

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本；2002.08.06；2002-228165

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記
】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

[發明所屬之技術領域]

本發明係關於對 DRAM、FRAM 等之介電體薄膜記憶體之電極為適宜之導電性氧化物燒結體、該燒結體所構成之濺鍍靶及其等之製造方法。

[先前技術]

以往，在 DRAM、FRAM 等之介電體薄膜記憶體之電極方面係使用 Pt 電極，惟受人質疑 Pt 電極之觸媒作用會造成強介電體薄膜之氫惡化，乃有人提出幾種導電性氧化物來取代此 Pt 電極。在此種導電性氧化物方面，有 SrRuO_3 、 SrIrO_3 、 CaRuO_3 、 BaRuO_3 、 Sr_2RuO_4 、 Sr_2IrO_4 等。

另一方面，在介電體材料方面係使用 PTZ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$)或是 BST(BaSrTi_3)，而上述導電性氧化物對此等材料為適合之材質，且體電阻低，故乃極度受到期盼。

但是，上面所舉出之導電性氧化物，由於皆為燒結性不良之物，而存有燒結密度顯著不足之問題。由此種低密度燒結體所得之濺鍍靶，由於該靶中之氣孔形態為開氣孔，所以靶加工時會殘留切削粉等，在利用濺鍍形成電極用薄膜之際粒子的產生會顯著增加，此為問題所在。

又，燒結密度低的濺鍍靶，於製造過程或操作時甚至於進行濺鍍時容易發生破裂或碎片，良率不高，

又濺鍍時無法提昇濺鍍功率，所以量產成本居高不下。

基於此種情況，乃提出了添加燒結助劑來提昇燒結密度之方法。例如在日本專利特開 2000-247739 文獻中，即嘗試添加 $0.001\text{mol} \sim 0.5\text{mol}$ 之 Bi_2O_3 來提昇相對密度至 85%~90%。

但是，該文獻雖可提升相對密度，但最大也不過 90% 以下，未能說可將靶密度提升至令人滿意之程度。

是以，以往進行濺鍍來形成薄膜之際仍會產生許多的粒子，無法有效地控制品質並減少良率的下降。

[發明內容]

本發明為了解決上述問題，乃提供一種導電性氧化物燒結體、該燒結體所構成之濺鍍靶及其等之製造方法，藉由改善 Bi_2O_3 之添加量與燒結條件，來謀求 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體之相對密度的提升，抑制利用濺鍍形成薄膜之際所產生之粒子，來提升品質與良率。

本發明係提供：

1. 一種 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體，其特徵在於，相對密度在 93% 以上。

2. 如上述 1 記載之 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體，其中，比電阻在 $500 \mu \Omega \text{ cm}$ 以下。

3. 如上述 1 記載之 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體

，其中，比電阻在 $300\ \mu\ \Omega\ \text{cm}$ 以下。

4. 如上述 1~3 中任一記載之 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體，其中，含有 Bi_2O_3 $0.3\text{mol}\sim 1.2\text{mol}$ 。

5. 如上述 1~3 中任一記載之 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體，其中，含有 Bi_2O_3 0.5mol (超過) $\sim 1.0\text{mol}$ 。

又，本發明係提供：

6. 一種 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體所構成之濺鍍靶，其特徵在於，相對密度在 93% 以上。

7. 如上述 6 記載之 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體所構成之濺鍍靶，其中，比電阻在 $500\ \mu\ \Omega\ \text{cm}$ 以下。

8. 如上述 6 記載之 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體所構成之濺鍍靶，其中，比電阻在 $300\ \mu\ \Omega\ \text{cm}$ 以下。

9. 如上述 6~8 中任一記載之 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體所構成之濺鍍靶，其中，含有 Bi_2O_3 $0.3\text{mol}\sim 1.2\text{mol}$ 。

10. 如上述 6~8 中任一記載之 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體所構成之濺鍍靶，其中，含有 Bi_2O_3 0.5mol (超過) $\sim 1.0\text{mol}$ 。

再者，本發明係提供：

11. 一種 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體之製造方法，其特徵在於，於製造 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體之際，添加 Bi_2O_3 $0.3\text{mol}\sim 1.2\text{mol}$ 做為燒結助劑。

12. 一種 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體之製造方

法，其特徵在於，於製造 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體之際，添加 Bi_2O_3 0.5mol (超過)~1.0mol 做為燒結助劑。

13. 一種 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體之製造方法，其特徵在於，於製造 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體之際，以燒結溫度 $1400\sim 1700^\circ\text{C}$ 進行燒結。

14. 如上述 11 或 12 記載之 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體之製造方法，其中，於製造 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體之際，以燒結溫度 $1400\sim 1700^\circ\text{C}$ 進行燒結。

[實施方式]

本發明係關於一種做為濺鍍靶材料之可利用來形成 DRAM、FRAM 等之介電體薄膜記憶體用薄膜電極之鈣鈦礦(perovskite)型 SrRuO_3 系導電性氧化物，以 SrRuO_3 系導電性氧化物之密度提升為目標而不斷改良的結果，乃可得到相對密度 93%以上之 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體及濺鍍靶。本發明進一步提供該等物質之製造方法。

本發明之 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體以及濺鍍靶可得到比電阻 $500\ \mu\ \Omega\ \text{cm}$ 以下、甚至是比電阻 $300\ \mu\ \Omega\ \text{cm}$ 以下之材料，在電極材料方面可得到良好的導電性。若相對密度提升則比電阻有更為減少的傾向。

於習知技術中，未曾見到比電阻 $500\ \mu\ \Omega\ \text{cm}$ 以下、且相對密度為 93%以上之 SrRuO_3 系導電性氧化物，

本發明則是首先達成者。

於製造本發明之 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體之際，燒結助劑係添加 Bi_2O_3 0.3mol~1.2mol。較佳為添加 Bi_2O_3 0.5mol (超過)~1.0mol 進行燒結。藉此，於 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體以及濺鍍靶中會含有 Bi_2O_3 0.3mol~1.2mol、較佳為含有 Bi_2O_3 0.5mol (超過)~1.0mol。

為了改善燒結性，得到高密度之 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體，必須添加 Bi_2O_3 0.3mol 以上，更佳為添加 Bi_2O_3 超過 0.5mol。若 Bi_2O_3 未滿 0.3mol，則無法達成密度 93% 以上。

但是，若 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體以及濺鍍靶中之 Bi_2O_3 增加，則濺鍍膜中之 Bi_2O_3 會增加，比電阻有增高之傾向。又，若超過 1.2mol，在濺鍍膜中會出現第 2 層，其與 BSTO 膜或 PZT 膜之界面會產生 Bi 化合物，而會發生介電特性降低之問題。基於此情形，添加量之上限定為 1.2mol，更佳為 1.0mol。

再者，於 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體之製造中，以燒結溫度 1400~1700℃ 進行燒結為佳。藉由將燒結溫度定於 1400℃，可更顯著地改善燒結性，可製造高密度靶。

若燒結溫度超過 1700℃，則 RuO_2 之蒸發變得顯著，會產生 Sr_2RuO_4 ，降低導電性，所以必須設定在 1700℃ 以下。

以上述方式所得之相對密度 93%以上之高密度 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體靶，由於靶中之氣孔形態呈密閉氣孔(未殘存開放氣孔)，所以靶加工時不會殘存切削粉等，以濺鍍形成電極用薄膜之際，可顯著減少粒子產生。

高密度靶如上所述有減少比電阻之效果，於製造過程或操作時甚至於進行濺鍍時不會發生破裂或碎片，可提升製品良率，此為其顯著優點。再者，於濺鍍時可提升濺鍍功率，降低生產成本，此亦為其效果。

(實施例與比較例)

以下說明實施例。又，本實施例僅為發明之一例，本發明不因為這些實施例而受到限制。亦即，包含本發明之技術思想所包含之其他態樣以及變形。

(實施例 1~3、比較例 1~2)

以純度 5N(99.999%)之 SrCO_3 粉以及純度 4N(99.99%)之 RuO_2 粉做為起始原料，將兩粉末以莫爾比 1:1 做秤取之後，以純水做為介質進行球磨混合。將所得之漿料乾燥之後，於大氣中，以 $100^\circ\text{C} \times 10$ 小時之條件進行熱合成，製作出 SrRuO_3 單相粉末。

其次，對 SrRuO_3 粉末分別添加 Bi_2O_3 粉末 0(無添加)、0.2、0.5、0.8、1.0 以及 1.2 莫爾%，做為個別之試樣，將其再度以球磨機實施混合、粉碎。

將此混合漿料乾燥之後，添加有機黏合劑以單軸加壓成形做預成形之後，以 $1500\text{kg}/\text{cm}^2$ 之壓力做 CIP

成形。各成形體係安置於半密閉之氧化鋁容器內，以 1300°C (比較例 1)、1400°C (實施例 1)、1600°C (實施例 2)、1700°C (實施例 3)、1750°C (比較例 2) 進行燒成。

燒結後，自燒結體表面去除 RuO_2 缺陷層，測定密度以及比電阻。其結果係示於表 1。

表 1

	燒成溫度 (℃)		Bi ₂ O ₃ 添加量(mol%)									
			0.0	0.2	0.3	0.5	0.8	1.0	1.2			
比較例 1	1300	相對密度(%)	55	72	84	88	90	91	90			
		比電阻判定	×	×	○	○	○	○	○			
實施例 1	1400	相對密度(%)	62	75	93	94	95	97	97			
		比電阻判定	×	×	○	○	○	○	○			
實施例 2	1600	相對密度(%)	68	80	94	95	96	97	97			
		比電阻判定	×	○	○	○	○	○	○			
實施例 3	1700	相對密度(%)	73	83	94	95	95	96	95			
		比電阻判定	×	○	○	○	○	○	○			
比較例 2	1750	相對密度(%)	69	75	91	92	93	91	92			
		比電阻判定	×	×	×	×	○	×	×			

比電阻判定：比電阻 300 μmΩcm 以下者以○表示，300 μmΩcm 以上者以×表示

於表 1 中，○係表示比電阻 $300 \mu m\Omega cm$ 以下，即使是比較例 1 之燒成溫度 $1300^{\circ}C$ ，當 Bi_2O_3 之添加量多的情況下，也可成為 $300 \mu m\Omega cm$ 以下，但是無法得到 93%以上之充分的密度。

但是，實施例 1~3 之 $1400^{\circ}C \sim 1700^{\circ}C$ 則可得到 93%以上充分之密度。如比較例 2 所示般，以 $1750^{\circ}C$ 之燒結溫度雖部分可得到 93%之高密度燒結體，但如上所述般，燒結溫度一旦超過 $1700^{\circ}C$ 則 RuO_2 的蒸發會變得顯著，會產生 Sr_2RuO_4 造成膜性質變化，故有避免之必要。

以 $1700^{\circ}C$ 燒成時之 Bi_2O_3 添加量與相對密度之關係係如圖 1 所示般，相對密度在添加量 0.3mol%以上時成為 93%以上，隨 Bi_2O_3 添加量之增加，相對密度有上升之傾向。

又，以 $1700^{\circ}C$ 燒成時之 Bi_2O_3 添加量與比電阻之關係亦同樣示於圖 1。如圖 1 所示般，當 Bi_2O_3 添加量 0.2mol%以上，可達成比電阻 $300 \mu m\Omega cm$ 以下。

其次，將以 $1700^{\circ}C$ 燒成之 Bi_2O_3 添加量 0.2、0.3、0.8mol%之燒結體以機械加工製作成 $\phi 200mm \times 6mm$ 之靶。

使用所製作出之靶進行濺鍍，測定於 6 吋晶圓上之粒子數。結果，尺寸 $0.3 \mu m$ 以上之粒子分別為 89、14、13 個。

落於本發明範圍內之靶的相對密度皆為 93%以上，又粒子數在 20 個以下。再者，於 $1400^{\circ}C \sim 1700^{\circ}C$ 之最佳之燒結條件之下可達成相對密度之提升。

相對於此，超出本發明範圍之密度低的靶，會產生許

多的粒子。

由以上可知，本發明之實施例的優越性是很明顯的，具有優異的特性。

發明效果

本發明之相對密度 93%以上之高密度 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體靶，由於靶中之氣孔形態呈密閉氣孔（未殘存開放氣孔），所以靶加工時不會殘存切削粉等，以濺鍍形成電極用薄膜之際，可顯著減少粒子產生。

又，高密度靶有減少比電阻之效果，於製造過程或操作時甚至於進行濺鍍時不會發生破裂或碎片，可提升製品良率，此為其顯著優點。再者，於濺鍍時可提升濺鍍功率，降低生產成本，此亦為其優異效果。

[圖式簡單說明]

圖 1 所示係以 1700°C 燒成時之 Bi_2O_3 之添加量與比電阻及相對密度的關係圖。

伍、中文發明摘要：

一種 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體，其特徵在於，相對密度在 93% 以上。提供一種導電性氧化物燒結體、該燒結體所構成之濺鍍靶及其等之製造方法，藉由改善 Bi_2O_3 之添加量與燒結條件，可謀求 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體之相對密度的提升，抑制利用濺鍍形成薄膜之際所產生之粒子，來提升品質與良率。

陸、英文發明摘要：

無

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

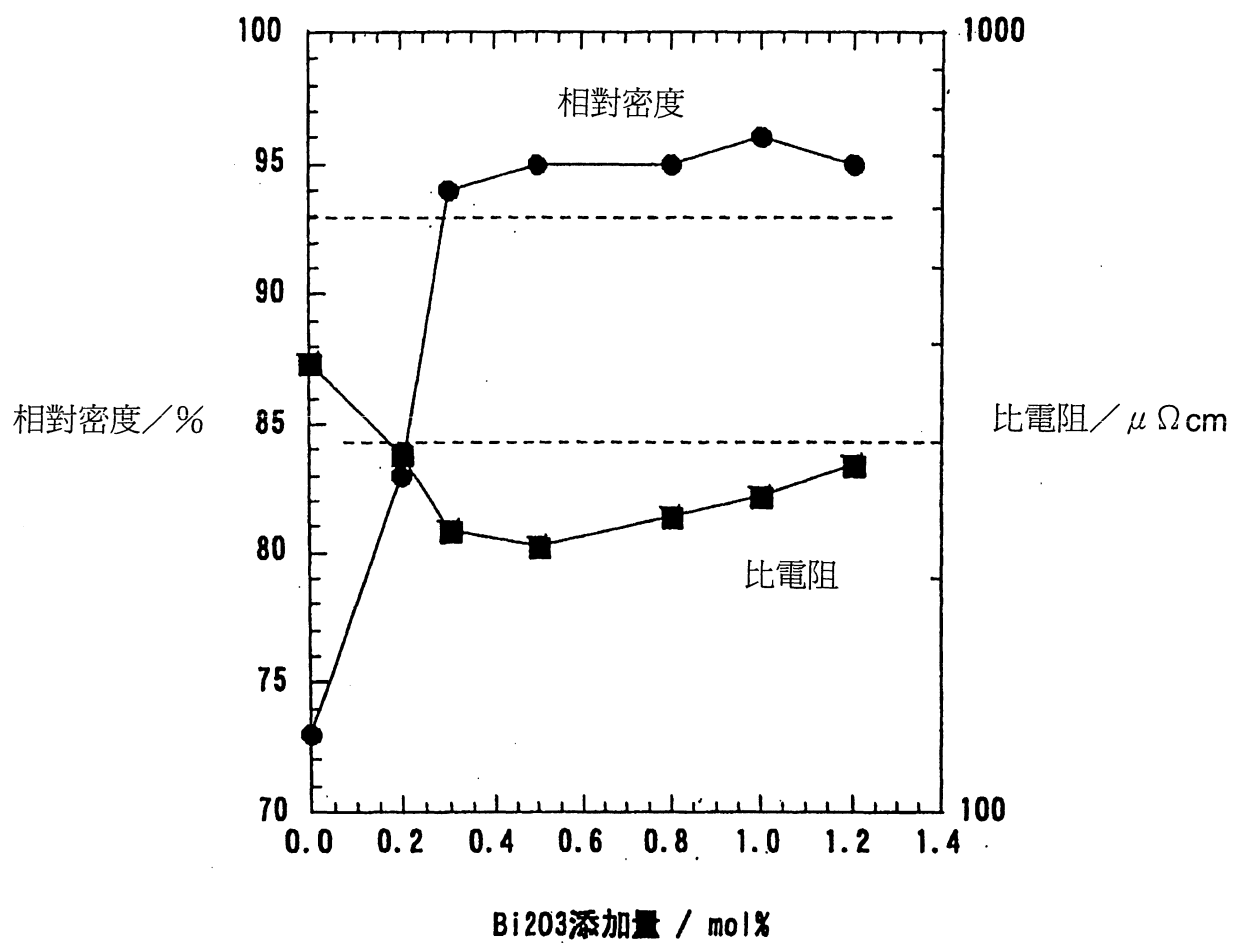
10. 如申請專利範圍第 9 項之由 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體所構成之濺鍍靶之製造方法，其中，於製造 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體之際，以燒結溫度 $1400\sim 1700^\circ\text{C}$ 進行燒結。

拾壹、圖式：

如次頁

1 / 1

圖 1



2013.10.24

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 92116227

※ 申請日期： 92.6.16

※IPC 分類： C3014/06

壹、發明名稱：(中文/英文)

導電性氧化物燒結體、該燒結體所構成之濺鍍靶及其等之製造方法

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日鑛材料股份有限公司

代表人：(中文/英文)

岡田 昌德

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本東京都港區虎門 2-10-1

國 籍：(中文/英文)

日本

參、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

鈴木 了

住居所地址：(中文/英文)

日本茨城縣北茨城市華川町白場 187 番地 4 日鑛材料股份有限公司磯原工場內

國 籍：(中文/英文)

日本

拾、申請專利範圍：

1. 一種 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體，其特徵在於，含有 Bi_2O_3 0.5mol(超過)~1.2mol，相對密度在 93% 以上。
2. 如申請專利範圍第 1 項之 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體，其中，比電阻在 $500 \mu \Omega \text{ cm}$ 以下。
3. 如申請專利範圍第 1 項之 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體，其中，比電阻在 $300 \mu \Omega \text{ cm}$ 以下。
4. 一種 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體所構成之濺鍍靶，其特徵在於，含有 Bi_2O_3 0.5mol(超過)~1.2mol，相對密度在 93% 以上。
5. 如申請專利範圍第 4 項之 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體所構成之濺鍍靶，其中，比電阻在 $500 \mu \Omega \text{ cm}$ 以下。
6. 如申請專利範圍第 4 項之 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體所構成之濺鍍靶，其中，比電阻在 $300 \mu \Omega \text{ cm}$ 以下。
7. 一種 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體之製造方法，其特徵在於，於製造 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體之際，添加 Bi_2O_3 0.5mol(超過)mol~1.2mol 做為燒結助劑。
8. 如申請專利範圍第 7 項之 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體之製造方法，其中，於製造 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體之際，以燒結溫度 $1400 \sim 1700^\circ\text{C}$ 進行燒結。
9. 一種由 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體所構成之濺鍍靶之製造方法，其特徵在於，於製造 SrRuO_3 系導電性氧化物燒結體之際，添加 Bi_2O_3 0.5mol(超過)mol~1.2mol 做為燒結助劑。