR 法ではインゴット中へのスラグのまき込みがかなり認められる。他の方法ではほぼ同等の組織を示している。Table 4 にビッカース硬度の結果を示す。ESR 法がもっとも高く、VIM 法が低い値を示すが溶解法による差はそれほど無い。

Table 5 に各溶解法によりクロムの溶解加工を行なった場合の技術的問題、生産性等についての比較をまとめた結果を示す。HCP, ESR 法については溶解の前段階として焼結法による電極製造の工程が必要である。この電極製造は工程が複雑となるばかりでなく電極の強度、あるいは電極相互間の接合方法等の大きな技術的問題を持つ。また PAM は電力消費量、設備費等のコスト面で問題がある。VIM 法はルツボの大型化の問題はあるが合金等の溶解が容易であるという利点もあり、ターゲットの溶解加工方法として適していると考えられる。

〔3〕 ニクロムターゲット

ニクロムターゲットは固定抵抗器の一種である金属被膜抵抗器の薄膜材料として用いられる。Ni-Cr 合金は比抵抗が高く、その酸化皮膜はち密で耐熱性にすぐれているが抵抗の温度係数が大きいために抵抗薄膜として使用する場合には通常 Si Al 等を添加して温度係数の調整を行なう。これによって金属被膜抵抗器は他の抵抗器には見られぬ、高精密度、高安定度、高信頼度、低温温度係数、小型化などの多くの特長を得ることが可能である。

Fig. 4 に金属被膜抵抗器の製造フローを示す。薄膜の形成手段としては蒸着、スパッタが用いられるが生産性の面からスパッタが多く用いられている。蒸着の場合はクロムの方が蒸発しやすいために 80Ni-20Cr をベースにした合金が用いられるが実際の膜組成は 50Ni-50Cr 程度と言われる。一方スパッタはそのような組成ズレを起こさないため通常 50Ni-50Cr をベースとし Si, Al を添加した多元合金がターゲットとして用いられる。

Fig. 5 にニクロムターゲットの製造フローを示す。シリコン 1~6% 程度の組成のものをもっとも用いられるがこの組成範囲では融点は  $1300^\circ C$  前後であり、アルミナ、マグネシア等のルツボを用いた溶解が可能である。溶解は大気中でも可能であるが良質のターゲットを得るためには真空あるいは雰囲気ガス中での溶解が好ましい。

铸造品は所定の形状サイズに加工後、ターゲット電極となる銅板に接着 (ボンディング) する。ターゲットの接着には樹脂によるものとメタルによるものがあるが一般には冷却効率等の面で優れているメタルボンディングが採用されている。

これらの方法で作製したターゲットにより Table 6 に示した条件でスパッタを行なった結果得られた抵抗器は、抵抗温度係数 (TCR)  $\pm 5 \text{ ppm}/^\circ C$  以内であり寿命テ

Table 6 Conditions for sputtering

Residual pressure	$2 \times 10^{-6}$ torr
Operating pressure	$10^{-2} \sim 10^{-3}$ torr
Sputtering power	2.0~3.0kW
Sputtering time	10~15min
Composition of target	Ni-Cr-Si(3%)

トでも、150°C、2000Hr で抵抗値変化率 (4R)  $\pm 0.2\%$  以下という高精度のものであった。

### 3. まとめ

現在スパッタリングの技術は広い分野に応用されるよ

うになっており、それともなってターゲットの要求もきわめて多様化している。さらにターゲットの純度、性能等に関しても、その要求は年々きびしくなっており、ターゲットの製造方法についても多様化している。したがって当社では、単に溶解法だけでなく粉末冶金法等についても独自の技術を開発している。さらに使用する原材料についても独自の精製技術を開発し、それぞれの目的に適したターゲットを生産し、また開発を行っている。