

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580006772.5

[51] Int. Cl.

C22C 5/04 (2006.01)

C23C 14/34 (2006.01)

C25C 5/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 10 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 100552068C

[22] 申请日 2005.2.2

[21] 申请号 200580006772.5

[30] 优先权

[32] 2004.3.1 [33] JP [31] 056022/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/001488 2005.2.2

[87] 国际公布 WO2005/083136 日 2005.9.9

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.1

[73] 专利权人 日矿金属株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 新藤裕一郎 久野晃

[56] 参考文献

JP2002-105631A 2002.4.10

JP2000-178721A 2000.6.27

US6589311B1 2003.7.8

CN1209847A 1999.3.3

JP2002-167668A 2002.6.11

审查员 张 芳

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 樊卫民 郭国清

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

高纯度 Ru 粉末、溅射靶、薄膜和高纯度 Ru
粉末的制造方法

[57] 摘要

一种高纯度 Ru 粉末，其特征在于，Na、K 等各碱金属的含量均在 10wtppm 以下，Al 的含量为 1~50wtppm，以及该高纯度 Ru 粉末的制造方法，其特征在于，用纯度在 3N(99.9%) 以下的 Ru 原料作阳极，在溶液中电解精制。本发明提供用于制造溅射靶的高纯度 Ru 粉末、烧结该高纯度粉末得到的溅射靶以及用该靶溅射得到的薄膜和上述高纯度 Ru 粉末的制造方法，其中，高纯度 Ru 粉末在尽量减少有害物质的同时，成膜时颗粒的产生数少，膜厚分布均匀，而且具有 4N(99.99%) 以上的纯度，适合形成半导体存储器的电容器用电极材料。

1. 一种高纯度 Ru 粉末, 其特征在于, 各碱金属元素的含量均在 10wtppm 以下, Al 的含量为 5~50wtppm, 过渡金属元素的含量总计在 100wtppm 以下, 且各放射性元素的含量均在 10wtppb 以下, 氧在 100wtppm 以下, 除去氧、氮、氢的气体成分, 纯度在 99.99%以上。

2. 根据权利要求 1 记载的高纯度 Ru 粉末, 其特征在于, Al 的含量为 5~20wtppm。

3. 权利要求 1 或 2 记载的高纯度 Ru 粉末的制造方法, 其特征在于, 用纯度在 99.9%以下的 Ru 原料作阳极, 在溶液中电解精制。

4. 一种高纯度 Ru 溅射靶, 其特征在于, 通过烧结高纯度 Ru 粉末而得到, 其中, 所述高纯度 Ru 粉末, 各碱金属元素的含量均在 10wtppm 以下, Al 的含量为 5~50wtppm, 过渡金属元素的含量总计在 100wtppm 以下, 且各放射性元素的含量均在 10wtppb 以下, 氧在 100wtppm 以下, 除去氧、氮、氢的气体成分, 纯度在 99.99%以上。

5. 根据权利要求 4 记载的高纯度 Ru 溅射靶, 其特征在于, 所述高纯度 Ru 粉末的 Al 的含量为 5~20wtppm。

6. 一种高纯度 Ru 薄膜, 其特征在于, 通过溅射如下溅射靶而得到, 该溅射靶是通过烧结高纯度 Ru 粉末而得到的, 其中, 所述高纯度 Ru 粉末, 各碱金属元素的含量均在 10wtppm 以下, Al 的含量为 5~50wtppm, 过渡金属元素的含量总计在 100wtppm 以下, 且各放射性元素的含量均在 10wtppb 以下, 氧在 100wtppm 以下, 除去氧、氮、氢的气体成分, 纯度在 99.99%以上。

7. 根据权利要求 6 记载的高纯度 Ru 薄膜, 其特征在于, 所述高

纯度 Ru 粉末的 Al 的含量为 5~20wtppm。

高纯度 Ru 粉末、溅射靶、薄膜和高纯度 Ru 粉末的制造方法

技术领域

本发明涉及用于制造溅射靶的高纯度 Ru 粉末、烧结该高纯度 Ru 粉末得到的溅射靶以及用该靶溅射得到的薄膜和上述高纯度 Ru 粉末的制造方法，其中，高纯度 Ru 粉末具有 4N(99.99%)以上的纯度，适合形成半导体存储器的电容器用电极材料。

背景技术

今天，Ru 对半导体电容器的电极材料等的用途正在急剧扩大。这种电极通常用 Ru 靶溅射形成。

为了保证具有可靠性的半导体的工作性能，重要的是在溅射后形成的上述材料中尽量减少对半导体器件有害的杂质。

即，尽量减少 Na、K 等碱金属元素，U、Th 等放射性元素，Fe、Ni、Co、Cr、Cu 等过渡金属元素，优选具有 4N 也就是 99.99%(重量)以上的纯度。

作为上述杂质有害的理由，Na、K 等碱金属在栅极绝缘层中容易移动，成为导致 MOS-LSI 界面特性变差的原因；U、Th 等放射性元素由于其放出 α 射线，成为导致元件软错误的原因；而且作为杂质含有的 Fe、Ni、Co、Cr、Cu 等过渡金属元素成为界面粘合处出现问题的原因。

其中，特别重视 Na、K 等碱金属的有害性。相反，Fe、Ni、Co、Cr、Cu 等过渡金属元素则相对不被视为有害，允许一定程度的存在。

现有的 Ru 靶的组成，公开了：各碱金属元素均不足 1ppm，各碱土金属元素均不足 1ppm，各过渡金属元素均不足 1ppm，各放射性元素均不足 10ppb，碳以及气体成分元素(氧、氢、氮、氯)合计不足 500ppm，除去气体成分的钌的纯度在 99.995%以上，而且 Al、Si 均不足 1ppm 的钌(例如，参考专利文献 1)；碳、氧、氯各元素的含量均在 100ppm 以下，除去气体成分的钌的纯度在 99.995%以上的钌(例如，参考专利文献 2)；铁族元素在 5ppm 以下，碱金属元素在 1ppm 以下，放射性元素在 0.01ppm 以下，钨在 1ppm 以下的钌(例如，参考专利文献 3)；99.999 重量%以上的高纯度钌溅射靶(例如，参考专利文献 4)；各碱金属均在 0.1 重量 ppm 以下，各碱土金属元素均在 0.1 重量 ppm 以下，除铂族元素外的各过渡金属元素均在 0.1 重量 ppm 以下，各放射性同位素均在 1 重量 ppb 以下，气体成分元素合计在 30 重量 ppm 以下，99.995 重量%的高纯度钌溅射靶(例如，参考专利文献 5)；碱金属、碱土金属、铝、铁、镍、铜均在 0.1ppm 以下的高纯度钌粉末(例如，参考专利文献 6)；Na、K、Ca、Mg 合计在 5ppm 以下，Fe、Ni、Co 中的一种以上在 0.5~50ppm，放射性同位素在 5ppb 以下，除去 Fe、Ni、Co，纯度在 99.999 重量%以上的钌溅射靶(例如，参考专利文献 7)；99.999%以上的高纯度钌溅射靶(例如，参考专利文献 8)。

专利文献 1：特开平 11-50163 号公报

专利文献 2：特开 2000-34563 号公报

专利文献 3：特开平 11-217633 号公报

专利文献 4：特开平 9-41131 号公报

专利文献 5：特开 2002-105631 号公报

专利文献 6：特开平 9-227966 号公报

专利文献 7：特开平 8-199350 号公报

专利文献 8：特开平 8-302462 号公报

可以说，上述专利文献公开了：为了保证半导体的工作性能，尽

量减少钌中含有的被认为有害的杂质，高纯度化的钌技术。

但是，作为被用来形成半导体存储器的电容器用电极材料的溅射靶材料，存在的问题是，现状不能充分满足其所要求的成膜时颗粒产生少，膜厚分布均匀的特性。

发明内容

本发明提供用于制造溅射靶的高纯度 Ru 粉末、烧结该高纯度 Ru 粉末得到的溅射靶以及用该靶溅射得到的薄膜和上述高纯度 Ru 粉末的制造方法，其中，高纯度 Ru 粉末在尽量减少有害物质的同时，颗粒产生少，成膜时膜厚分布均匀，而且具有 4N(99.99%)以上的纯度，适合形成半导体存储器的电容器用电极材料。

本发明提供：

1)一种高纯度 Ru 粉末，其特征在于，Na、K 等各碱金属元素的含量均在 10wtppm 以下，Al 的含量为 1~50wtppm。

2)一种高纯度 Ru 粉末，其特征在于，Al 的含量为 5~20wtppm。

3)根据 1)或 2)记载的高纯度 Ru 粉末，其特征在于，Fe、Ni、Co、Cr、Cu 等过渡金属元素的含量总计在 100wtppm 以下，U、Th 等各放射性元素的含量均在 10wtppb 以下。

4)根据 1)~3)中任一项记载的高纯度 Ru 粉末，其特征在于，除去氧、氮、氢等气体成分，纯度在 99.99%以上。

5) 根据 4)记载的高纯度 Ru 粉末，其特征在于，氧在 100wtppm 以下。

6)一种溅射靶以及用该靶溅射得到的薄膜，其特征在于，该溅射靶通过烧结上述 1)~5)中任一项记载的高纯度 Ru 粉末得到。

7) 1)~5)中任一项记载的高纯度 Ru 粉末的制造方法，其特征在于，用纯度在 3N(99.9%)以下的 Ru 原料作阳极，在溶液中电解精制。

发明效果

本发明，在成为制造靶的原料的高纯度 Ru 粉末中，通过使 Na、K 等各碱金属元素的含量均在 10wtppm 以下，且使 Al 的含量在 1～50wtppm，可以制造成膜时颗粒的产生数少，膜厚分布均匀的靶。由此，可以得到作为介电薄膜存储器用电极材料特性非常优越的薄膜。

具体实施方式

本发明的高纯度 Ru 粉末，Na、K 等各碱金属元素的含量均在 10wtppm 以下，Al 的含量在 1～50wtppm。除去 Al 以及氧、氮、氢等气体成分，纯度优选在 99.99%以上，更加优选在 99.999%以上。

使 Na、K 等各碱金属元素的含量均在 10wtppm 以下的理由是，碱金属在栅极绝缘层中容易移动，使 MOS-LSI 界面特性变差。此有害性被强烈指出。

为了抑制这种界面特性的变差，有必要使各碱金属元素的含量均在 10wtppm 以下。

在本发明中，特征是添加 Al 的范围在 1～50wtppm。这有使靶的组织细小化，晶体取向任意化的作用，由此，可以得到成膜时颗粒的产生减少，膜厚分布更均匀的效果。

一直以来，Al 被作为不优选的元素，尽量减少到不足 1ppm。但是，Al 不仅对半导体特性有很大的影响，还有如上所述的优良效果。比起作为杂质的影响，不如将其作为有作用的优选添加的元素。Al 的含量优选为 5～20wtppm。

若 Al 的含量超过 50wtppm，则有颗粒反而增多的倾向。这是 Al 变成 Al_2O_3 等异物而存在的缘故。所以，有必要使 Al 的含量的上限值为 50wtppm。

而且, Fe、Ni、Co、Cr、Cu 等过渡金属元素的含量总计在 100wtppm 以下, 以及, U、Th 等各放射性元素的含量均在 10wtppb 以下。因为这些 Fe、Ni、Co、Cr、Cu 等过渡金属元素是导致界面粘合处出现问题的杂质。另外, U、Th 等放射性元素, 由于其放射的 α 射线会导致元件的软错误, 故优选其含量均在 10wtppb 以下。

虽然过渡金属元素作为进入半导体元件的杂质对其没有太大的影响, 但优选其含量总计在 100wtppm 以下。

而且, 氧、氮、氢等气体成分的总量优选在 1000wtppm 以下。这是因为其对颗粒产生数有影响。

高纯度 Ru 粉末通过用纯度在 3N(99.9%)以下的 Ru 原料作阳极, 在酸性或氨水溶液中电解精制而制造。作为酸, 优选硝酸、盐酸的溶液。由此, 可以得到成本较低, 质量稳定的高纯度 Ru 粉末。

溅射靶可以通过烧结这样制造的高纯度 Ru 粉末得到。

将这样制造的靶溅射到基板上, 可以得到均匀性优良, 作为介电薄膜存储器用电极材料等特性非常优越的薄膜。

实施例

下面以实施例为基础对本发明进行说明。实施例是为了让发明容易理解, 但本发明并不受其限制。也就是说, 本发明包含以本发明的技术思想为基础的其他实施例以及变形。

实施例 1

将 2Kg 表 1 所示的纯度为 3N 水平的 Ru 粉, 放入使用隔膜的阳极箱。用石墨作阴极。电解液是 pH=2 的硝酸酸性溶液, 在 5A 的电流下电解精制 20 小时。然后, 从阳极箱中取出 Ru 粉, 洗净干燥。

得到的 Ru 粉的纯度同样如表 1 所示。Na、K 的含量分别为 2wtppm、0.5wtppm，Al 的含量为 10wtppm。

用热压机在 1400℃下烧结该 Ru 粉得到靶。再用该靶进行溅射。

此结果同样如表 1 所示。如表 1 所示，得到了成膜时颗粒的产生数少，得到的薄膜具有均匀的膜厚分布的优良结果。

实施例 2

将 2Kg 表 1 所示的纯度为 3N 水平的 Ru 粉，放入使用隔膜的阳极箱。用石墨作阴极。电解液是 pH=2 的盐酸酸性溶液，在 5A 的电流下电解精制 20 小时。然后，从阳极箱中取出 Ru 粉，洗净干燥。

得到的 Ru 粉的纯度同样如表 1 所示。Na、K 的含量分别为 4wtppm、1wtppm，Al 的含量为 15wtppm。

用热压机在 1400℃下烧结该 Ru 粉得到靶。再用该靶进行溅射。

此结果同样如表 1 所示。如表 1 所示，与实施例 1 一样，得到了成膜时颗粒的产生数少，得到的薄膜具有均匀的膜厚分布的优良结果。

实施例 3

将 2Kg 表 1 所示的纯度为 3N 水平的 Ru 粉，放入使用隔膜的阳极箱。用石墨作阴极。电解液是 pH=9 的氨水溶液，在 5A 的电流下电解精制 20 小时。然后，从阳极箱中取出 Ru 粉，洗净干燥。

得到的 Ru 粉的纯度同样如表 1 所示。Na、K 的含量分别为 0.5wtppm、0.1wtppm，Al 的含量为 7wtppm。用热压机在 1400℃下烧结该 Ru 粉得到靶。再用该靶进行溅射。

此结果同样如表 1 所示。如表 1 所示，与实施例 1 一样，得到了成膜时颗粒的产生数少，得到的薄膜具有均匀的膜厚分布的优良结果。

实施例 4

将 2Kg 表 1 所示的纯度为 3N 水平的 Ru 粉，放入使用隔膜的电阳极箱。用石墨作阴极。电解液是 pH=2 的盐酸酸性溶液，添加 1mg/L 的 AlCl_3 ，在 5A 的电流下电解精制 20 小时。然后，从阳极箱中取出 Ru 粉，洗净干燥。

得到的 Ru 粉的纯度同样如表 1 所示。Na、K 的含量分别为 6wtppm、3wtppm，Al 的含量为 43wtppm。用热压机在 1400℃ 下烧结该 Ru 粉得到靶。再用该靶进行溅射。

此结果同样如表 1 所示。如表 1 所示，虽然颗粒的产生数略有增加，得到的薄膜的膜厚分布也略变差，但是，是可以允许的范围。

比较例 1

将纯度为 3N 水平的 Ru 粉直接用热压机制成靶。Na、K 与原料的纯度相同，含量分别为 80wtppm、40wtppm，Al 的含量为 110wtppm。用该靶进行溅射的结果如表 1 所示，颗粒的产生数增加，得到的薄膜的膜厚分布也稍差。

比较例 2

用 EB(电子束)熔解纯度为 3N 水平的 Ru 粉，得到纯度为 5N 水平的 Ru 锭。因为 Ru 不能轧制加工，故直接切割制成靶。

得到的 Ru 粉的纯度，同样如表 1 所示。Na、K 的含量分别 <0.1wtppm、<0.1wtppm，Al 的含量 <0.1wtppm。用该靶进行溅射。

结果，靶的结晶粒径粗大化，颗粒的产生显著增多，而且膜厚分布也非常差。由以上可知，Ru 靶是烧结体时较好。

比较例 3

采用与实施例 1 相同的粉末制造方法，但将电解精制的时间缩短至 5 小时。用由此得到的 Ru 粉制成靶。靶的纯度为 4N，但 Na、K、Al 比本发明的基准值高，即 Na、K 的含量分别为 40wtppm、15wtppm，Al 的含量为 70wtppm。

接着，用由此得到的靶进行溅射。此结果如表 1 所示，颗粒的产生数增加，得到的薄膜的膜厚分布也稍差。

比较例 4

采用与实施例 1 相同的粉末制造方法，但将电解精制的时间延长至 100 小时。用由此得到的 Ru 粉制成靶。用虽然纯度为 4N，但 Al 比本发明的基准值低，不足 1ppm 的 Ru 粉制成靶。其他杂质的含量如表 1 所示。

接着，用由此得到的靶进行溅射。结果，粒径稍变大，膜厚分布变差，颗粒数也增加。

表 1

(ppm)

	原料	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
Na	80	2	4	0.5	6	80	<0.1	40	0.3
K	40	0.5	1	0.1	3	40	<0.1	15	0.1
Fe	38	28	25	30	29	38	<0.1	35	23
Si	38	20	21	18	27	38	<0.1	32	26
Ir	2.3	2.3	2.5	2.5	2.4	2.3	2.3	2.3	2.3
Ti	1.2	1.2	1.3	1.2	1.2	1.2	<0.1	1.2	1.2
Al	110	10	15	7	43	110	<0.1	70	0.8
Ni	2.6	2.1	2.2	2.5	2.3	2.6	<0.1	2.5	2.0
O	200	70	80	50	90	200	<10	150	40
靶的平均 粒径(μm)		3.6	4.0	4.0	2.5	2.0	400	2.3	15
颗粒量 (个/薄膜)		5	7	3	10	50	150	40	25
膜厚分布 (%)		± 3	± 3	± 3	± 4	± 4	± 15	± 4	± 6

工业实用性

在成为制造靶的原料的高纯度 Ru 粉末中，通过使 Na、K 等各碱金属元素的含量均在 10wtppm 以下，U、Th 等各放射性元素的含量均在 10wtppb 以下，且使 Al 的含量在 1~50wtppm，可以制造靶的结晶粒径小，成膜时颗粒的产生数少，膜厚分布均匀的靶。由此，可以得到特性非常优越的薄膜，其作为介电薄膜存储器用电极材料很有用。