

公告本

正
本
月
日
補充

申請日期	88. 8. 6
案 號	88112035
類 別	02301434. 001955%

A4
C4

452602

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	高純度鈥濺鍍靶之製造方法及高純度鈥濺鍍靶
	英 文	HIGH-PURITY RUTHENIUM SPUTTERING TARGET AND METHOD FOR THE MANUFACTURE THEREOF
二、發明 創作人	姓 名	(1)新藤裕一郎 (2)鈴木恒男
	國 籍	日 本
三、申請人	住、居所	日本埼玉縣戶田市新曾南 3-17-35, 日本能源股份有限公司內
	姓 名 (名稱)	日本能源股份有限公司
	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	日本東京都港區虎門 2-10-1
	代 表 人 姓 名	野見山昭彥

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期 1998.07.14 案號 10-198766 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明（一）

〔技術範疇〕

本發明係有關於能用於作為半導體的強電介質電容器的下部或上部電極的原料之高純度鈣濺鍍靶之製造方法及高純度鈣濺鍍靶。

〔先前技藝及問題點〕

近年來，在半導體製造中，在構成半導體元件的矽等晶圓上，使用 BaSrTi 複合氧化物、PbZrTi 複合氧化物、SrBiTa 複合氧化物等強電介質薄膜來作為電容器的研究正進行著。作為這種強電介質薄膜的下部或上部電極材料，藉由將鈣構成的靶材在氧周圍氣氛中實施濺鍍以形成氧化鈣膜的研究正進行著。

針對濺鍍所形成的半導體部件，為了保證具可靠性的半導體性能，將對半導體元件有害的金屬不純物儘量減少到最小限是重要的。亦即，必須儘量除去

- (1)Na、K 等鹼金屬元素
 - (2)U、Th 等放射性元素
 - (3)Fe、Ni 等重金屬元素
- 等不純物。

Na、K 等鹼金屬元素容易移動於絕緣膜中，U、Th 等放射性元素會因這些元素所放射出的 α 射線而造成軟錯誤的原因。

又，Fe、Ni 等重金屬元素係造成界面接合部之故障的原因。

一般，工業上製造鈣的方法係例如使用以下的方法

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明（之）

。亦即，對粗鈳加入苛性鉀及硝酸鉀來進行氧化熔融，使鈳變成可溶性的鈳酸鉀。用水萃取該鹽，吹入氯氣並加熱以形成四氧化鈳。用含有甲醇之稀鹽酸來加以補集。蒸發、乾燥固化該溶液，在氧周圍氣氛中焙燒以形成二氧化鈳，再藉由在氫中燒灼而得出金屬鈳。

然而，這種方法所製造出之市售的鈳粉中，係含有多量的 Na、K 等鹼金屬元素、U、Th 等放射性元素、Fe、Ni 等重金屬元素，故作為強電介質電容器用電極材料而言尚嫌不足。

因此，將鈳高純度化的嘗試正進行著。

例如，特開平 8-199350 號中記載著，將市售的鈳粉用鹼熔融後，用水浸析，加入過量的 NaOH，令氯氣飽和，藉加熱將鈳以四氧化鈳的形式揮發分離，用鹽酸和甲醇溶液來吸收，再進行 3 次的蒸餾操作來精製，將所得溶液迴流、乾燥固化，得出膠狀的氫氧化鈳沉澱物，經乾燥後，於大氣中加熱而得出二氧化鈳，再在氫氣流中加熱而得出 5N 的鈳粉後，熱壓成圓板狀，再藉由電子束溶解以除去 Na、K、Mg、Ca，藉此以得出純度 5N 以上的高純度鈳濺鍍靶。

然而這些以往的方法中，因步驟多、操作煩雜故成本高，且製程途中易受污染，又有良率不良的問題。又，特別是隨著半導體薄膜配線的高密度化，濺鍍時粒子的產生將造成大問題，但以往的方法所製造出的高純度鈳濺鍍靶並無法充分的減低粒子的產生。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (3)

〔發明所要解決的課題〕

要開發出一種高純度鈇濺鍍靶之製造方法，該靶適於半導體薄膜形成用等用途，不純物的含量低，特別是能減少粒子的產生。

〔用以解決課題之手段〕

本發明者等，為了解決上述課題拼命進行研究的結果發現到，藉由在 NaOH 溶液中吹入氯氣、之後再吹入臭氧，能將大部分的粗鈇轉變成四氧化鈇，又，藉由使用鹽酸或鹽酸和有機物的混合溶液作為吸收液並進行蒸發乾燥固化，將能得出鈇鹽的結晶，將鈇鹽在氬周圍氣氛中還原後再以非活性周圍氣氛處理，即可得出高純度鈇粉。又，藉如此般的方法所得之高純度鈇濺鍍靶，不僅以往會造成問題之金屬不純物的含有量減少，氣體含有量也充分的減少，藉此即可充分的減少粒子之產生。

基於上述認知，本發明係提供

- 1、一種高純度鈇濺鍍靶之製造方法，其特徵在於：在氬氧化鈉溶液中投入粗鈇粉，邊吹入氯氣或吹入氯氣後，吹入含臭氧氣體以生成四氧化鈇後，用鹽酸溶液或鹽酸和氯化銨的混合溶液來吸收該四氧化鈇，蒸發、乾燥固化該溶液，將所得的鈇鹽在氬周圍氣氛中焙燒而得出高純度鈇粉，再將該鈇粉熱壓成靶；
- 2、一種高純度鈇濺鍍靶之製造方法，其特徵在於：在氬氧化鈉溶液中投入粗鈇粉，邊吹入氯氣或吹入氯氣後，吹入含臭氧氣體以生成四氧化鈇後，用鹽酸溶液或鹽酸和氯

五、發明說明（4）

化鉍的混合溶液來吸收該四氧化鈳，蒸發、乾燥固化該溶液，將所得的鈳鹽在氬周圍氣氛中焙燒而得出高純度鈳粉，再將該鈳粉藉 EB 溶解以形成靶；

3、一種高純度鈳濺鍍靶，其特徵為碳、氧、氮等各元素的含量為 100ppm 以下。

4、如上述 3 所記載之高純度鈳濺鍍靶，其中除去氣體成分的鈳純度為 99.995% 以上。

〔發明之實施形態〕

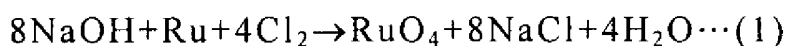
以下係針對本發明的實施形態作詳細的說明。

本發明所用的粗鈳粉，並沒有特別的限定，係通常市售之純物 98%~99.9% 左右者。粗鈳中，通常含有 Na：10~1000ppm、Fe：10~1000ppm、U 及 Th：0.5~100ppb。

另一方面，粗鈳溶解所用之 NaOH 及吹入氯氣的純度也沒有特別的限定，一般採用的工業用者即可。其理由在於，其等中所含的不純物能和四氧化鈳作高效率的分離。

NaOH 的濃度定為 10~400g/L。更佳為 100~350g/L。未滿 10g/L 時鈳的溶解量少，超過 400g/L 時或是未溶解的 NaOH 會殘留，或是反應生成物之 NaCl 會大量的從溶液中析出，如此將阻害反應故不佳。

在 NaOH 溶液中吹入氯氣來溶解鈳，藉以生成四氧化鈳的反應如下所示。



Ru 的溶解量定為 5~100g/L。未滿 5g/L 時，要溶解

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(ㄟ)

多量的鈦時，溶液量會變多，將導致裝置的大型化故不佳。超過 100g/L 時，未溶解的鈦會殘留而造成產率差，都不好。

吹入氯氣的量，相對於 NaOH 宜為 0.5~1.5 倍當量。未滿 0.5 倍當量時，鈦的溶解在途中會停止而無法形成四氧化鈦，故不佳。1.5 倍當量以上時，將會產生多量的二氧化鈦故不佳。

鈦係以上述的方法來溶解並反應，但不是全部都變成四氧化鈦，一部分將殘留於溶液中。視條件之不同，會有 80~90%變成四氧化鈦，其他則殘留於溶液中。於是，為了使得溶液中殘留的鈦變成四氧化鈦，能藉由吹入臭氧來全部變成四氧化鈦。朝溶液中吹入臭氧的時期，可以是在氯氣吹入終了後，

用以溶解鈦的裝置之材質，宜為玻璃等，聚乙烯容器等有機物製成者則不佳，因為會和生成出的四氧化鈦反應之故。又，在反應裝置和吸收裝置間，藉由設置收集器，將能因防止來自溶解裝置之霧氣(mist)所致之不純物的混入，而能防止吸收液中不純物的污染。

作為四氧化鈦的吸收液，較佳為鹽酸溶液或鹽酸和氯化銨的混合溶液。

反應終了後，藉由將溶液實施蒸發、乾燥固化以得出鈦鹽。藉由將該結晶在低溫、氬周圍氣氛中還原以得出高純度的鈦粉。又，藉由隨後在非活性周圍氣氛中的焙燒即可得出碳、氧、氯含量少的鈦粉。

五、發明說明(6)

如此般所得的高純度鈇粉，藉熱壓、EB 溶解等可得出所要的濺鍍靶。例如，將上述方法所得的高純度鈇粉充填入石墨製模後，以溫度 1200~2000℃、壓力 100~300kg/cm² 的條件熱壓，可得出密度 95%以上的高純度鈇濺鍍靶。在 EB 溶解中，係在真空度 10⁻⁴torr、電流 0.1~1A 下溶解，藉由其後的鍛造等以形成既定的靶。然而，在 EB 溶解中，若將原料粉末直接實施 EB 溶解，之後的鍛造或滾軋加工時將裂開，而無法形成靶。

依本發明之高純度鈇濺鍍靶，其特徵為碳、氧、氮各含量皆為 100ppm 以下，較佳為 50ppm 以下。碳、氧、氮的含量超過 100ppm 時，粒子的產生量變多故不佳。又，依本發明能得出除去氣體成分之鈇純度為 99.995%以上者。純度低則漏洩電流變多，故不佳。

本發明的靶，能減少濺鍍時粒子的產生。又，漏洩電流少。

[實施例]

以下，藉由實施例來說明本發明，但本發明的內容並非以該實施例為限。

(實施例 1)

將市售的鈇粉(純度 99.9%)580g 置入燒瓶中，添加 NaOH320g/L 的溶液，之後吹入氮氣 500 升來溶解鈇粉，以產生四氧化鈇。接著，將該溶液加熱至 80℃並吹入臭氧以在殘留的溶液中產生殘存的四氧化鈇。作為吸收液，係準備鹽酸濃度 6N、甲醇 10vol%、溫度 25℃的溶液 6 升。

五、發明說明 (1)

約 18 小時後所有的鈇會變成四氧化鈇並被吸收於吸收液中。蒸發、乾燥固化該吸收液，得出鈇鹽的結晶 1360g。將該結晶在氫周圍氣氛中於 300℃還原，之後在氮周圍氣氛中以 1500℃焙燒而得出高純度鈇粉 570g。產率為 95%。將所得高純度鈇粉成型為既定形狀，以溫度 1700℃、2 小時、壓力 200kg/cm² 的條件進行熱壓，得出直徑 110mm、厚 5mm、密度 98%之圓板狀鈇濺鍍靶。

表 1 係顯示原料的鈇粉及濺鍍靶之不純物含量。

[表 1]

單位：ppm，僅 U、Th 為 ppb

不純物	Na	K	Fe	U	Th	O	C	Cl
原料	60	20	46	2	5	800	250	100
靶	0.1	0.1	0.5	<0.1	<0.2	60	20	<10

(實施例 2)

將市售的鈇粉(純度 99.9%)580g 置入燒瓶中，添加 NaOH 100g/L 的溶液，之後吹入氫氣 500 升來溶解鈇粉，以產生四氧化鈇。接著，將該溶液加熱至 80℃並吹入臭氧以在殘留的溶液中產生殘存的四氧化鈇。作為吸收液，係準備鹽酸濃度 9N、異丙醇 10vol%、溫度 50℃的溶液 6 升。約 18 小時後所有的鈇會變成四氧化鈇並被吸收於吸收液中。蒸發、乾燥固化該吸收液，得出鈇鹽的結晶 1360g。將該結晶在氫周圍氣氛中於 700℃還原，之後在氮周圍氣氛中以 1200℃焙燒而得出高純度鈇粉 570g。產率為

五、發明說明(8)

95%。將所得高純度鈇粉成型為既定形狀，以真空度 1×10^{-4} torr、電流 0.5A 的條件進行 EB 溶解，加工成直徑 110mm、厚 5mm 而得出圓板狀的鈇濺鍍靶。

表 2 係顯示原料的鈇粉及濺鍍靶之不純物含量。

[表 2]

單位：ppm，僅 U、Th 為 ppb

不純物	Na	K	Fe	U	Th	O	C	Cl
原料	60	20	46	2	5	800	250	100
靶	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.2	<10	<10	<10

(比較例)

將粗鈇 1000g 用鹼熔融後，用水浸析，加入過量的 NaOH，令氯氣飽和，藉加熱揮發分離出四氧化鈇。

作為吸收液係準備鹽酸 6N、乙醇 10vol%、溫度 25℃的溶液 10 升，將四氧化鈇吸收於其中，再進行 3 次的蒸餾操作來精製。將所得溶液用旋轉式蒸發器乾燥固化 24 小時，於大氣中加熱而得出二氧化鈇，再在氫氣流中以 680℃加熱而得出鈇粉，產率為 50~60%。精製鈇粉的平均結晶粒徑為約 $0.8 \mu\text{m}$ 。

將所得高純度鈇粉成型為既定形狀，以熱壓溫度 1800℃(實施例 1)、熱壓時間 2 小時、熱壓壓力 300kg/cm^2 的條件進行熱壓，得出直徑 110mm、厚 5mm、密度 98% 之圓板狀鈇濺鍍靶。表 3 係顯示原料的鈇粉及濺鍍靶之不純物含量。

五、發明說明(9)

〔表3〕

單位：ppm，僅 U、Th 為 ppb

不純物	Na	K	Fe	U	Th	O	C	Cl
原料	60	20	46	2	5	800	250	100
靶	1.2	0.3	3	0.5	2	160	140	<10

將實施例及比較例的鈥濺鍍靶接合於銅製的底板，使用磁控濺鍍裝置在氧周圍氣氛中藉反應性濺鍍以在矽晶圓上形成氧化鈥薄膜。是在 4 吋矽晶圓上形成膜厚 400nm 的薄膜，計測這些薄膜上的粒子密度。又，同時測定薄膜的電極特性。其結果顯示於表 4。

〔表4〕

	粒子密度(個/cm ²)	電極特性
實施例 1	0.5	良好
實施例 2	0.1	良好
比較例	10	漏洩電流多

依本發明的方法所得之碳、氧、氯等各元素的含量為 100ppm 以下之高純度鈥濺鍍靶，濺鍍時粒子的發生少，又薄膜的電極特性良好。

〔發明效果〕

依本發明，不僅鹼金屬、放射性元素、重金屬、甚至連碳、氧、氯也充分的減少之高純度鈥粉的製造變得可能，藉此即可製造出這些不純物減少後的高純度鈥濺鍍靶。又，本發明的高純度鈥濺鍍靶，濺鍍時粒子的發生少，又薄膜的電極特性良好，而適用於作為半導體元件製造用

五、發明說明()

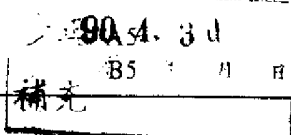
的強電介質電容器的電極用薄膜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



四、中文發明摘要(發明之名稱：

高純度鈦濺鍍靶之製造方法及高純度鈦濺鍍靶

〔課題〕提供一種高純度鈦濺鍍靶，適於半導體薄膜形成用等用途，不純物的含量低，特別是能減少粒子的產生。

〔解決手段〕在氫氧化鈉溶液中投入粗鈦粉，邊吹入氯氣或吹入氯氣後，吹入含臭氧氣體以生成四氧化鈦後，用鹽酸溶液或鹽酸和氯化銨的混合溶液來吸收該四氧化鈦，蒸發、乾燥固化該溶液，將所得的鈦鹽在氫周圍氣氛中焙燒而得出高純度鈦粉，再將該鈦粉熱壓成靶，藉此以製造出高純度鈦濺鍍靶。所得的靶中之碳、氧、氯等各元素的含量為 100ppm 以下。

英文發明摘要(發明之名稱：HIGH-PURITY RUTHENIUM SPUTTERING TARGET
AND METHOD FOR THE MANUFACTURE THEREOF)

There is provided a high-purity ruthenium sputtering target with a low impurity content, in particular producing extremely few particles, which is suitable for applications such as the formation of semiconductor thin films. The high-purity ruthenium sputtering target is manufactured by feeding crude ruthenium powder into a sodium hydroxide solution; blowing an ozone-containing gas while or after blowing chlorine gas into the solution to form ruthenium tetroxide; absorbing the ruthenium tetroxide in a hydrochloric acid solution or a mixed solution of hydrochloric acid and ammonium chloride, and evaporating the solution to dryness; sintering the resultant ruthenium salt in a hydrogen atmosphere to form high-purity ruthenium

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：

powder; and hot-pressing the ruthenium powder into a sputtering target. The content of each element of carbon, oxygen, and chlorine in the sputtering target obtained is 100 ppm or below.

訂線

六、申請專利範圍

1、一種高純度鈇濺鍍靶之製造方法，其特徵在於：在氫氧化鈉溶液中投入粗鈇粉，邊吹入氯氣或吹入氯氣後，吹入含臭氧氣體以生成四氧化鈇後，用鹽酸溶液或鹽酸和氯化銨的混合溶液來吸收該四氧化鈇，蒸發、乾燥固化該溶液，將所得的鈇鹽在氫周圍氣氛中焙燒而得出高純度鈇粉，再將該鈇粉熱壓成靶。

2、一種高純度鈇濺鍍靶之製造方法，其特徵在於：在氫氧化鈉溶液中投入粗鈇粉，邊吹入氯氣或吹入氯氣後，吹入含臭氧氣體以生成四氧化鈇後，用鹽酸溶液或鹽酸和氯化銨的混合溶液來吸收該四氧化鈇，蒸發、乾燥固化該溶液，將所得的鈇鹽在氫周圍氣氛中焙燒而得出高純度鈇粉，再將該鈇粉藉 EB 溶解以形成靶。

3、一種高純度鈇濺鍍靶，其特徵為碳、氧、氯等各元素的含量為 100ppm 以下。

4、如申請專利範圍第 3 項之高純度鈇濺鍍靶，其中除去氣體成分的鈇純度為 99.995% 以上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

夾

公告本

正
本
月
日
補充

申請日期	88. 8. 6
案 號	88112035
類 別	02301434. 001955%

A4
C4

452602

(以上各欄由本局填註)

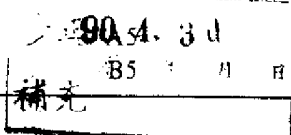
發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	高純度鈦濺鍍靶之製造方法及高純度鈦濺鍍靶
	英 文	HIGH-PURITY RUTHENIUM SPUTTERING TARGET AND METHOD FOR THE MANUFACTURE THEREOF
二、發明 創作人	姓 名	(1)新藤裕一郎 (2)鈴木恒男
	國 籍	日 本
三、申請人	住、居所	日本埼玉縣戶田市新曾南 3-17-35, 日本能源股份有限公司內
	姓 名 (名稱)	日本能源股份有限公司
	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	日本東京都港區虎門 2-10-1
	代 表 人 姓 名	野見山昭彥

裝

訂

線



四、中文發明摘要(發明之名稱：

高純度鈦濺鍍靶之製造方法及高純度鈦濺鍍靶

〔課題〕提供一種高純度鈦濺鍍靶，適於半導體薄膜形成用等用途，不純物的含量低，特別是能減少粒子的產生。

〔解決手段〕在氫氧化鈉溶液中投入粗鈦粉，邊吹入氯氣或吹入氯氣後，吹入含臭氧氣體以生成四氧化鈦後，用鹽酸溶液或鹽酸和氯化銨的混合溶液來吸收該四氧化鈦，蒸發、乾燥固化該溶液，將所得的鈦鹽在氫周圍氣氛中焙燒而得出高純度鈦粉，再將該鈦粉熱壓成靶，藉此以製造出高純度鈦濺鍍靶。所得的靶中之碳、氧、氯等各元素的含量為 100ppm 以下。

英文發明摘要(發明之名稱：HIGH-PURITY RUTHENIUM SPUTTERING TARGET
AND METHOD FOR THE MANUFACTURE THEREOF)

There is provided a high-purity ruthenium sputtering target with a low impurity content, in particular producing extremely few particles, which is suitable for applications such as the formation of semiconductor thin films. The high-purity ruthenium sputtering target is manufactured by feeding crude ruthenium powder into a sodium hydroxide solution; blowing an ozone-containing gas while or after blowing chlorine gas into the solution to form ruthenium tetroxide; absorbing the ruthenium tetroxide in a hydrochloric acid solution or a mixed solution of hydrochloric acid and ammonium chloride, and evaporating the solution to dryness; sintering the resultant ruthenium salt in a hydrogen atmosphere to form high-purity ruthenium

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：

powder; and hot-pressing the ruthenium powder into a sputtering target. The content of each element of carbon, oxygen, and chlorine in the sputtering target obtained is 100 ppm or below.

訂線