

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.

C23C 14/34 (2006.01)
C04B 35/01 (2006.01)
H01L 21/285 (2006.01)
H01L 27/105 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년11월10일
(11) 등록번호 10-0642929
(24) 등록일자 2006년10월30일

(21) 출원번호	10-2005-7001336	(65) 공개번호	10-2005-0030211
(22) 출원일자	2005년01월25일	(43) 공개일자	2005년03월29일
번역문 제출일자	2005년01월25일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2003/007483	(87) 국제공개번호	WO 2004/016824
국제출원일자	2003년06월12일	국제공개일자	2004년02월26일

(30) 우선권주장 JP-P-2002-00228165 2002년08월06일 일본(JP)

(73) 특허권자 닛코킨조쿠 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 미나토구 토라노몽 2조메 10-1

(72) 발명자 스즈키료
일본국 이바라키켄 키타이바라키시 하나카와쥬우 우스바 187번지 4가
부시키키가이샤 닛코 마테리알즈 이소하라 공장내

(74) 대리인 이진우

심사관 : 이근희

(54) 도전성 산화물 소결체, 이 소결체로부터 이루어진스퍼터링 타겟트 및 이들의 제조방법

요약

상대밀도가 93% 이상인 것을 특징으로 하는 SrRuO₃계 도전성 산화물 소결체. Bi₂O₃의 첨가량 및 소결 조건을 개선하는 것에 의해, SrRuO₃계 도전성 산화물 소결체의 상대밀도의 향상을 도모하며, 박막을 형성할 때의 스퍼터링 시에 있어서 파티클 발생을 억제하며, 품질 및 생산율을 향상시키는 도전성 산화물 소결체, 이 소결체로부터 이루어진 스퍼터링 타겟트 및 이들의 제조방법을 제공하는 것이다.

대표도

도 1

색인어

도전성 산화물 소결체

명세서

기술분야

이 발명은, DRAM, FRAM 등의 유전체(誘電體) 박막 메모리의 전극에 가장 적합한 도전성 산화물 소결체, 이 소결체로부터 이루어진 스퍼터링 타겟트 및 이들의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

종래, DRAM, FRAM 등의 유전체 박막 메모리의 전극으로서 Pt 전극이 사용되어 왔지만, Pt 전극의 촉매작용에 의해 강유전체 박막이 수소 열화(劣化)하는 것이 지적되어, 이 Pt 전극을 대신하는 것으로서 몇 개의 도전성 산화물이 제안되었다. 이러한 도전성 산화물로서는, SrRuO_3 , SrIrO_3 , CaRuO_3 , BaRuO_3 , Sr_2RuO_4 , Sr_2IrO_4 등이 있다.

한편, 유전체 재료로서는 PTZ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$) 혹은 BST(BaSrTi_3)가 사용되고 있지만, 상기 도전성 산화물은 이들에 대하여 재질상의 적합성이 있으며, 또한 벌크 저항이 낮기 때문에 극히 유망시 되고 있다.

그러나, 상기에 열거한 도전성 산화물은, 어느 것이나 소결성이 나쁘기 때문에 소결 밀도가 현저하게 낮다라는 문제가 있다. 이러한 저밀도의 소결체로부터 얻은 스퍼터링 타겟트는, 이 타겟트 중의 기공(氣孔) 형태가 개기공(開氣孔)으로 되어 있기 때문에, 타겟트 가공 시에 절삭 분말 등이 남으며, 전극용의 박막을 형성할 때의 스퍼터링 시에 파티클 발생을 현저하게 증가시키는 문제가 있다.

또한, 소결 밀도가 낮은 타겟트는, 제조공정이나 조작 시 또는 스퍼터링 시에 균열이나 결함이 발생하기 쉽고, 생산성이 저하되며, 또한 스퍼터링 시에 스퍼터 파워를 높이는 것이 가능하지 않기 때문에, 양산(量産) 코스트가 저하한다라는 결점이 있다.

이러한 것으로부터, 소결 밀도를 높이기 위해서 소결 조제(助劑)를 첨가하는 제안이 있었다. 예를 들면, 일본 특개 2000-247739 문헌에는 Bi_2O_3 를 0.001 mol~0.5 mol 첨가하여 상대밀도를 85%~90%로 까지 올리는 시도가 행해지고 있다.

그러나, 이 문헌에 있어서, 상대밀도를 향상시켜도 최대 90% 이하가 되어 만족할 수 있는 타겟트 밀도의 향상이 얻어지고 있다라고는 말할 수 없다.

따라서, 여전히 박막을 형성할 때의 스퍼터링 시에 있어서 파티클 발생이 많고, 품질 및 생산성의 저하를 효과적으로 억제할 수 없었다.

발명의 상세한 설명

(발명의 개시)

본 발명은, 상기의 문제를 해결하기 위하여 Bi_2O_3 의 첨가량 및 소결 조건을 개선하는 것에 의해, SrRuO_3 계 도전성 산화물 소결체의 상대밀도의 향상을 도모하며, 박막을 형성할 때의 스퍼터링 시에 있어서 파티클 발생을 억제하며, 품질 및 생산성을 향상시킨 도전성 산화물 소결체, 이 소결체로부터 이루어진 스퍼터링 타겟트 및 이들의 제조방법을 제공하는 것을 과제로 하는 것이다.

본 발명은,

1. 상대밀도가 93% 이상인 것을 특징으로 하는 SrRuO_3 계 도전성 산화물 소결체
2. 비저항이 $500 \mu\Omega\text{cm}$ 이하인 것을 특징으로 하는 상기 1 기재의 도전성 산화물 소결체
3. 비저항이 $300 \mu\Omega\text{cm}$ 이하인 것을 특징으로 하는 상기 1 기재의 도전성 산화물

소결체

4. Bi_2O_3 를 0.3 mol~1.2 mol 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 1~3의 각각에 기

재된 도전성 산화물 소결체

5. Bi_2O_3 를 0.5(초과) mol~1.0 mol 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 1~3의 각각

에 기재된 도전성 산화물 소결체

를 제공하는 것이다.

또한, 본 발명은,

6. 상대밀도가 93% 이상인 것을 특징으로 하는 SrRuO_3 계 도전성 산화물 소결체로부터

터 이루어진 스퍼터링 타겟트

7. 비저항이 $500 \mu\Omega\text{cm}$ 이하인 것을 특징으로 하는 상기 6 기재의 도전성 산화물

소결체로부터 이루어진 스퍼터링 타겟트

8. 비저항이 $300 \mu\Omega\text{cm}$ 이하인 것을 특징으로 하는 상기 6 기재의 도전성 산화물

소결체로부터 이루어진 스퍼터링 타겟트

9. Bi_2O_3 를 0.3 mol~1.2 mol 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 6~8의 각각에 기

재된 도전성 산화물 소결체로부터 이루어진 스퍼터링 타겟트

10. Bi_2O_3 를 0.5(초과) mol~1.0 mol 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 6~8의 각

각에 기재된 도전성 산화물 소결체로부터 이루어진 스퍼터링 타겟트

를 제공하는 것이다.

또한, 본 발명은,

11. SrRuO_3 계 도전성 산화물 소결체의 제조 시에, 소결 조제로서 Bi_2O_3 를 0.3 mol~

1.2 mol 첨가하는 것을 특징으로 하는 SrRuO_3 계 도전성 산화물 소결체 또는 이

소결체로부터 이루어진 스퍼터링 타겟트의 제조방법

12. SrRuO_3 계 도전성 산화물 소결체의 제조 시에, 소결 조제로서 Bi_2O_3 를 0.5(초과)

mol~1.0 mol 첨가하는 것을 특징으로 하는 SrRuO_3 계 도전성 산화물 소결체 또

는 이 소결체로부터 이루어진 스퍼터링 타겟트의 제조방법

13. SrRuO_3 계 도전성 산화물 소결체의 제조 시에, 소결 온도 $1400\sim 1700^\circ\text{C}$ 에서 소결

하는 것을 특징으로 하는 SrRuO_3 계 도전성 산화물 소결체 또는 이 소결체로부터

이루어진 스퍼터링 타겟트의 제조방법

14. SrRuO_3 계 도전성 산화물 소결체의 제조 시에, 소결 온도 $1400\sim 1700^\circ\text{C}$ 에서 소결

하는 것을 특징으로 하는 상기 11 또는 12에 기재된 SrRuO_3 계 도전성 산화물 소

결체 또는 이 소결체로부터 이루어진 스퍼터링 타겟트의 제조방법

을 제공하는 것이다.

(발명의 실시형태)

본 발명은, 스퍼터링 타겟트의 재료로서, DRAM, FRAM 등의 유전체 박막 메모리용 박막 전극 등의 형성에 이용할 수 있는 페로부스카이트형 SrRuO_3 계 도전성 산화물에 관한 것이며, SrRuO_3 계 도전성 산화물의 밀도향상을 목표하여 개량을 거듭한 결과, 상대밀도가 93% 이상인 SrRuO_3 계 도전성 산화물 소결체 및 스퍼터링 타겟트를 얻는 것이 가능하게 되었다. 본 발명은 또한 이들의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 SrRuO_3 계 도전성 산화물 소결체 및 스퍼터링 타겟트는 비저항 $500\mu\Omega\text{cm}$ 이하, 또한 비저항 $300\mu\Omega\text{cm}$ 이하인 재료를 얻는 것이 가능하며, 전극 재료로서 가장 적합한 도전성을 얻을 수 있다. 상대밀도가 향상하면 비저항이 더욱 감소하는 경향이 있다.

종래의 기술에 있어서, 비저항 $500\mu\Omega\text{cm}$ 이하이며, 또한 상대밀도가 93% 이상인 SrRuO_3 계 도전성 산화물은 존재하지 않으며, 본 발명에서 처음으로 달성한 것이다.

본 발명의 SrRuO_3 계 도전성 산화물 소결체의 제조 시에는, 소결 조제로서 Bi_2O_3 를 $0.3\text{ mol}\sim 1.2\text{ mol}$ 첨가한다. 바람직하게는 Bi_2O_3 를 $0.5(\text{초과})\text{ mol}\sim 1.0\text{ mol}$ 첨가하여 소결한다. 이것에 의해, SrRuO_3 계 도전성 산화물 소결체 및 스퍼터링 타겟트 중에는, Bi_2O_3 를 $0.3\text{ mol}\sim 1.2\text{ mol}$, 바람직하게는 Bi_2O_3 를 $0.5(\text{초과})\text{ mol}\sim 1.0\text{ mol}$ 이 함유된다.

소결성을 개선하며, 고밀도의 SrRuO_3 계 도전성 산화물 소결체를 얻기 위해서는, Bi_2O_3 를 0.3 mol 이상 첨가하는 것이 필요하며, 보다 바람직하게는 Bi_2O_3 를 0.5 mol 을 초과하여 첨가하는 것이 바람직하다. Bi_2O_3 를 0.3 mol 미만에서는 밀도 93% 이상을 달성하는 것이 가능하지 않다.

단, SrRuO_3 계 도전성 산화물 소결체 및 스퍼터링 타겟트 중의 Bi_2O_3 가 증가하면, 스퍼터 막 중의 Bi_2O_3 가 증가하고, 비저항이 높게 되는 경향이 있다. 또한, 1.2 mol 을 초과하면 스퍼터 막 중에 제2층이 형성되어, 이것이 BSTO막 혹은 PZT막과의 계면에 Bi 화합물이 생성되며, 유전(誘電) 특성을 저하시키는 문제를 발생한다. 이상으로부터 첨가량의 상한을 1.2 mol , 보다 바람직하게는 1.0 mol 로 하였다.

더욱이, SrRuO_3 계 도전성 산화물 소결체의 제조에 있어서, 소결 온도 $1400\sim 1700^\circ\text{C}$ 에서 소결하는 것이 바람직하다. 소결 온도 1400°C 로 하는 것에 의해 소결성을 현저하게 개선할 수 있으며, 고밀도 타겟트를 제조하는 것이 가능하다.

소결 온도가 1700°C 를 초과하면 RuO_2 의 증발이 심하게 되며, Sr_2RuO_4 가 생성하며, 도전성이 저하하기 때문에 1700°C 이하로 할 필요가 있다.

이상에서와 같이하여 얻어진 상대밀도가 93% 이상인 고밀도 SrRuO_3 계 도전성 산화물 소결체 타겟트는, 이 타겟트 중의 기공 형태가 폐기공(閉氣孔)으로 되어 있기 때문에(개기공이 잔존하고 있지 않음), 타겟트 가공 시의 절삭 분말 등이 잔존하는 것이 없으며, 스퍼터링에 의한 전극용의 박막을 형성할 시에 파티클 발생을 현저하게 감소시킬 수 있다.

고밀도 타겟트는, 상기와 같이 비저항을 감소시키는 효과가 있으며, 또한 제조공정이나 조작 시, 또는 스퍼터링 시에 균열이나 결함이 발생하는 일이 없고, 제품 생산율을 향상시킬 수 있다는 현저한 이점이 있다. 또한, 스퍼터링 시에 스퍼터 파워를 높일 수 있어 생산 코스트도 향상시킬 수 있다는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

도1은, 1700℃에서 소성(燒成)한 경우의 Bi_2O_3 첨가량과 비저항 및 상대밀도와의 관계를 나타내는 도이다.

실시예

(실시예 및 비교예)

다음에, 실시예에 대해서 설명한다. 또, 본 실시예는 발명의 일례를 나타내는 것이며, 본 발명은 이것의 실시예에 제한되는 것은 아니다. 즉, 본 발명의 기술사상에 포함되는 기타의 태양 및 변형을 포함하는 것이다.

(실시예1~3, 비교예1~2)

순도5N(99.999%)의 SrCO_3 분말 및 순도 4N(99.99%)의 RuO_2 분말을 출발 원료로 하여, 양 분말을 몰비 1:1이 되도록 칭량(秤量)한 후, 순수를 매체(媒體)로 하여 볼 밀로 혼합하였다. 얻어진 슬러리를 건조한 후, 대기 중 1000℃×10 시간의 조건에서 열합성(熱合成)을 행하여, SrRuO_3 단상(單相) 분말을 제작하였다.

다음에, 순도 4N의 Bi_2O_3 분말을 SrRuO_3 분말에 대하여, 0(무첨가), 0.2, 0.5, 0.8, 1.0 및 1.2 몰% 첨가하여 각각 개별의 시료로 하여, 이들을 다시 볼 밀로서 혼합·분쇄를 실시하였다.

이 혼합 슬러리를 건조한 후, 유기 바인더를 첨가하여 일축(一軸) 프레스 성형으로 예비 성형한 후, 1500 kg/cm²의 압력에서 CIP 성형하였다. 각 성형체를 반(半)밀폐의 아르미나 용기 내에 세트하여, 1300℃(비교예1), 1400℃(실시예1), 1600℃(실시예2), 1700℃(실시예3), 1750℃(비교예2)로 소성하였다.

소결 후, 소결체의 표면으로부터 RuO_2 결손층을 제거한 후, 밀도 및 비저항을 측정하였다. 그 결과를 표1에 나타낸다.

[표 1]

			Bi2O3첨가량 (mol%)							
			0.0	0.2	0.3	0.5	0.8	1.0	1.2	
	소성온도 (°C)		0.0	0.2	0.3	0.5	0.8	1.0	1.2	
비교예 1	1300	상대밀도 (%)	55	72	84	88	90	91	90	
		비저항판정	x	x	○	○	○	○	○	
실시예 1	1400	상대밀도 (%)	62	75	93	94	95	97	97	
		비저항판정	x	x	○	○	○	○	○	
실시예 2	1600	상대밀도 (%)	68	80	94	95	96	97	97	
		비저항판정	x	○	○	○	○	○	○	
실시예 3	1700	상대밀도 (%)	73	83	94	95	95	96	95	
		비저항판정	x	○	○	○	○	○	○	
비교예 2	1750	상대밀도 (%)	69	75	91	92	93	91	92	
		비저항판정	x	x	x	x	○	x	x	

비저항판정: 비저항 300μΩcm 이하를 ○, 이상을 x 로 나타낸다.

표1에 있어서, ○ 표는 비저항 300 μΩcm 이하인 것을 나타내지만, 비교예1의 소성 온도 1300℃에 있어서도, Bi₂O₃ 첨가량이 많은 경우는, 300 μΩcm 이하를 나타내지만, 93% 이하의 충분한 밀도가 얻어지고 있지 않다는 것을 알았다.

그러나, 실시예1~3인 1400℃~1700℃에서는 93% 이상의 충분한 밀도가 얻어지고 있다. 비교예2에 나타낸 바와 같이, 1750℃의 소성 온도에서 일부 93%의 고밀도 소결체가 얻어지고 있지만, 상기와 같이 소결 온도가 1700℃를 초과하면 RuO₂의 증발이 격심하게 되어 Sr₂RuO₄가 발생하여 막의 성질이 변화한다는 문제가 있기 때문에 피할 필요가 있다.

1700℃에서 소성한 경우의 Bi₂O₃ 첨가량과 상대밀도의 관계는, 도1에 나타낸 바와 같이, 상대밀도는 첨가량 0.3 mol% 이상에서 93% 이상으로 되며, Bi₂O₃ 첨가량의 증가와 함께, 상대밀도가 상승하는 경향이 있다.

또한, 1700℃에서 소성한 경우의 Bi₂O₃ 첨가량과 비저항의 관계를 동일하게 도1에 나타낸다. 이 도1에 나타낸 바와 같이, Bi₂O₃ 첨가량 0.2 mol% 이상에서 비저항이 300 μΩcm 이하를 달성할 수 있다.

다음에, 1700℃에서 소성한 Bi₂O₃ 첨가량 0.2, 0.3, 0.8 mol%의 소결체를, 기계가공에 의해 φ200mm×6mm t의 타겟으로 제작하였다.

이렇게 하여 제작한 타겟트를 사용해서 스퍼터링을 행하고, 6 인치형 웨이퍼 상의 파티클을 측정하였다. 이 결과 0.3 μ m 이상의 치수의 파티클이 각각 89, 14, 13개이었다.

본 발명의 범위 내에 들어가는 타겟트의 상대밀도는 어느 것이나 93% 이상이며, 또한 파티클 수는 20개 이하였다. 그리고, 1400℃~1700℃에서의 최적한 소결조건 하에서 상대밀도의 향상을 달성할 수가 있었다.

그러나, 본 발명의 범위를 벗어난 밀도가 낮은 소결체 타겟트는 파티클의 발생도 많다고 하는 결과가 되었다.

이상으로부터, 본 발명의 실시예의 우위성은 명백하며, 우수한 특성을 갖는 것을 알았다.

산업상 이용 가능성

본 발명의 상대밀도가 93% 이상인 고밀도 SrRuO₃계 도전성 산화물 소결체 타겟트는, 이 타겟트 중의 기공 형태가 폐기공으로 되어있기 때문에(개기공이 잔존하고 있지 않음), 타겟트 가공 시의 절삭 분말 등이 잔존함이 없고, 스퍼터링에 의한 전극용의 박막을 형성할 시에, 파티클 발생을 현저하게 감소시킬 수 있다.

또한, 고밀도 타겟트는, 비저항을 보다 감소시키는 효과가 있으며, 또 제조공정이나 조작 시, 또는 스퍼터링 시에 균열이나 결함이 발생하는 것이 없고, 제품 생산율을 향상시킬 수 있다는 현저한 이점이 있다. 또한, 스퍼터링 시에 스퍼터 파워를 높일 수 있어 생산 코스트도 향상시킬 수 있다라는 우수한 효과가 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

Bi₂O₃를 0.5(초과) mol~1.2 mol 함유하며, 상대밀도가 93% 이상인 것을 특징으로 하는 SrRuO₃계 도전성 산화물 소결체

청구항 2.

제1항에 있어서, 비저항이 500 $\mu\Omega$ cm 이하인 것을 특징으로 하는 도전성 산화물 소결체

청구항 3.

제1항에 있어서, 비저항이 300 $\mu\Omega$ cm 이하인 것을 특징으로 하는 도전성 산화물 소결체

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

Bi₂O₃를 0.5(초과) mol~1.2 mol 함유하며, 상대밀도가 93% 이상인 것을 특징으로 하는 SrRuO₃계 도전성 산화물 소결체로부터 이루어진 스퍼터링 타겟트

청구항 7.

제6항에 있어서, 비저항이 $500\ \mu\Omega\text{cm}$ 이하인 것을 특징으로 하는 도전성 산화물 소결체로부터 이루어진 스퍼터링 타겟트

청구항 8.

제6항에 있어서, 비저항이 $300\ \mu\Omega\text{cm}$ 이하인 것을 특징으로 하는 도전성 산화물 소결체로부터 이루어진 스퍼터링 타겟트

청구항 9.

삭제

청구항 10.

삭제

청구항 11.

SrRuO₃계 도전성 산화물 소결체의 제조 시에, 소결 조제로서 Bi₂O₃를 0.5(초과) mol~1.2 mol 첨가하는 것을 특징으로 하는 SrRuO₃계 도전성 산화물 소결체 또는 이 소결체로부터 이루어진 스퍼터링 타겟트의 제조방법

청구항 12.

삭제

청구항 13.

삭제

청구항 14.

제11항에 있어서, SrRuO₃계 도전성 산화물 소결체의 제조 시에, 소결 온도 1400~1700℃에서 소결하는 것을 특징으로 하는 SrRuO₃계 도전성 산화물 소결체 또는 이 소결체로부터 이루어진 스퍼터링 타겟트의 제조방법

도면

도면1

