

發明專利說明書 200538563

(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： 04105071

※申請日期： 04 2 2 \ ※IPC 分類： C23C 14/00

一、發明名稱：(中文/英文)

高純度 Ru 粉末、由該高純度 Ru 粉末燒結成之濺鍍靶、以及由該靶
濺鍍成之薄膜及高純度 Ru 粉末之製造方法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日礦材料股份有限公司

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

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 新藤 裕一郎

2. 久野 晃

國 籍：(中文/英文)

1.2. 日本

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，
其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本；2004.03.01；2004-056022

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明，係關於具有 4N (99.99%) 以上純度之一種形成半導體記憶體之電容用電極材時較佳之濺鍍靶製造用高純度 Ru 粉末、由該高純度 Ru 粉末燒結成之濺鍍靶、以及由該靶濺鍍成之薄膜及高純度 Ru 粉末之製造方法。

【先前技術】

現今，Ru 於半導體電容之電極材料等用途正急速地擴大。如此之電極，一般係以 Ru 靶濺鍍而形成。

為保證具可靠性之半導體之動作性能，極力減低濺鍍後所形成之上述材料中對半導體元件有害之雜質係為重要。

亦即，期盼能極力減少：

Na、K 等鹼金屬元素、

U、Th 等放射性元素、

Fe、Ni、Co、Cr、Cu 之過渡元素等元素，

並希望能具有 4N 即 99.99% (重量) 以上之純度。

上述雜質係有害之理由，係因 Na、K 等鹼金屬元素，容易於靶絕緣膜中移動，而成為 MOS-LSI 界面特性變差之原因；U、Th 等放射性元素，係由於該元素所放出之 α 線會成為元件發生軟錯誤 (soft error) 之原因；而所含雜質之 Fe、Ni、Co、Cr、Cu 之過渡元素等元素，則會成為界面接合部之不良狀況的原因。

其中，特別以 Na、K 等鹼金屬元素之有害性被指出。相反的，如 Fe、Ni、Co、Cr、Cu 之過渡元素等元素，則並不被視為那麼有害，而容許某種程度的存在。

檢討以往之 Ru 靶的組成，已揭示：鹼金屬元素各未滿 1ppm、鹼土類金屬元素各未滿 1ppm、過渡金屬元素各未滿 1ppm、放射性元素各未滿 10ppm、碳及氣體成分元素（氧、氫、氮、氯）合計未滿 500ppm、氣體成份除外之鈦之純度為 99.995%以上，且 Al、Si 各未滿 1ppm 之鈦（例如，參照專利文獻 1）；碳、氧、氯等各元素之含量為 100ppm 以下、氣體成份除外之鈦之純度為 99.995%以上（例如，參照專利文獻 2）；鐵系元素 5ppm 以下、鹼金屬元素 1ppm、放射性元素 0.01ppm 以下、鎢為 1ppm 以下之鈦（例如，參照專利文獻 3）；99.999 重量%以上之高純度鈦濺鍍靶（例如，參照專利文獻 4）；鹼金屬元素各 0.1 重量 ppm 以下、鹼土類金屬元素各 0.1 重量 ppm 以下、放射性同位素元素各 1 重量 ppb 以下、氣體成分元素合計 30 重量 ppm 以下、99.995 重量%之高純度鈦濺鍍靶（例如，參照專利文獻 5）；鹼金屬、鹼土類金屬、鋁、鐵、鎳、銅等各 0.1ppm 以下之高純度鈦粉末（例如，參照專利文獻 6）；Na、K、Ca、Mg 合計 5ppm 以下、Fe、Ni、Co 之一種以上為 0.5~50ppm、放射性同位素元素為 5ppb 以下、Fe、Ni、Co 除去為 99.999 重量%以上之鈦濺鍍靶（例如，參照專利文獻 7）；99.999%以上之高純度鈦濺鍍靶（例如，參照專利文獻 8）。

專利文獻 1：日本特開平 11-50163 號公報

專利文獻 2：日本特開 2000-34563 號公報

專利文獻 3：日本特開平 11-217633 號公報

專利文獻 4：日本特開平 9-41131 號公報

專利文獻 5：日本特開 2002-105631 號公報

專利文獻 6：日本特開平 9-227966 號公報

專利文獻 7：日本特開平 8-199350 號公報

專利文獻 8：日本特開平 8-301462 號公報

檢討上述專利文獻，則可說是揭示：為了保證半導體之動作性能，將釘中所含被認為有害之雜質極力減低，而達到高純度化之釘之技術。

然而，於半導體記憶體之電容用電極材形成時使用之濺鍍靶材，要求成膜時粒子產生少、膜厚分布均一之特性，但於現狀則有不足之問題。

【發明內容】

本發明，係提供一種極力減低有害物質、且粒子之產生少、成膜時之膜厚分布均一、並且具有 4N (99.99%) 以上純度之形成半導體記憶體之電容用電極材時較佳之濺鍍靶製造用高純度 Ru 粉末、由該高純度 Ru 粉末燒結成之濺鍍靶、以及由該靶濺鍍成之薄膜及高純度 Ru 粉末之製造方法。

本發明，係提供：1) 一種高純度 Ru 粉末，其特徵在於，Na、K 等鹼金屬元素之含量各為 10wtppm 以下、Al 含量

為 1~50wtppm；2) 一種高純度 Ru 粉末，其特徵在於，Al 含量為 5~20wtppm；3)如上述 1)或 2)之高純度 Ru 粉末，其中，Fe、Ni、Co、Cr、Cu 等過渡金屬元素之含量總計為 100wtppm 以下，U、Th 等放射性元素之含量各為 10wtppb 以下；4)如 1)~3)中任一項之高純度 Ru 粉末，不計氧、氮、氫等氣體成分，其純度為 99.99%以上；5)如 4)之高純度 Ru 粉末，其中，氧為 100wtppm 以下；6)一種濺鍍靶及該靶濺鍍成之薄膜，其特徵在於，係由 1)~5)中任一項之高純度 Ru 粉末燒結而製成；7)一種高純度 Ru 粉末之製造方法，係製造 1)~5)中任一項之高純度 Ru 粉末，其特徵在於，將純度 3N (99.9%) 以下之 Ru 原料作為陽極，於溶液中進行電解以精製。

本發明，將靶製造原料之高純度 Ru 粉末中之 Na、K 等鹼金屬元素之含量，控制成各為 10wtppm 以下、且使其含有 Al 1~50ppm，藉此，可製造成膜時粒子之產生數少、膜厚分布均一之靶。藉此，所製得之薄膜，其特性極適用於作為介電薄膜記憶體用電極材。

【實施方式】

本發明之高純度 Ru 粉末，Na、K 等各鹼金屬元素之含量為 10wtppm 以下，Al 之含量為 1~50wtppm。其中，不計 Al 及氧、氮、氫等氣體成分，其純度為 99.99%以上，並以將純度作成為 99.999%以上為更佳。

將 Na、K 等各鹼金屬元素之含量中控制為 10wtppm

以下之理由，係因鹼金屬元素容易於靶絕緣膜中移動，而成為 MOS-LSI 界面特性劣化之原因。而被強烈指出其有害性。

為抑制如此之界面特性劣化，並須將各鹼金屬元素之含量中控制為 10wtppm 以下。

本發明之特徵在於，以 1~50wtppm 之範圍添加 Al。其具有可微細化靶之組織、使結晶方位隨機化之作用，藉此，可得到減少成膜時粒子之產生數、使膜厚分布均一之效果。

以往，Al 被視為不佳之元素而極力使其減低至未滿 1ppm。然而，Al 不僅不會對半導體特性有大幅影響，且具有上述之優異效果。相較於其作為雜質之影響，其更具有良好添加元素之作用。更佳為，將 Al 含量控制為 5~20wtppm 之範圍。

Al 之含量若超過 50wtppm，則粒子反而會有增多之傾向。其係基於 Al 會變成 Al_2O_3 等異物而存在之考量。因此，需要將 Al 含量之上限值訂為 50wtppm。

另外，將 Fe、Ni、Co、Cr、Cu 等過渡元素之含量總計定為 100 wtppm 以下，將 U、Th 等各放射性元素之含量訂為 10 wtppb 以下。此係因此等 Fe、Ni、Co、Cr、Cu 等過渡元素，係成為界面接合部不良原因之雜質。又，U、Th 等各放射性元素，由於放射之 α 線會造成元件軟錯誤，故含量以控制各為 10wtppm 以下為佳。

過渡元素，作為半導體機器之雜質，雖不會造成很大

之影響，但以控制為總計 100 wtpm 以下為佳。

又，氧、氮、氫等氣體成分之總量，以控制為 1000wtpm 以下為佳。此係因該等會影響粒子之產生數之故。

高純度 Ru 粉末，係將純度 3N (99.9%) 以下之 Ru 原料作為陽極，於酸性或氫水溶液中電解進行精製以製造。酸，以硝酸、鹽酸之溶液為佳。藉此，可以較低成本製得安定品質之高純度 Ru 粉末。

濺鍍靶，可藉由以如此製造之高純度 Ru 粉末進行燒結來製得。

將如此製造之靶於基板上進行濺鍍，可製得均一性優異、作為界電薄膜記憶體用電極材極優特性之薄膜。

實施例

其次，根據實施例說明本發明。實施例係為了使發明易於理解者，並不因此而限制本發明。亦即，本發明係包含基於本發明技術思想之其他實施例及變形。

(實施例 1)

將表 1 所示之純度 3N 級之 Ru 粉約 2kg，置入利用隔膜之陽極盒。於陰極係使用石墨。電解液，係作成 pH2 之硝酸酸性，以電流 5A 電解精製 20hr。之後，將 Ru 粉由陽極盒中取出，洗淨乾燥。

製得 Ru 粉之純度，同樣示於表 1。Na、K 之含量分別為 2wtpm、0.5wtpm，Al 之含量為 10wtpm。

將該 Ru 粉，使用熱壓法以 1400°C 進行燒結作成靶。並且，使用該靶進行濺鍍。

其結果同樣示於表 1。如表 1 所示，得到成膜時之粒子產生數少、且製得之薄膜具有均一之膜厚分布的優良結果。

(實施例 2)

將表 1 所示之純度 3N 級之 Ru 粉約 2kg，置入利用隔膜之陽極盒。於陰極係使用石墨。電解液，係作成 pH2 之鹽酸酸性，以電流 5A 電解精製 20hr。之後，將 Ru 粉由陽極盒中取出，洗淨乾燥。

製得 Ru 粉之純度，同樣示於表 1。Na、K 之含量分別為 4wtppm、1wtppm，Al 之含量為 15wtppm。

將該 Ru 粉，使用熱壓法以 1400℃ 進行燒結作成靶。並且，使用該靶進行濺鍍。

其結果同樣示於表 1。如表 1 所示，與實施例 1 相同，得到成膜時之粒子產生數少、且製得之薄膜具有均一之膜厚分布的優良結果。

(實施例 3)

將表 1 所示之純度 3N 級之 Ru 粉約 2kg，置入利用隔膜之陽極盒。於陰極係使用石墨。電解液，係使用 pH9 之氨水溶液，以電流 5A 電解精製 20hr。之後，將 Ru 粉由陽極盒中取出，洗淨乾燥。

製得 Ru 粉之純度，同樣示於表 1。Na、K 之含量分別為 0.5wtppm、0.1wtppm，Al 之含量為 7wtppm。將該 Ru 粉，使用熱壓法以 1400℃ 進行燒結作成靶。並且，使用該靶進行濺鍍。

其結果同樣示於表 1。如表 1 所示，與實施例 1 相同，得到成膜時之粒子產生數少、且製得之薄膜具有均一之膜厚分布的優良結果。

(實施例 4)

將表 1 所示之純度 3N 級之 Ru 粉約 2kg，置入利用隔膜之陽極盒。於陰極係使用石墨。電解液，係作成 pH2 之鹽酸酸性，並添加 1mg/L 之 AlCl_3 ，以電流 5A 電解精製 20hr。之後，將 Ru 粉由陽極盒中取出，洗淨乾燥。

製得 Ru 粉之純度，同樣示於表 1。Na、K 之含量分別為 6wtppm、3wtppm，Al 之含量為 43wtppm。將該 Ru 粉，使用熱壓法以 1400°C 進行燒結作成靶。並且，使用該靶進行濺鍍。

其結果同樣示於表 1。如表 1 所示，粒子產生數雖有些許增加，使製得薄膜之膜厚分布些許變差，但為可容許之範圍。

(比較例 1)

直接將純度 3N 級之 Ru 粉進行熱壓製成靶。與原料相同純度之 Na、K 分別為 80wtppm、40wtppm，Al 之含量為 110wtppm。使用該靶進行濺鍍的結果，如表 1 所示，粒子之產生數多，且製得薄膜之膜厚分布亦差。

(比較例 2)

將純度 3N 級之 Ru 粉進行 EB 熔煉，製得純度 5N 級之 Ru 錠。由於 Ru 無法進行壓延加工，故直接將錠切割以製造靶。

製得之 Ru 粉之純度，同樣示於表 1。Na、K 之含量分別為 $< 0.1\text{wtppm}$ 、 $< 0.1\text{wtppm}$ ，Al 之含量為 $< 0.1\text{wtppm}$ 。使用該靶進行濺鍍。

靶之結晶粒徑粗大化、粒子之產生數顯著變多、且膜厚分布亦非常差。由以上所述，了解 Ru 靶為燒結體係佳。

(比較例 3)

以與實施例 1 相同之粉末製造方法，但電解精製時間縮短為 5hr。使用如此製得之 Ru 粉作成靶。靶之純度為 4N，但 Na、K、Al 之含量較本發明之基準值為高，亦即，Na、K 之含量分別為 40wtppm 、 15wtppm ，Al 之含量為 70wtppm 。

接著，使用如此製得之靶進行濺鍍。其結果如表 1 所示，得到粒子產生數變多、且製得薄膜之膜厚分布亦稍稍變差的結果。

(比較例 4)

以與實施例 1 相同之粉末製造方法，但電解精製時間增長為 100hr。使用如此製得之 Ru 粉作成靶。靶之純度為 4N，但使用 Al 含量較本發明之基準值低（未滿 1wtppm ）之 Ru 粉作成靶，其他雜質之含量如表 1 所示。

接著，使用如此製得之靶進行濺鍍。其結果如表 1 所示，粒徑稍微變大、膜厚分布變差、且粒子數亦增加。

作為靶之製造原料之高純度 Ru 粉末中，將 Na、K 等鹼金屬元素之含量控制成各為 10wtppm 以下、U、Th 等放射性元素之含量控制成各為 10ppb 以下、且使其含有 Al $1\sim 50\text{ppm}$ ，藉此，可製造靶之結晶粒徑小、成膜時粒子之

產生數少、且膜厚分布均一之靶。藉此，可製得具極優特性之薄膜，而極適用於作為界電薄膜記憶體用電極材。

表 1 (ppm)

	原料	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 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
靶平均粒徑(μm)	-	3.6	4.0	4.0	2.5	2.0	400	2.3	15
粒子量 (個/晶圓)	-	5	7	3	10	50	150	40	25
膜厚分布(%)	-	±3	±3	±3	±4	±4	±15	±4	±6

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

提供一種高純度 Ru 粉末，其特徵在於，Na、K 等鹼金屬元素之含量各為 10wtppm 以下，Al 之含量為 1~50wtppm；以及一種高純度 Ru 粉末之製造方法，其特徵在於，係將純度 3N（99.9%）以下之 Ru 原料作為陽極，於溶液中進行電解以精製。並提供一種極力減低有害物質、且成膜時粒子之產生數少、膜厚分布均一、並且具有 4N（99.99%）以上之純度之適用於形成半導體記憶體之電容用電極材時之濺鍍靶製造用高純度 Ru 粉末、由該高純度 Ru 粉末燒結成之濺鍍靶、以及由該靶濺鍍成之薄膜及高純度 Ru 粉末之製造方法。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1.一種高純度 Ru 粉末，其特徵在於，Na、K 等鹼金屬元素之含量各為 10wtppm 以下、Al 含量為 1~50wtppm。

2.一種高純度 Ru 粉末，其特徵在於，Al 含量為 5~20wtppm。

3.如申請專利範圍第 1 或第 2 項之高純度 Ru 粉末，其中，Fe、Ni、Co、Cr、Cu 等過渡金屬元素之含量總計為 100wtppm 以下，且 U、Th 等放射性元素之含量各為 10wtppb 以下。

4.如申請專利範圍第 1 或第 2 項之高純度 Ru 粉末，不計氧、氮、氫等氣體成分，其純度為 99.99% 以上。

5.如申請專利範圍第 3 項之高純度 Ru 粉末，不計氧、氮、氫等氣體成分，其純度為 99.99% 以上。

6.如申請專利範圍第 4 項之高純度 Ru 粉末，其中，氧為 100wtppm 以下。

7.如申請專利範圍第 5 項之高純度 Ru 粉末，其中，氧為 100wtppm 以下。

8.一種濺鍍靶，其特徵在於，係由申請專利範圍第 1~第 7 項中任一項之高純度 Ru 粉末進行燒結而製成。

9.一種薄膜，其特徵在於，係由申請專利範圍第 1~第 7 項中任一項之高純度 Ru 粉末燒結成之濺鍍靶進行濺鍍而製得。

10.一種高純度 Ru 粉末之製造方法，係用來製造申請專利範圍第 1~第 7 項中任一項之高純度 Ru 粉末，其特徵

在於，以純度 3N (99.9%) 以下之 Ru 原料作為陽極，於溶液中進行電解而精製。

十一、圖式：

無

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無