

スパッタリングターゲットのパーティクルレス化の研究

第1報 タングステンシリサイドターゲットにおけるパーティクルレス化

樋	高	宏	昭
花	輪	浩	一
田	中	博	志
関	根	慎	二
竹	林	忠	夫

Study on the Lessening of Particulate Contamination due to Sputtering Targets

(1) Tungsten Silicide System

Hiroaki HIDAKA
Koichi HANAWA
Hiroshi TANAKA
Shinji SEKINE
Tadao TAKEBAYASHI

This paper reports the study on the lessening of particulate contamination on deposited films due to WSi_x sputtering target for ULSIs. Mechanism of the particle emission was examined in relation to the cone growth on target surface. From the observations of target surface, it was suggested that the cones were originated from pores and coarse grains of excess silicon present in the target. The sintering behavior of WSi_x powder was found to be dominated by the plastic deformation and the original forms of silicon. Evaluation of various samples sintered by hot pressing process revealed the followings; a) reduction of pores decreased both cone formation and particulate contamination, and b) full dispersion of excess silicon brought further decrease of both.

1. はじめに

半導体をはじめ、表示デバイスや記録メディアなどの薄膜デバイスの高集積化、高品位化が進むなかで、薄膜材料としてのスパッタリングターゲットへ新たな要求が出ている。そのひとつが薄膜上へ堆積付着するパーティクルの低減・抑制である。特に、DRAM, SRAM 等メモリー用 LSI では、その高集積化に伴って配線幅は $1\ \mu\text{m}$ 以下にまで細くなり、従来問題にならなかったサイズの堆積パーティクルも断線等の原因となるため、その

低減化が強く求められるようになってきた。

タングステンシリサイド（以下、 WSi_x と称する）は高い電気伝導性と化学的な安定性から、4MDRAM 以降の LSI において、電極材料として用いられている。この WSi_x 薄膜用ターゲットではスパッタリングによってパーティクルが発生しやすいとされている。しかしながら、その発生メカニズムは十分に解明されてはおらず、従って、パーティクル抑制方法も明確ではなかった。

本報告では、まず、パーティクル発生メカニズムに

ついて検討し、ターゲット表面上に形成される突起物（コーン）を起源とするモデルを設定した。次に WSi_x ターゲットを用いた予備実験において、コーン発生因子を抽出し、その因子制御による低減法を考察した。低減法に基づいてラボサンプルの試作を行うに先立ち、夫々の因子に影響を及ぼす焼結過程の検討を行った。検討結果に基づいて試作した種々のターゲットサンプルについてスパッタリングテストを実施し、ウェハーへの堆積パーティクルの目視定量により、その低減効果を確認した。

2. パーティクル発生モデル

通常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、電流密度がともに高い異常グロー放電領域で行われている。この領域は、アーク放電領域に隣接しているため、成膜中にアーク放電が発生することがあり、これを異常放電と称している。異常放電の原因の一つとして、ターゲット表面の突起状の生成物（以下、コーンと称する）が考えられている¹⁾。コーンの周りでは電界強度が上昇し、コーンをアークスポットとした異常放電が発生する。異常放電によってコーン部では電流密度が著しく増加し、コーン内部の温度が急激に上昇する。この温度上昇で、コーン内部で局所的な気化がおり、この圧力でコーンの一部が爆発飛散する。あるいは、局所的に熱膨張が起これ、その部分が弾き飛ぶ。この飛散物が膜上に飛来しパーティクルとして堆積付着するモデルを想定した。これを Fig. 1 に示す。

3. コーン発生モデル

コーンへの異常放電発生によるパーティクル発生モデル

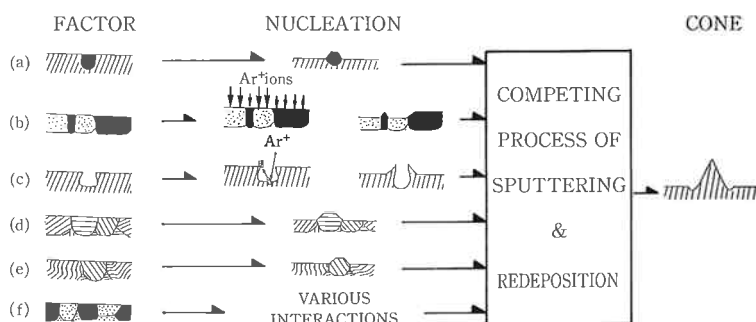


Fig. 2 Proposed models of cone formation on sputtering target. Factors of cone nucleation: (a) impure particle or 2nd phase. (b) high-electric-resistivity grain. (c) pore. (d) orientation of grains. (e) stress and strain. (f) various interaction in multi-phase target.

ルで重要となるのは、ターゲット表面にどの様にコーンが発生するかである。そこで、スパッタリングターゲットにおけるコーン発生に対して Fig. 2 に挙げた6つのモデルを考えた。これらを以下に説明する。

(A) 不純物粒子または第2相の存在 (Fig. 2(a))

ターゲット表面の不純物粒子は、構成原子の特性や化合状態によりスパッタ率が低いと、この部分はスパッタの進行が遅いため、コーンとして残る²⁾。また、不純物粒子が電気的に絶縁性である場合、チャージアップによる入射スパッタイオンの減少のためスパッタの進行が遅れ、コーンとして残る。

(B) 電気抵抗率の異なる結晶粒の存在 (Fig. 2(b))

これはターゲット表面における電位の分布に関係している。抵抗の高い部分は電圧降下が大きく、負電位の絶

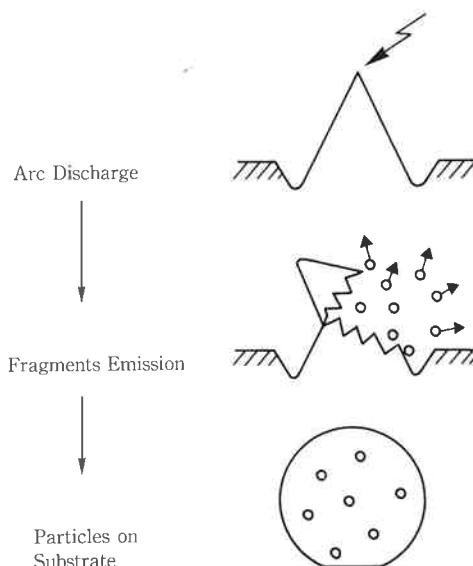


Fig. 1 Schematic illustration of particle emission due to an arc at cone on sputtering target.

対値は低抵抗の部分より小さくなる。これにより、高抵抗部へ入射するスパッタイオンのエネルギーは小さくなる。このエネルギー低下によってスパッタ率が低い部分ができ、その部分がコーンとして残る。

(C) ポアの存在 (Fig. 2(c))

ポア内部から飛散してくるスパッタ粒子が、ポアの縁に再堆積して核ができる。この核は再堆積により成長し、さらに、スパッタリングによる形状変化を受けて、円錐状のコーンが形成される。

(D) 結晶粒の結晶方位の相違 (Fig. 2(d))

結晶方位によるスパッタ率の相違から、スパッタされにくい結晶粒が残りコーンとなる。

(E) 応力や歪み (Fig. 2(e))

局部的に応力や歪みがあると、スパッタ率の異なる部分が形成され、スパッタ率の低い部分がコーンとして残る³⁾。

(F) 多相系における相互作用 (Fig. 2(f))

扱う系によって様々な場合がある。例えば、多相系のターゲットでは、その一つの相の上へ他の相の原子が飛来して再付着（スパッタされた粒子がガス分子による散乱をうけてターゲット上に戻ってくる現象⁴⁾）する。この再付着原子が、いわゆるシードとして作用してコーンが発生する^{5), 6), 7)}。

4. スパッタ後のターゲット表面観察とコーン発生抑制方法

(1) スパッタ後のターゲット表面の観察

WSi_x ターゲットのスパッタ後の表面のコーンの観察を行い、形態的な特徴からコーン発生モデルと対応させた。

(1) 実験方法

焼結体ターゲット（相対密度95.6%）のマグネトロンスパッタを実施した。スパッタ後のターゲットの表面の走査型電子顕微鏡（SEM）観察を行った。さらに、エネルギー分散型X線分光法（EDS）による組成分析を行った。スパッタリングは、Ar ガス圧 0.9 Pa、投入電力は 0.15 kW で約2時間以上行い、スパッタ前の表面形状の影響を除いた。

(2) 結果および考察

スパッタ後のターゲット表面には Fig. 3~5 に示されるコーンが観察された。Fig. 3 に示されるコーンは、その先端部にターゲットと異なる組織を有している。図中、矢印で示した部分を EDS で分析した結果、不純物成分として Cl, Ni, Ar, S が検出された。このうち、Ar

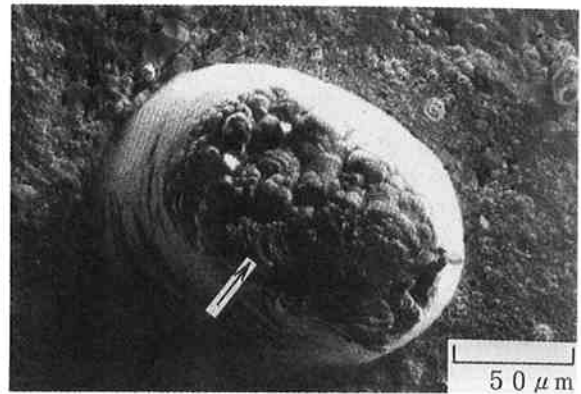


Fig. 3 SEM image of a typical cone from which impurities were detected by EDS measurement. Cl, Ni, Ar and S were detected at the top part (indicated by an arrow) of the cone. (Viewing angle in SEM is Odeg. relative to the sample's normal.)



(a)



(b)

Fig. 4 SEM images of typical cones formed at pore edges. (a) matured cones. (b) (supposedly) nuclei of cone. (Viewing angle in SEM is 45 deg. relative to the samples' normal.)

はスパッタガスの一部がターゲット中に取り込まれたものと考えられる。Fig. 4(a), (b) に示されるコーンはポ

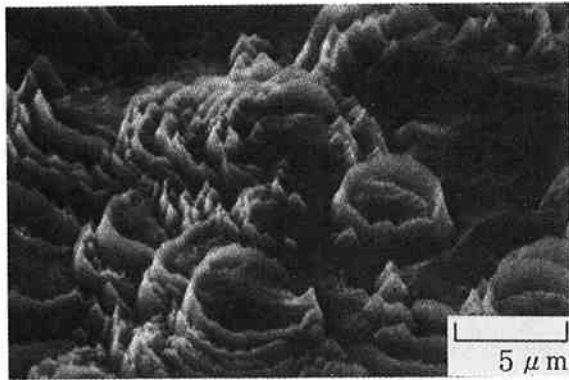


Fig. 5 SEM image of typical cones formed on coarse grains of excess Si. Rounded or wave-like shapes should be noticed. (Viewing angle in SEM is 45 deg. relative to the sample's normal.)

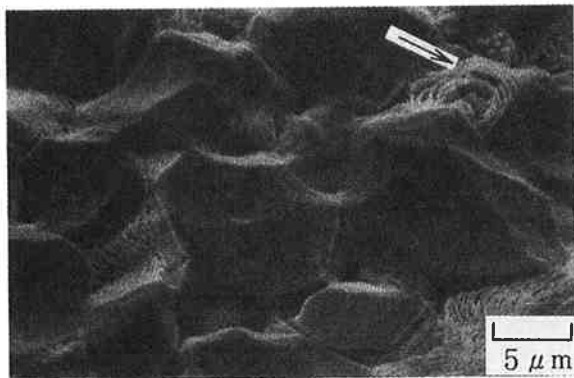


Fig. 6 SEM image of sputtered WSi_x target surface without pore or coarse grain of excess Si. No cone formed on WSi_2 grains. Striped morphology is observed on fine Si grains. (Arrow indicates a fine Si grain. Viewing angle in SEM is 45 deg. relative to the sample's normal.)

アの周辺に発生している。Fig. 5 に示されるコーンは、ターゲット組織中の粒径約 $20\ \mu\text{m}$ 以上の粗大な余剰 Si 部に発生したものである。また、Fig. 6 は、ポアや粗大な余剰 Si の存在しない部分である。この部分の WSi_2 部にはコーンは発生していない。また、図中、矢印で示したような微細な余剰 Si 部には、縞状の表面形状が観察される。これは、Fig. 5 と同類のコーンと考えられるが、その大きさは非常に小さくサブミクロン以下である。

観察されたコーンをコーン発生モデルから考察する。Fig. 3 に示されるコーンは、モデル(A)に対応しており、不純物粒子に起因していると考えられる。Fig. 4(a), (b) に示されるコーンはモデル(C)に対応しており、ポアに起因していると考えられる。また、Fig. 4(b) にみられる

のはコーンが発生する時の核と思われる。Fig. 5 に示されるコーンは、モデル(F)に対応していると思われ、 WSi_2 部分の W が余剰 Si 上へ再付着して発生したものと考えられる⁸⁾。このコーンは、円環ないし波形状をしており、非常に特異な形状をしている。他のモデル(B), (D), (E)に対応するコーンは観察されなかった。

(2) コーン発生抑制方法

WSi_x ターゲットでは、コーン発生モデル(A), (C), (F)でのコーン発生が支配的であることが判った。すなわち、コーンは、①ポア、②粗大な余剰 Si、③不純物粒子に起因して発生する。このことから WSi_x ターゲットにおいては、これらの因子①、②、③を制御すれば、コーンの発生を抑制することができる。さらに、コーンへの異常放電発生によるパーティクル発生モデルによると、コーンの発生が抑制できれば、パーティクルの発生が低減できると予想される。

5. WSi_x ターゲットの焼結特性

前章で述べたように、 WSi_x ターゲットでは①ポアの低減と②Si の均一分散化を実現すればコーンの発生を抑制できると予想される。そこで、ラボサンプルを

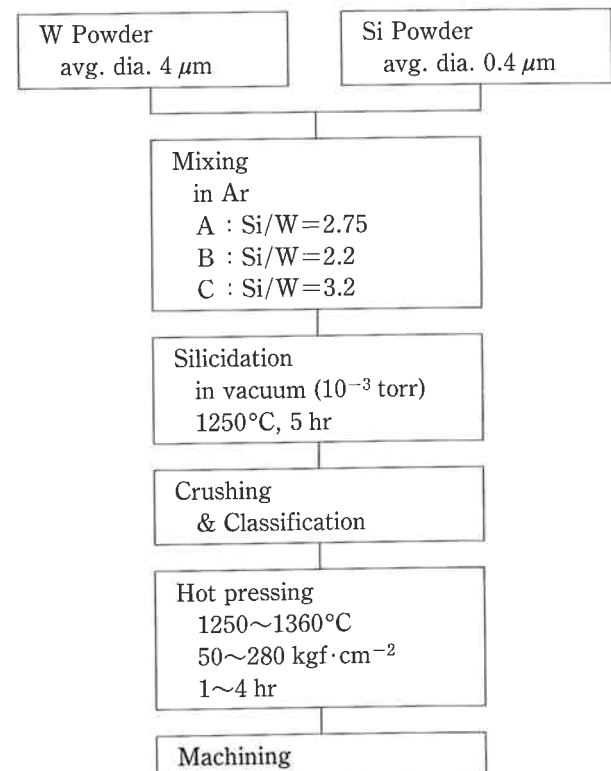


Fig. 7 Schematic diagram of WSi_x target fabrication by hot pressing.

Fig. 7 に示すホットプレス (HP)・プロセスで作成することとし、作成において重要となる焼結特性を調べた。

〔1〕 実験方法

原料粉末としては、高純度W粉末 (平均一次粒径 4 μm) と高純度 Si 微粉末 (平均一次粒径 0.4 μm) を用いた。これらを所定量秤量、混合した後、真空炉にて硅化反応を行った。この反応で得られた仮焼体を粉砕し、ホットプレス成型用原料の硅化粉末とした。

硅化粉末としてはまず、Si/W 組成比が2.75のものを作成した。さらに、焼結組織に対する硅化粉末の特性の影響を調べるために、粉砕条件を変えることによって、その粒径を変え、3水準 (A1), (A2), (A3) とした。また、焼結特性に対する余剰 Si の寄与を調べるために、Si/W 組成比が2.2の (B) 粉末、同組成比が3.2の (C) 粉末を用意した。これらの粉末の特性を Table 1 に示す。

これらの硅化粉末を、ホットプレスにより加圧焼結し、 WSi_x 焼結体を得た。この焼結体についてポア量の測定と、SEM による組織観察を行った。ポア量は理論密度と実密度の差から算出した。密度測定はアルキメデス法により行った。

〔2〕 結果及び考察

(1) ホットプレス焼結体の組織の特徴

硅化粉末 (A1) における加圧保持温度と焼結体の密度との関係を Fig. 8 に示す。 WSi_x 焼結体の密度は、1350°C までは焼結温度の上昇とともに直線的に上昇している。さらに 1360°C では急激に上昇した。Fig 9 は、焼結体の組織写真である。1350°C で加圧保持した焼結体は、 WSi_2 粒の平均粒径 ; 3.2 μm となっている。さ

らに、1250°C で加圧保持した焼結体では WSi_2 粒は平均粒径 ; 3.3 μm である。一方、1360°C で加圧保持した焼結体の組織は、 WSi_2 粒が平均粒径 ; 60 μm となり、粗大化している。

まず、1350°C 以下での焼結について考察する。この温度領域では WSi_2 粒はほとんど粒成長していない。粒成長しない理由は、以下のように考えられる。 WSi_2 の場合、一般にいわれる粒成長開始温度 ($T=2/3 T_M$ ただし T_M は絶対温度による融点) が 1350°C と見積もられる。また、 WSi_2 の粒間には Si が存在して粒と粒の物理的な接触を妨げているからであると思われる。 WSi_2 粒の変形、成長はほとんど見られていないことよ

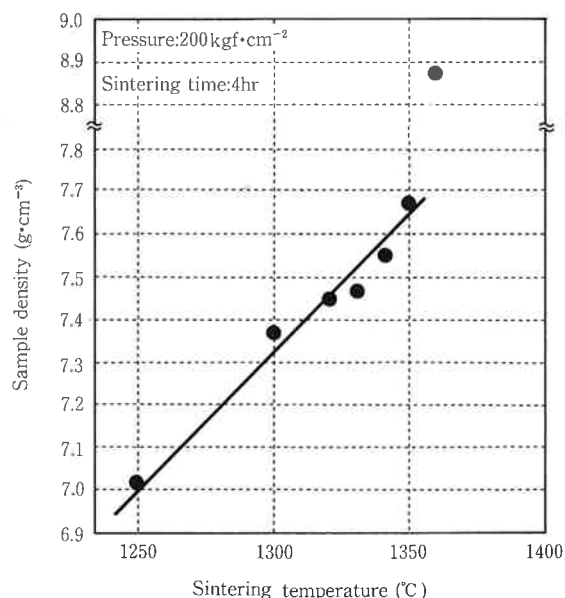


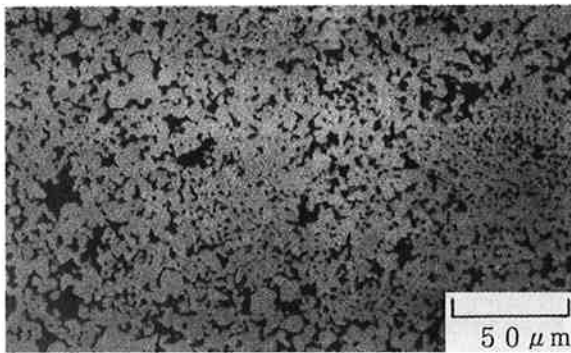
Fig. 8 Relation between sintering temperature and sample density. (pressure: 200 kgf·cm⁻², sintering time: 4 hr, powder; A1)

Table 1 WSi_x powders for the experiments.

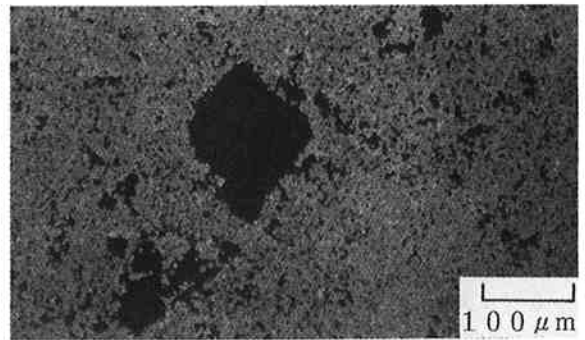
Powder	Molar ratio (Si/W)	Crushing conditions	Average particle size	Max. size of Si particle
A1	2.75	-100 mesh	70 μm	150 μm
A2	2.75	-100 mesh + N. B. M.*1 50 hr	10 μm	30 μm
A3	2.75	-100 mesh + P. B. M.*2 4 hr	5 μm	10 μm
B	2.2	-100 mesh	70 μm	150 μm
C	3.2	-100 mesh	70 μm	150 μm

*1 N. B. M. represents Normal Ball Milling.

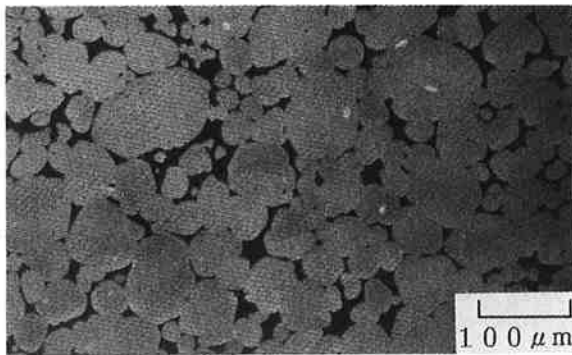
*2 P. B. M. represents Planetary Ball Milling.



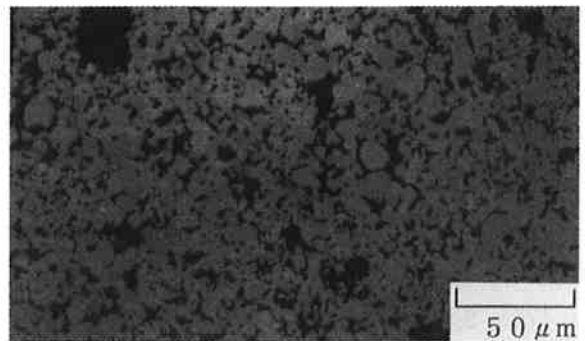
(a)



(a)



(b)



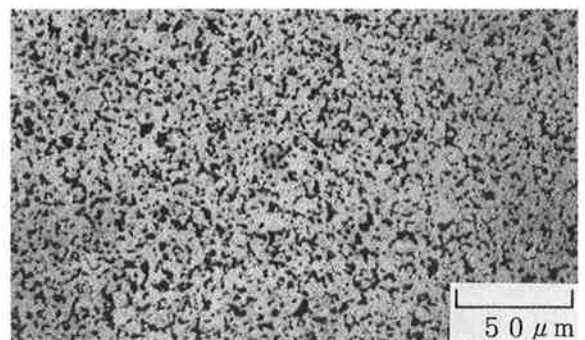
(b)

Fig. 9 Microstructure of sintered WSi_x .
 (a) sintering temperature: 1350°C.
 (b) sintering temperature: 1360°C.

り、焼結体の緻密化には余剰 Si が寄与していると考えられる。

1360°C での焼結では、 WSi_x の組織写真から、 WSi_2 粒子が球形を呈し、この粒子と Si 部の界面が滑らかである。このことから、Si の液相の出現が示唆される。融点 1412°C の Si がこの温度で融解する理由を次のように考えている。 WSi_2 と Si の共晶点は 1400°C であること⁹⁾、さらに、固体 Si の密度は 2.33 g/cm³ (27°C) であるのに対して液体 Si の密度は 2.53 g/cm³ (1412°C) であるので、加圧状態では融点が降下することである。このことより、1350°C より高い温度での焼結は液相焼結と考えられ、 WSi_x の緻密化は、液相を介した物質移動及び粒間への液相の侵入によるものと考えられる。

硅化粉末中に含まれる余剰 Si の最大粒径の異なる粉末 (A1), (A2), (A3) の焼結体の組織写真をそれぞれ Fig. 10(a), (b), (c) に示した。加圧保持温度は 1350°C である。Fig. 10(a) では、硅化粉末中に含まれる余剰 Si の粗大な粒子がそのまま焼結組織に残留している。余剰 Si の最大粒径が小さな硅化粉末の焼結体では Si は粗大化することなく均一に分散している。この焼結条件では、Si が均一分散化された硅化粉末におい



(c)

Fig. 10 Microstructure of sintered WSi_x .
 (a) sintered body of A1 powder.
 (b) sintered body of A2 powder.
 (c) sintered body of A3 powder.

ては、焼結時に Si が凝集して粗大化することはないことが判る。

(2) 余剰 Si の寄与

余剰 Si の存在量の異なる (B), (C) 粉末を用いて焼結した。各プロセスごとの密度増加分を比較した結果を Fig. 11 に示す。1000°C 保持過程 (ゾーン3) 及び 1000°C から 1350°C までの昇温過程 (ゾーン4) では、(C) の密度増加の方が大きく異なっている。(B) 粉末で得られた焼結体の密度は96%, (C) 粉末では、密度99%であった。

硅化粉末は、 WSi_2 粒と Si 粒の混合体である。した

がって、このプロセスにおける緻密化の進行は、①圧力付加による粉末粒子の再配列、② WSi_2 粒の焼結、③ WSi_2 粒の隙間にある余剰 Si の焼結、④ WSi_2 粒の隙間（ポア部）への余剰 Si の侵入、充填により行われると考えられる。

Fig. 11 において 1000°C の圧力増加時の密度上昇は、①によるものと思われる。余剰 Si の多い（C）粉末における、ゾーン3、ゾーン4での緻密化の進行は③、④によるものと思われる。Si は半金属であり、常温では塑性変形能を持たないが、1000°C 以上の高温では塑性変形能を持つことが、結晶学的な考察から示されている¹⁰⁾。（C）粉末の焼結体は、 WSi_2 粒の隙間（ポア部）への余剰 Si の侵入、充填による緻密化の進行によりポアが減少している。これに対して、（B）粉末では、余剰 Si が少ないので③および④での緻密化はなく、焼結体には体積分率4%のポアが残留している。

(3) ポア含有量と粗大 Si の制御方法

WSi_x ターゲットの焼結特性の解析から以下のことが判った。ポア含有量は、 WSi_2 粒の隙間への余剰 Si の侵入、充填による緻密化の進行を利用することにより制御できる。余剰 Si の存在形態は硅化粉末中の余剰 Si の存在形態により制御することができる。

6. ターゲット試作とパーティクルの評価

(1) ポア含有量の制御とコーン発生

硅化粉末として、先に述べた（A1）粉末を用いて、ポア含有量を制御したターゲットを試作した。加圧保持温度と、加圧力を変えることにより WSi_2 粒の隙間への余剰 Si の侵入、充填による緻密化の進行を制御した。この方法により、ポア含有量が0~26%の焼結体が得られた。この焼結体から直径 76 mm、厚さ 3 mm の円盤を切り出し、スパッタリングターゲットとした。このスパッタリングターゲットを Table 2 に示す条件でスパッタを実施し、スパッタ表面の観察を行った。

Fig. 12 はポア含有量ゼロのターゲットのスパッタ後の表面観察写真である。Fig. 13 に、ポア含有量と 5 μm 以上のコーンの発生密度の関係をまとめた。ポア含有量の減少と共にコーンの発生密度は減少している。先に予想したように、ポアの低減によりコーン発生を抑制できることが判明した。

Table 2 Sputtering conditions.

Cathod type	planer DC magnetron
Input power	0.15 kW
Sputtering gas	Ar
Pressure	0.9 Pa
Pre-sputtering	2 hr
Substrate	$\phi 3$ inch Si wafer
Film thickness	5000 Å

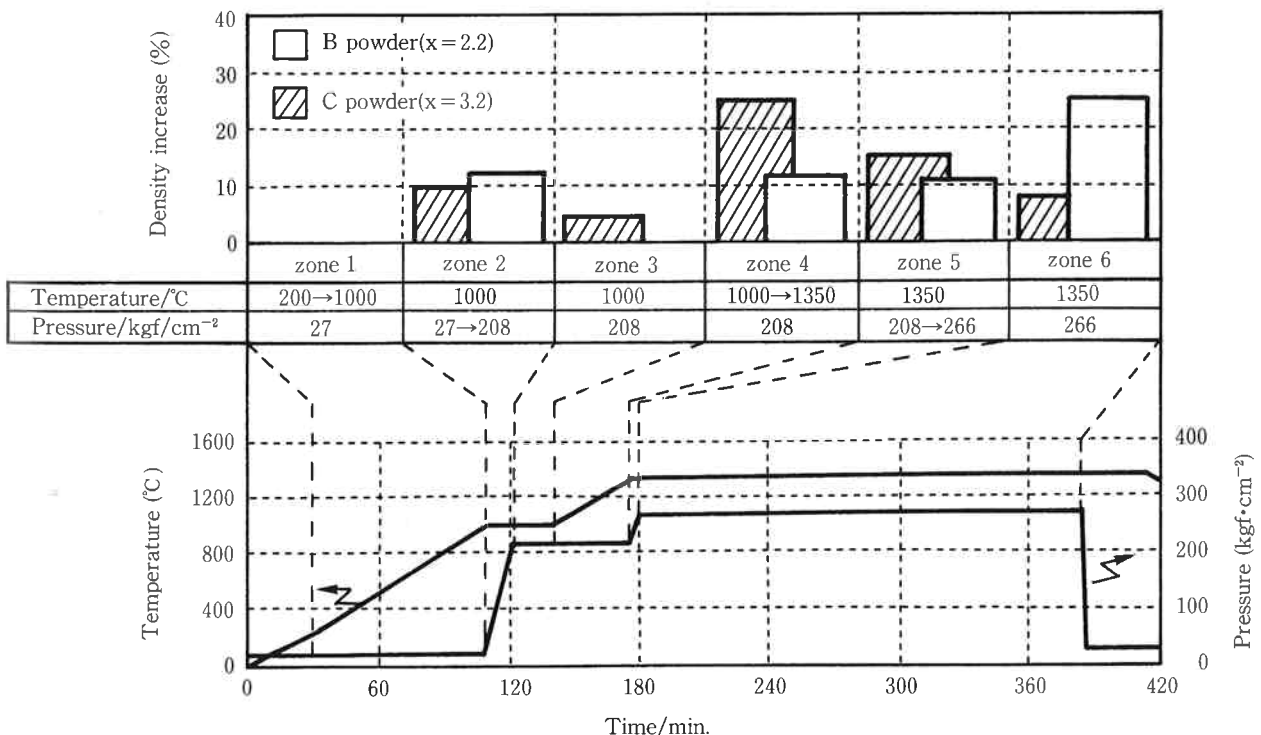


Fig. 11 Hot pressing process pattern and density increase.

〔2〕 Si の均一分散化とコーン発生

粗大な Si 粒を含まない (A3) 粉末を用いて、余剰 Si の存在形態を抑制したターゲットを試作した。密度の測定から、このターゲットはポア含有量ゼロであった。このスパッタリングターゲットを Table 2 に示す条件でスパッタし、スパッタ表面の観察を行った。Fig. 14 はスパッタ後の表面観察写真である。コーンの発生は見られなかった。余剰 Si の存在形態を制御し、Si を均一分散化することにより、コーン発生を抑制できることを確認した。

〔3〕 パーティクル発生量の評価

試作したターゲットを用いて Table 2 に示す条件でスパッタリング成膜を行った。膜上のパーティクル堆積量を目視により計数した。パーティクルの計数下限サイズは $3\mu\text{m}$ である。

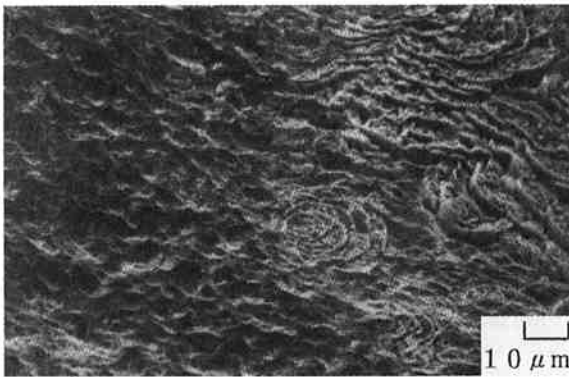


Fig. 12 SEM image of pore-free target after sputtering. (Viewing angle in SEM is 45 deg. relative to sample's normal.)

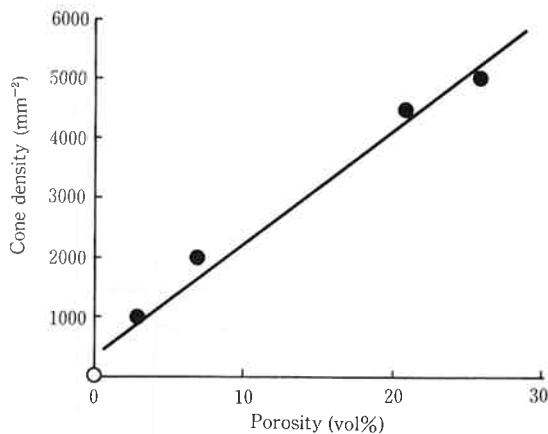


Fig. 13 Relation between porosity and cone density of WSi_x targets
○: Porosity is null.
●: Porosity is finite.

コーンの発生密度とパーティクル発生量の関係をまとめると、Fig. 15 に示すようになる。コーンの発生密度が減少すると、パーティクル発生量も減少している。ポア含有量ゼロのターゲットでは膜上のパーティクル量は $14\text{個}/\phi 2\text{インチ}$ であった。また、Si を均一分散したターゲットでは $2\text{個}/\phi 2\text{インチ}$ であった。コーンの発生密度とパーティクル発生量の間に相関が得られた。

7. ま と め

スパッタリングターゲットのパーティクル低減化研究の第一段階として、 WSi_x ターゲットを取り上げた。

まず、パーティクル発生メカニズムについて考察した。コーンへの異常放電発生によるパーティクル発生モデルを採用した。これを基に、ターゲット表面のコーン発生因子について考察し、これを、

- (A) 不純物粒子または第二相の存在
- (B) 電気抵抗率の異なる結晶粒の存在
- (C) ポアの存在
- (D) 結晶粒の結晶方位の相違
- (E) 応力や歪み
- (F) 多相系における相互作用

とし、モデルとして整理した。

次に、スパッタ後のターゲット表面の観察を行った。観察されたコーンに対して、コーン発生モデルを適用した。 WSi_x ターゲットでは、モデル(A), (C), (F)でコーンが発生することが判った。この結果から、因子；①ポア、②粗大な余剰 Si、③不純物粒子を制御すれば、コーンの発生を抑制でき、さらに、パーティクルの発生が低減できると予想された。

コーン発生因子を制御したラボサンプルの作成を目的

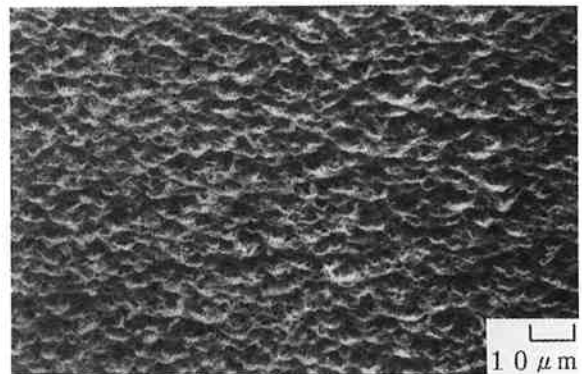


Fig. 14 SEM image of sputtered WSi_x target in which excess Si is fully dispersed. (Viewing angle in SEM is 45 deg. relative to sample's normal.)

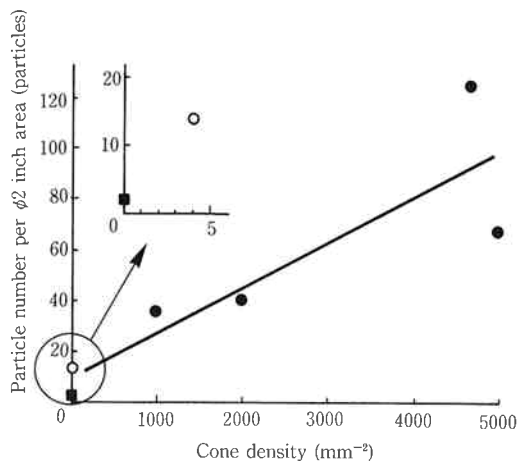


Fig. 15 Relation between cone density and particle number of WSi_x targets of various porosity.

- : porosity is null.
- : porosity is finite.
- : excess Si is fully dispersed.

に、 WSi_x ターゲットのホットプレスによる焼結特性を調べた。その結果、緻密化は、主として Si の塑性変形で進行する事が判った。さらに、以下の事が明らかとなった。

- (1) ポア含有量は、 WSi_2 粒の間への余剰 Si の侵入、充填による緻密化の進行を利用する事により、制御できる。
- (2) 余剰 Si の存在形態はその硅化粉末中の存在形態により制御出来る。

最後に、ラボサンプルのターゲットを作成し、パーティクル発生量の評価を行った。ポア含有量と、コーン発生量の間には、相関が得られた。コーン発生量とパーティクル発生量との間にも、相関が得られた。さらに、Si を均一に分散したターゲットではコーンの発生は見られ

ず、パーティクルの発生も極少に抑えられた。ポア含有量と余剰 Si の存在形態を制御することにより、コーンの発生量およびパーティクルの発生量を抑える事ができた。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、ターゲットの試作において山形工場電材部の方々の御協力を賜りました。さらに、Dr. C. E. Wickersham を初めとして TOSOH SMD Inc. の皆さんに貴重な示唆を戴きました。厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) S. Beisswenger; Proc. 1st Int'l Symp. on ISSP '91 Tokyo, 137 (1991)
- 2) 例えば, A. D. G. Stewart and M. W. Thompson; J. Mater. Sci., 4, 56 (1969)
- 3) 後藤敬典, 清水 肇; "真空", 33(3), 135 (1990)
- 4) 元広友美; "アイオニクス", 10月号, 45 (1989)
- 5) H. R. Kaufman and R. S. Robinson; J. Vac. Sci. Technol. A, 16(2), 175 (1979)
- 6) G. K. Wehner; J. Vac. Sci. Technol. A, 3(4), 1821 (1985)
- 7) S. Morishita, Y. Fujimoto and F. Okuyama; J. Vac. Sci. Technol. A, 6(2), 217 (1988)
- 8) 田中博志, 樋高宏昭, 花輪浩一, 関根慎二, 竹林忠夫, 樋口眞次, 隅田朋子; "第39回応用物理学関係連合講演会", 29p-ZV-16 (1992)
- 9) 例えば, Max Hansen; "Constitution of Binary alloys", 1203 (1986)
- 10) 竹内 伸; "金属", 8月号, 108 (1989)



著 者
 氏名 樋 高 宏 昭
 Hiroaki HIDAKA
 入社 昭和60年4月1日
 所属 研究本部
 新材料研究所
 第1研究室
 主任研究員



著 者
 氏名 花 輪 浩 一
 Koichi HANAWA
 入社 昭和62年4月1日
 所属 研究本部
 新材料研究所
 第1研究室



著 者
 氏名 田 中 博 志
 Hiroshi TANAKA
 入社 平成元年4月1日
 所属 研究本部
 新材料研究所
 第1研究室



著 者
 氏名 関 根 慎 二
 Shinji SEKINE
 入社 平成元年3月16日
 所属 研究本部
 新材料研究所
 第1研究室



著 者
 氏名 竹 林 忠 夫
 Tadao TAKEBAYASHI
 入社 昭和44年4月1日
 所属 研究本部
 新材料研究所
 第1研究室長