

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3768007号
(P3768007)

(45) 発行日 平成18年4月19日(2006.4.19)

(24) 登録日 平成18年2月10日(2006.2.10)

(51) Int. Cl.		F I		
C 2 3 C	14/34	(2006.01)	C 2 3 C	14/34 A
C O 1 G	35/00	(2006.01)	C O 1 G	35/00 C
C O 4 B	35/00	(2006.01)	C O 4 B	35/00 J
H O 1 B	3/12	(2006.01)	H O 1 B	3/12 3 1 2

請求項の数 3 (全 7 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平10-169900 (22) 出願日 平成10年6月17日(1998.6.17) (65) 公開番号 特開2000-1774(P2000-1774A) (43) 公開日 平成12年1月7日(2000.1.7) 審査請求日 平成13年1月22日(2001.1.22)</p>	<p>(73) 特許権者 591007860 株式会社日鉱マテリアルズ 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号 (74) 代理人 100093296 弁理士 小越 勇 (72) 発明者 鈴木 了 埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー内 (72) 発明者 鈴木 恒男 埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー内 (72) 発明者 新藤 裕一朗 埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー内</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高純度 $Sr_x Bi_y Ta_2 O_{5+x+3y/2}$ スパッタリングターゲット材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 $Sr_x Bi_y Ta_2 O_{5+x+3y/2}$ (ただし、 $0.7 < x < 1.2$ 、 $2 < y < 3$) で表される層状ペロブスカイト型酸化物焼結体から成るスパッタリング用ターゲット材において、Na, K, Mg, Fe, Ni, Co, Cr, Cu及びAlの総含有量が100ppm以下であり、U, Thの各元素の含有量が10ppb以下であることを特徴とするスパッタリング用ターゲット材。

【請求項2】

一般式 $Sr_x Bi_y Ta_2 O_{5+x+3y/2}$ (ただし、 $0.7 < x < 1.2$ 、 $2 < y < 3$) で表される層状ペロブスカイト型酸化物焼結体から成るスパッタリング用ターゲット材において、Na, K, Mg, Fe, Ni, Co, Cr, Cu及びAlの総含有量が10ppm以下であり、U, Thの各元素の含有量が1ppb以下であることを特徴とするスパッタリング用ターゲット材。

【請求項3】

相対密度が98%以上であることを特徴とする請求項1または2に記載のスパッタリング用ターゲット材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、スパッタリング法によりMOS-ULSIの高誘電体キャパシタ膜を形成する

際に用いられる $Sr_x Bi_y Ta_2 O_{5+x+3y/2}$ (ただし、 $0.7 < x < 1.2$ 、 $2 < y < 3$) の一般式で表される層状ペロブスカイト型酸化物焼結体から成るスパッタリング用ターゲット材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、不揮発性の半導体メモリーに強誘電体である $Pb(Zr, Ti)O_3$ 等の Pb 系ペロブスカイト型酸化物あるいは Bi 系層状ペロブスカイト型酸化物の薄膜を用いることが研究されており、特に、疲労特性の良好な $SrBi_2Ta_2O_9$ が注目されている。このような強誘電性薄膜の成膜法の一つに、安価で量産性に優れたスパッタリング法がある。このスパッタリング法で成膜された薄膜に良好な誘電特性を与えるには、結晶性を高めるために 600 以上の熱処理が必要となる。その際、強誘電体薄膜中に Na 、 K 等のアルカリ金属不純物が存在すると、結晶成長によって結晶粒界上にこれらの不純物が吐き出され、その不純物を通じてリーク電流が増大することが知られている。また、 U 、 Th 等の放射性元素が不純物として存在すると、これらの元素から放出される線によってソフトエラーを起こす原因になることが知られている。

10

【0003】

例えば、特開平7-70747号は、ペロブスカイト型チタン酸塩化合物から成るターゲット材において、リーク電流の原因が電荷移動への関与が大きいアルカリ金属であることを究明し、アルカリ金属含有量を 1 ppm 以下とすることを記載している。 U 、 Th 等の放射性元素が線によるソフトエラーを起こす原因になるので、それらの合計含有量を 10 ppb 以下に制限することを提唱している。

20

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来技術では、 Fe 、 Ni 、 Co 、 Cr 、 Cu 等の遷移金属や Mg 、 Al 等の軽元素不純物の影響については必ずしも明確にはおらず、特に Bi 系層状ペロブスカイト型酸化物に関する不純物元素の影響は明らかでない部分が多い。

本発明は、一般式 $Sr_x Bi_y Ta_2 O_{5+x+3y/2}$ (ただし、 $0.7 < x < 1.2$ 、 $2 < y < 3$) で表される層状ペロブスカイト型酸化物焼結体から成るスパッタリング用ターゲット材において、一層優れた誘電特性を示すと同時に、従来問題となっていたリーク電流を一層低減し、さらにソフトエラーの発生を防止することを課題とする。

30

【0005】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者らはスパッタリング法により成膜された $Sr_x Bi_y Ta_2 O_{5+x+3y/2}$ (ただし、 $0.7 < x < 1.2$ 、 $2 < y < 3$) 組成の高誘電体薄膜の誘電特性の向上、リーク電流の低減を目的として、スパッタリングに使用する $Sr_x Bi_y Ta_2 O_{5+x+3y/2}$ (ただし、 $0.7 < x < 1.2$ 、 $2 < y < 3$) 組成ターゲット材中の不純物について検討を行った。その結果、ターゲット材中の Na 、 K 等のアルカリ金属元素及び Fe 、 Ni 、 Co 、 Cr 、 Cu 等の遷移金属、 Mg 、 Al 等の軽金属不純物元素の総含有量を 100 ppm 以下とすることにより、成膜した $Sr_x Bi_y Ta_2 O_{5+x+3y/2}$ 薄膜のリーク電流が著しく低下し、さらに誘電特性が向上することを見いだした。また、半導体メモリーのソフトエラーをより確実に防止するために U 、 Th 等の放射性元素の含有量を各 10 ppb 以下となし得ることも判明した。

40

【0006】

この知見に基づいて、本発明は、

1. 一般式 $Sr_x Bi_y Ta_2 O_{5+x+3y/2}$ (ただし、 $0.7 < x < 1.2$ 、 $2 < y < 3$) で表される層状ペロブスカイト型酸化物焼結体から成るスパッタリング用ターゲット材において、 Na 、 K 、 Mg 、 Fe 、 Ni 、 Co 、 Cr 、 Cu 及び Al の総含有量が 100 ppm 以下であり、 U 、 Th の各元素の含有量が 10 ppb 以下であることを特徴とするスパッタリング用ターゲット材

【0007】

50

2. 一般式 $Sr_x Bi_y Ta_2 O_{5+x+3y/2}$ (ただし、 $0.7 < x < 1.2$ 、 $2 < y < 3$) で表される層状ペロブスカイト型酸化物焼結体から成るスパッタリング用ターゲット材において、Na, K, Mg, Fe, Ni, Co, Cr, Cu及びAlの総含有量が10ppm以下であり、U, Thの各元素の含有量が1ppb以下であることを特徴とするスパッタリング用ターゲット材

【0008】

3. 相対密度が98%以上であることを特徴とする上記1または2に記載のスパッタリング用ターゲット材を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明のターゲット材の作製には、出発原料としてNa, K等のアルカリ金属元素、Fe, Ni, Co, Cr, Cu等の遷移金属、及びMg, Alの各元素の含有量が10ppm以下、U, Th等の放射性元素が10ppb以下であるSrCO₃粉、Bi₂O₃粉及びTa₂O₅粉を用いる。

【0010】

このような高純度のSrCO₃粉を製造するには、例えば、Sr含有水溶液に酸を添加してSr塩を析出させ、該析出Sr塩を炭酸塩化することによって得ることができる。すなわち、Sr含有水溶液(例：硝酸ストロンチウム、塩化ストロンチウム)に酸(例：硝酸、塩酸)を添加してSr塩を析出させ、析出したSr塩を固液分離した後、Sr塩を例え

【0011】

Bi₂O₃粉については、Sr塩の場合と同様に、Bi含有水溶液に酸を添加してBi塩を析出させ、該析出Bi塩を炭酸塩化することによって高純度のものを得ることができる。

【0012】

Ta₂O₅粉については、Ta₂O₅原料をフッ化水素酸に溶解し、硫酸を加え、溶媒抽出を行うことにより不純物を除去し高純度のものを得ることができる。

【0013】

本発明においては、これら原料粉のいずれにおいても、Na, K, Mg, Fe, Ni, Co, Cr, Cu及びAlの総含有量が100ppm以下、好ましくは10ppm以下であり、U, Thの各元素の含有量が10ppb以下、好ましくは1ppb以下にまで精製されていることが肝要である。

【0014】

Na, K等のアルカリ金属不純物が存在すると結晶成長によって結晶粒界上にアルカリ金属不純物が吐き出され、その不純物を通じてリーク電流が増大するため好ましくない。また、U, Th等の放射性元素が存在すると、これらの元素から放出される線によってソフトエラーを起こす原因になるため好ましくない。さらに、Fe, Ni, Co, Cr, Cu等の遷移金属やMg, Al等の軽金属不純物元素は、SrサイトあるいはBiサイトに置換固溶すると自由電子が生成し、誘電特性の低下やリーク電流増大の原因となるため好ましくない。従って、これらの不純物元素については上記の上限値以下に低減する必要がある。

【0015】

これらの原料粉を所定の組成となるように秤量し、アルコール、水等の媒体を介して混合後、熱合成によってSr_xBi_yTa₂O_{5+x+3y/2}単相とする。

焼成は、熱合成によって得られたSr_xBi_yTa₂O_{5+x+3y/2}粉をホットプレス法によって焼結させるか、金型あるいはCIPを用いて成型後、常圧焼結する。

また、ホットプレス法または常圧焼結法で得た焼結体をHIP処理することにより相対密

10

20

30

40

50

度98%以上の高密度の $Sr_x Bi_y Ta_2 O_{5+x+3y/2}$ (ただし、 $0.7 < x < 1.2$ 、 $2 < y < 3$) 焼結体を得ることができる。

この焼結体を所定の形状に機械加工することによりスパッタリング用ターゲット材とすることができる。

【0016】

このようにして作製した $Sr_x Bi_y Ta_2 O_{5+x+3y/2}$ (ただし、 $0.7 < x < 1.2$ 、 $2 < y < 3$) 組成で表される焼結体スパッタリングターゲットを用いて成膜した $Sr_x Bi_y Ta_2 O_{5+x+3y/2}$ 薄膜は、優れた誘電特性を示すと同時に、従来問題となっていたリーク電流が著しく低下し、さらに、ソフトエラーを防止することができる。

10

【0017】

【実施例】

以下、本発明のターゲット及びその製造方法について実施例及び比較例に従って説明するが、本発明はこれら実施例によって制限されるものではない。

【0018】

(実施例1)

出発原料に使用する $SrCO_3$ 粉は、純度3N程度の $Sr(NO_3)_2$ 、 $Bi(NO_3)_3$ を再結晶化精製することによりNa, K等のアルカリ金属元素、Fe, Ni, Co, Cr, Cu等の遷移金属及びMg, Al等の軽金属不純物元素の総含有量が10ppm以下、U, Th等の放射性元素を各1ppb以下とし、その後 $Sr(NO_3)_2$ 水溶液に炭酸

20

ガスあるいは $(NH_4)_2CO_3$ 水溶液を添加することにより得た。

Bi_2O_3 粉もSrの場合と同様に、純度3N程度の $Bi(NO_3)_3$ を原料として再結晶化精製し炭酸塩化することによって高純度のものを得ることができた。

また、 Ta_2O_5 はフッ化タンタル酸カリの再結晶化精製によって同様の純度レベルとした Ta_2O_5 粉を用いた。

【0019】

これら各原料粉を用いて、 $Sr:Bi:Ta = 1:2.6:2$ (モル比)となるように配合し、ナイロン製のボール及びポットを用いてエタノールを媒体とした湿式ボールミル混合を行った。混合スラリーを乾燥した後、大気中で熱合成することによって $SrBi_{2.6}Ta_2O_{9.8}$ 単相粉末を得た。この粉体に有機バインダーを添加して金型を用いた予備成型を行った後、CIP成型した。添加した有機バインダーを除去するため、大気中で脱脂処理を行った後、常圧下で1000、5時間の焼成を行い相対密度が約95%の焼結体を得た。さらに、900で1時間、100MPaの条件でこの焼結体をHIP処理することにより、相対密度約99%の焼結体を得た。この焼結体を所定の形状に機械加工し、直径4inch、厚さ6mmのスパッタリング用ターゲット材を作製した。

30

ターゲット中の不純物分析結果を表1に示す。

【0020】

【表1】

単位: ppm (U,Thはppb)

不純物	Na	K	Mg	Fe	Ni	Co	Cr	Cu	Al	U	Th
実施例1	4	2	1	15	2	1	3	5	6	2	1
実施例2	0.5	0.2	0.1	2	0.2	0.1	0.2	0.5	0.5	0.2	0.1
比較例	200	50	100	150	15	10	10	10	10	25	12

40

【0021】

このターゲット材を使用して、RFマグネトロンスパッタリング法により、Pt/Ti/SiO₂/Si基板上に成膜した。成膜条件は、基板温度: 500、スパッタガス: A

50

$r : O_2 = 9 : 1$ 、圧力：1 Pa、スパッタリング出力：300 Wの条件で行った。次に、成膜した基板を800℃で5時間、大気中でアニールした後、ICP発光分析により薄膜の組成分析を行い、また、誘電特性、リーク電流の評価を行った。その結果を表2に示す。

【0022】

【表2】

	残留分極2Pr ($\mu C/cm^2$)	抗電界 (kV/cm ²)	リーク電流 (A/cm ²)
実施例1	14	55	$<2 \times 10^{-8}$
実施例2	16	62	$<1 \times 10^{-8}$
比較例	11	48	6×10^{-7}

10

【0023】

本発明のターゲット材を用いて成膜した薄膜の組成は、 $Sr_{0.9}Bi_{2.1}Ta_2O_9$ であり、残留分極 $14 \mu C/cm^2$ 、抗電界 $55 kV/cm^2$ であった。また、リーク電流は $2 \times 10^{-8} A/cm^2$ 以下であった。

【0024】

(実施例2)

実施例1と同様の方法で、さらに再結晶化精製回数を増やすことによって、より一層高純度としたSr塩、Bi塩、Ta塩を得た。これらの粉末を用いて実施例1と同様の方法で相対密度約99%の $SrBi_{2.6}Ta_2O_9$ + 焼結体スパッタリングターゲットを作製した。

20

ターゲット中の不純物分析結果を表1に併せて示す。

また、このターゲット材を使用して、RFマグネトロンスパッタリング法により、Pt/Ti/SiO₂/Si基板上に成膜した。成膜条件は実施例1の場合と同じである。薄膜の組成、誘電特性及びリーク電流を測定した。形成した薄膜の組成は、 $Sr_{0.9}Bi_{2.1}Ta_2O_9$ であり、残留分極 $16 \mu C/cm^2$ 、抗電界 $62 kV/cm^2$ であった。また、リーク電流は $1 \times 10^{-8} A/cm^2$ 以下であった。

【0025】

(比較例)

出発原料として純度3NのSrCO₃粉、Bi₂O₃粉およびTa₂O₅粉を用いたが再結晶化精製は行わなかった。

それ以外は実施例と同じ条件で粉体を合成し、焼成を行った。常圧での焼成により得られた焼結体の相対密度は実施例で得られた焼結体とほぼ同じであった。この焼結体をHIP処理し相対密度99%の焼結体を得た。この焼結体を所定寸法に機械加工し、スパッタリング用ターゲット材を作製した。ターゲット中の不純物分析結果を表1に併せて示す。このターゲット材を用いて、実施例と同じ条件で成膜した薄膜の組成、誘電特性及びリーク電流を測定した。その結果を表2に併せて示す。

30

比較例により作製したターゲット材を用いて成膜した薄膜の組成は、実施例で得たものと同じ組成になっていたが、残留分極、抗電界は実施例よりも低く、リーク電流は $6 \times 10^{-7} A/cm^2$ と大きな値を示した。

40

【0026】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、Na, K等のアルカリ金属元素、Fe, Ni, Co, Cr, Cu等の遷移金属元素及びMg, Alの各元素の総含有量が100 ppm以下、U, Th等の放射性元素が各10 ppb以下である $Sr_x Bi_y Ta_2 O_{5+x+3y/2}$ (ただし、 $0.7 < x < 1.2$ 、 $2 < y < 3$)組成で表される焼結体スパッタリングターゲット材を用いることによって、成膜した薄膜の誘電特性が向上し、リーク電流は著しく減少する。また、ソフトエラーの発生も防止できる。従って、このターゲット材を用

50

いて成膜された半導体メモリの歩留まり及び信頼性を大きく向上させることができる。

フロントページの続き

審査官 藤原 敬士

- (56)参考文献 特開平10 - 177816 (JP, A)
特開平04 - 183872 (JP, A)
特開平09 - 069615 (JP, A)
特開平10 - 144142 (JP, A)
特開平09 - 071461 (JP, A)
特開平11 - 106257 (JP, A)
特開平05 - 195227 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 14/34

C01G 35/00

C04B 35/00

H01B 3/12