

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-53394

(P2010-53394A)

(43) 公開日 平成22年3月11日(2010.3.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 16/04 (2006.01)	C 2 3 C 16/04	4 G 0 4 2
C 0 1 B 13/14 (2006.01)	C 0 1 B 13/14	4 G 0 4 7
C 0 1 G 23/04 (2006.01)	C 0 1 G 23/04	4 K 0 3 0
C 2 3 C 16/40 (2006.01)	C 2 3 C 16/40	5 E 0 8 2
H 0 1 G 4/33 (2006.01)	H 0 1 G 4/06 1 0 2	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)		

(21) 出願番号 特願2008-218945 (P2008-218945)
 (22) 出願日 平成20年8月28日 (2008.8.28)

(71) 出願人 000006231
 株式会社村田製作所
 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
 (74) 代理人 100099922
 弁理士 甲田 一幸
 (72) 発明者 海沼 泰明
 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
 株式会社村田製作所内
 Fターム(参考) 4G042 DA01 DB06 DB22 DC03 DD02
 DE09
 4G047 CA02 CB04 CC02 CC03 CD02
 4K030 AA11 AA14 BA46 BB14 FA10
 JA10 LA02 LA15
 5E082 FG27 FG42 PP06

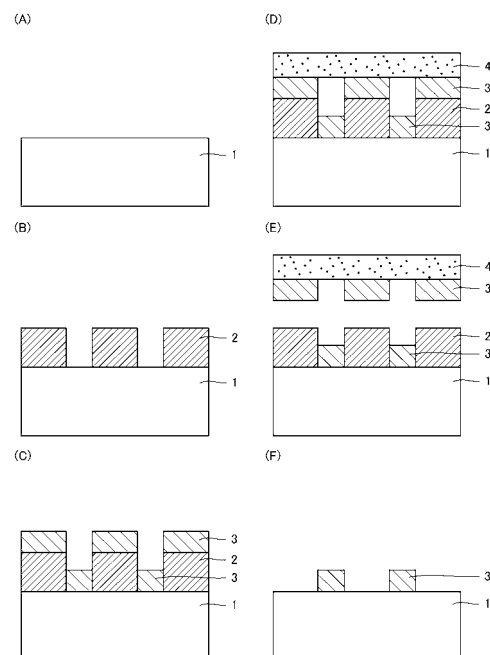
(54) 【発明の名称】 金属酸化物膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 金属酸化物膜を良好にパターニングすることが可能な金属酸化物膜の形成方法を提供する。

【解決手段】 酸化チタン膜3の形成方法は、基材1上に、基材1の一部表面を選択的に露出させるために銅を主成分とするメタルマスク2を形成するステップと、メタルマスク2上と露出された基材1の一部表面上とにCVD法によって酸化チタン膜3を形成するステップと、メタルマスク2上に形成された酸化チタン膜3を剥離によって除去するステップと、酸化チタン膜3を剥離した後、メタルマスク2を除去するステップとを備える。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材上に、前記基材の一部表面を選択的に露出させるために銅を主成分とする金属膜を形成するステップと、

前記金属膜上と前記露出された基材の一部表面上とに化学気相成長法によって金属酸化物膜を形成するステップと、

前記金属膜上に形成された前記金属酸化物膜を剥離によって除去するステップと、

前記金属酸化物膜を剥離した後、前記金属膜を除去するステップとを備える、金属酸化物膜の形成方法。

【請求項 2】

前記金属酸化物膜は、酸化チタン膜である、請求項 1 に記載の金属酸化物膜の形成方法。

【請求項 3】

前記金属酸化物膜は、化学気相成長法によって 500℃～700℃の範囲内の温度で形成される、請求項 1 または請求項 2 に記載の金属酸化物膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、一般的には金属酸化物膜の形成方法に関し、特定的には、基板上に所定の形状でパターンニングされる金属酸化物膜の形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、薄膜キャパシタなどの誘電体材料として酸化チタン膜が用いられている。薄膜キャパシタは様々な用途に用いられるが、最近では半導体装置の一部に組み込まれる用途が多く、このため、小型化が要求され、酸化チタン膜を微細なパターン状にパターンニングする必要が生じている。

【0003】

また、薄膜キャパシタだけでなく、位相シフト膜などの光デバイスや光触媒など、様々な用途に用いられる場合にも、同様に、酸化チタン膜の微細なパターンニングが必要となっている。

【0004】

化学気相成長（CVD）法は有効な成膜方法である。例えば、特開平 9-235118 号公報（特許文献 1）には、CVD 法により形成された、ルチル型結晶構造を有する酸化チタン膜が記載されている。

【0005】

図 4 は、従来の金属酸化物膜の形成方法で基板上に形成された酸化チタン膜を示す断面図である。

【0006】

図 4 に示すように、特開平 9-235118 号公報（特許文献 1）に記載の酸化チタン膜 96 は、次のように形成される。すなわち、まず、Si 基板 91 を熱処理して Si 基板 91 上に SiO₂ 膜 92 が形成される。その上に、Ti 膜 93 が形成され、その後、Ti 膜 93 の上に、スパッタリング法で Pt 膜 94 が形成される。次に、Pt 膜 94 の上に、バッファ層として酸化錫膜 95 が CVD 法で形成される。さらに、酸化錫膜 95 の上に、CVD 法で酸化チタン膜 96 が形成される。

【特許文献 1】特開平 9-235118 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

酸化チタン膜を微細なパターン状にパターンニングする方法としては、フォトリジストを用いる方法がある。しかしながら、酸化チタン膜を CVD 法で形成する場合には、C V

10

20

30

40

50

Dの高熱でフォトリソがダメージを受けてしまうため、フォトリソを用いることができない。そこで、あらかじめ、基板上に金属膜（メタルマスク）を堆積させておく必要がある。

【0008】

メタルマスクには、従来、ニッケルが主成分として用いられている。所定の形状に基板の表面を露出させるようにして基板上にメタルマスクを形成した後に、メタルマスク上に酸化チタン膜を形成した場合、メタルマスクを除去するためには、まず、メタルマスク上に形成された酸化チタン膜を除去する必要がある。メタルマスク上に形成された酸化チタン膜は、粘着テープによるリフトオフ法などによって剥離されて除去される。メタルマスク上の酸化チタン膜が剥離された後、酸溶解などによってメタルマスクを除去することによって、基板上にパターニングされた酸化チタン膜が得られる。

10

【0009】

しかしながら、従来、メタルマスク上に形成された酸化チタン膜を十分に除去することができないという問題があった。メタルマスク上に形成された酸化チタン膜を十分に除去することができない場合には、酸溶解などによるメタルマスクの除去も不十分となり、良好な酸化チタンパターニング膜が得られなくなる。

【0010】

そこで、この発明の目的は、金属酸化物膜を良好にパターニングすることが可能な金属酸化物膜の形成方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

20

【0011】

この発明に従った金属酸化物膜の形成方法は、基材上に、基材の一部表面を選択的に露出させるために銅を主成分とする金属膜を形成するステップと、金属膜上と露出された基材の一部表面上とに化学気相成長法によって金属酸化物膜を形成するステップと、金属膜上に形成された金属酸化物膜を剥離によって除去するステップと、金属酸化物膜を剥離した後、金属膜を除去するステップとを備える。

【0012】

基材上の銅を主成分とする金属膜上にCVD法によって金属酸化物膜が形成されると、金属膜と金属酸化物膜との界面において、金属膜中の銅が酸化される。金属膜と金属酸化物膜との界面の銅が酸化されることによって、金属膜と金属酸化物膜との界面に微小な空隙が多数、形成される。

30

【0013】

金属膜と金属酸化物膜との界面に微小な空隙が多数、形成されることによって、金属膜上の金属酸化物膜が容易に十分に剥離される。

【0014】

金属膜上の金属酸化物膜が容易に剥離されることによって、金属酸化物膜を剥離して除去した後に、たとえば、酸溶解などによって金属膜を十分に除去することが容易になる。

【0015】

このようにすることにより、金属酸化物膜を良好にパターニングすることが可能な金属酸化物膜の形成方法を提供することができる。

40

【0016】

この発明に従った金属酸化物膜の形成方法においては、金属酸化物膜は、酸化チタン膜であることが好ましい。

【0017】

このようにすることにより、より高い誘電率の金属酸化物膜を得ることができる。

【0018】

この発明に従った金属酸化物膜の形成方法においては、金属酸化物膜は、化学気相成長法によって500℃～700℃の範囲内の温度で形成されるとき、以下に述べるように好ましい効果が得られる。

【0019】

50

従来のニッケルを主成分とする金属膜上に、 $500^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度で金属酸化物膜をCVD法によって形成しても、ニッケルを主成分とする金属膜は酸化しない。そのため、金属膜と金属酸化物膜との界面に微小な空隙が多数、形成されず、金属膜上の金属酸化物膜を十分に剥離することができない。

【0020】

一方、銅を主成分とする金属膜を用いることによって、 $500^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度であっても、金属酸化物膜との界面において金属膜中の銅が酸化され、金属膜と金属酸化物膜との界面に微小な空隙が多数、形成される。このようにして、金属膜上の金属酸化物膜を十分に剥離して除去することができる。

【発明の効果】

10

【0021】

以上のように、この発明によれば、金属酸化物膜を良好にパターニングすることが可能な金属酸化物膜の形成方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

以下、この発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

【0023】

図1は、この発明の一つの実施の形態として、所定の形状にパターニングされた金属酸化物膜が形成される各工程を順に示す図である。

【0024】

20

図1の(A)に示すように、基材1が準備される。図1の(B)に示すように、基材1の一部表面を選択的に露出させるように、基材1上に銅を主成分とする金属膜としてメタルマスク2が形成される。

【0025】

次に、図1の(C)に示すように、露出された基材1の一部表面とメタルマスク2の上に、金属酸化物膜の一つの例として酸化チタン膜3がCVD法によって形成される。このとき、酸化チタン膜3とメタルマスク2との界面においては、メタルマスク2中の銅が酸化して、酸化銅になる。メタルマスク2中の銅は、酸化銅になるときに体積膨張し、メタルマスク2と酸化チタン膜3との界面に多数の空隙のある中間層が形成される。

【0026】

30

次に、図1の(D)に示すように、メタルマスク2上に形成された酸化チタン膜3に粘着テープ4を接着して、図1の(E)に示すように、メタルマスク2上から酸化チタン膜3を剥離して除去する。メタルマスク2と酸化チタン膜3の間には、酸化銅を含む、多数の空隙のある中間層が形成されている。そのため、粘着テープ4でメタルマスク2上の酸化チタン膜3を容易に、十分に剥離して除去することができる。メタルマスク2上の酸化チタン膜3を十分に除去した後、メタルマスク2を酸溶解などによって基材1上から除去する。

【0027】

このようにして、図1の(F)に示すように、基材1上にパターニングされた酸化チタン膜3が得られる。

40

【0028】

以上のように、要約すれば、この発明に従った酸化チタン膜3の形成方法は、基材1上に、基材1の一部表面を選択的に露出させるために銅を主成分とするメタルマスク2を形成するステップと、メタルマスク2上と露出された基材1の一部表面上とにCVD法によって酸化チタン膜3を形成するステップと、メタルマスク2上に形成された酸化チタン膜3を剥離によって除去するステップと、酸化チタン膜3を剥離した後、メタルマスク2を除去するステップとを備える。

【0029】

基材1上の銅を主成分とするメタルマスク2上にCVD法によって酸化チタン膜3が形成されると、メタルマスク2と酸化チタン膜3との界面において、メタルマスク2中の銅

50

が酸化される。メタルマスク 2 と酸化チタン膜 3 との界面の銅が酸化されることによって、メタルマスク 2 と酸化チタン膜 3 との界面に微小な空隙が多数、形成される。

【0030】

メタルマスク 2 と酸化チタン膜 3 との界面に微小な空隙が多数、形成されることによって、メタルマスク 2 上の酸化チタン膜 3 が容易に十分に剥離される。

【0031】

メタルマスク 2 上の酸化チタン膜 3 が容易に剥離されることによって、酸化チタン膜 3 を剥離して除去した後に、たとえば、酸溶解などによってメタルマスク 2 を十分に除去することが容易になる。

【0032】

このようにすることにより、酸化チタン膜 3 を良好にパターンニングすることが可能な酸化チタン膜 3 の形成方法を提供することができる。

【0033】

この発明に従った金属酸化物膜の形成方法の一つの実施形態においては、金属酸化物膜は、酸化チタン膜 3 である。

【0034】

このようにすることにより、より高い誘電率の金属酸化物膜を得ることができる。

【実施例】

【0035】

この発明の効果のひとつとして、金属膜上に形成された金属酸化物膜を容易に十分に剥離することができるという効果がある。この効果を確認するために、金属板上に C V D 法によって形成された酸化チタン膜の剥離性調査を行なった。

【0036】

(実施例 1)

まず、銅 (C u) 板 (無酸素銅板) に、有機金属気相成長 (M O C V D) 法によって酸化チタン (T i O₂) 膜を形成した。表 1 には、酸化チタン膜の成膜条件を示す。

【0037】

【表 1】

成膜温度	500°C
成膜時間	60min
供給原料	Ti(OiPr) ₂ (DPM) ₂ 0.3mol/LのTHF溶液 0.2ml/min
	THF 0.6ml/min
雰囲気	O ₂ 流量 500sccm
気圧	5torr

【0038】

表 1 に示すように、酸化チタン膜は、500°Cの成膜温度、5 t o r r の気圧下において、O₂ 流量が 500 s c c m の雰囲気下で、T i (O i P r)₂ (D P M)₂ 0.3 m o l / L の T H F 溶液を 0.2 m l / m i n、T H F を 0.6 m l / m i n で供給して形成された。成膜時間は 60 分間であった。

【0039】

図 2 は、銅板と、銅板上に形成された酸化チタン膜との断面を示す走査型イオン顕微鏡 (F I B - S I M) 像である。

【0040】

図 2 に示すように、銅板 21 上には酸化チタン膜 3 が形成された。銅板 21 と酸化チタン膜 3 との界面には、多数の空隙を有する中間層 22 が形成された。中間層 22 は、酸化

銅によって構成されている。銅板 2 1 上に酸化チタン膜 3 が形成された後に銅板 2 1 中の銅が酸化し、体積膨張が起きたことによって、多数の空隙を有する中間層 2 2 が形成されたと考えられる。

【0041】

上述のようにして銅板 2 1 上に酸化チタン膜 3 を形成した後、粘着テープを用いて、銅板 2 1 上の酸化チタン膜 3 が剥離されるかどうかの剥離性調査を行なった。銅板 2 1 からは、酸化チタン膜 3 と中間層 2 2 とが剥離した。酸化チタン膜 3 は、容易に、十分に銅板 2 1 から剥離され、不良はなかった。

【0042】

(実施例 2)

まず、銅 (Cu) 板 (無酸素銅板) に有機金属気相成長 (MOCVD) 法によって酸化チタン (TiO₂) 膜を形成した。実施例 1 と異なる点としては、酸化チタン膜の成膜温度を 700℃とした。その他の成膜条件は、実施例 1 と同様であった。

【0043】

銅板上に酸化チタン膜を形成した後、粘着テープを用いて、銅板上の酸化チタン膜が剥離されるかどうかの剥離性調査を行なった。銅板からは、酸化チタン膜と酸化銅とが剥離した。酸化チタン膜は、容易に、十分に銅板から剥離され、不良はなかった。

【0044】

(比較例)

まず、ニッケル (Ni) 板に、有機金属気相成長 (MOCVD) 法によって酸化チタン (TiO₂) 膜を形成した。酸化チタン膜の成膜温度を 700℃とした。その他の成膜条件は、実施例 1 と同様であった。

【0045】

図 3 は、ニッケル板と、ニッケル板上に形成された酸化チタン膜との断面を示す走査型イオン顕微鏡 (FIB-SIM) 像である。

【0046】

図 3 に示すように、ニッケル板 5 上には酸化チタン膜 3 が形成された。ニッケル板 5 と酸化チタン膜 3 との界面には、中間層が形成されず、ニッケル板 5 と酸化チタン膜 3 とが隙間なく密着していた。

【0047】

ニッケル板 5 上に酸化チタン膜 3 を形成した後、粘着テープを用いて、ニッケル板 5 上の酸化チタン膜 3 が剥離されるかどうかの剥離性調査を行なった。ニッケル板 5 からは、酸化チタン膜 3 が全く剥離されず、剥離性が悪かった。また、粘着テープの剥離時に大きな力がニッケル板 5 にかかったために、ニッケル板 5 が曲がり、変形してしまった。

【0048】

このように、ニッケル板 5 上に 500℃～700℃の温度範囲で酸化チタン膜 3 を形成するときには、ニッケル板 5 と酸化チタン膜 3 との界面には、多数の空隙を有する中間層が形成されない。そのため、ニッケル板 5 と酸化チタン膜 3 とが隙間なく密着し、ニッケル板 5 の酸化チタン膜 3 を粘着テープで剥離するときの剥離性が向上されなかった。また、酸化チタン膜 3 に接着された粘着テープの剥離時に、ニッケル板 5 に大きな負荷がかかり、ニッケル板 5 の変形が生じた。

【0049】

以上のように、この発明に従った酸化チタン膜 3 の形成方法においては、酸化チタン膜 3 は、CVD 法によって 500℃～700℃の範囲内の温度で形成されるとき、以下に述べるように好ましい効果が得られる。

【0050】

従来のニッケルを主成分とする金属膜上に、500℃～700℃の範囲内の温度で酸化チタン膜を CVD 法によって形成しても、ニッケルを主成分とする金属膜は酸化しない。そのため、金属膜と酸化チタン膜との界面に微小な空隙が多数、形成されず、金属膜上の金属酸化物膜を十分に剥離することができない。

10

20

30

40

50

【0051】

一方、銅を主成分とするメタルマスク2（図1）を用いることによって、500℃～700℃の範囲内の温度であっても、酸化チタン膜3との界面においてメタルマスク2中の銅が酸化され、メタルマスク2と酸化チタン膜3との界面に微小な空隙が多数、形成される。このようにして、メタルマスク2上の酸化チタン膜3を十分に剥離して除去することができる。

【0052】

以上に開示された実施の形態と実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考慮されるべきである。本発明の範囲は、以上の実施の形態と実施例ではなく、特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての修正と変形を含むものである。

10

【産業上の利用可能性】

【0053】

本発明の金属酸化物膜の形成方法は、金属酸化物膜を良好にパターニングすることが可能であるので、薄膜キャパシタ、位相シフト膜などの光デバイス、光触媒などに用いられる金属酸化物膜の微細なパターニングに適用される。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図1】この発明の一つの実施の形態として、所定の形状にパターニングされた金属酸化物膜が形成される各工程を順に示す図である。

20

【図2】銅板と、銅板上に形成された酸化チタン膜との断面を示す走査型イオン顕微鏡（FIB-SIM）像である。

【図3】ニッケル板と、ニッケル板上に形成された酸化チタン膜との断面を示す走査型イオン顕微鏡（FIB-SIM）像である。

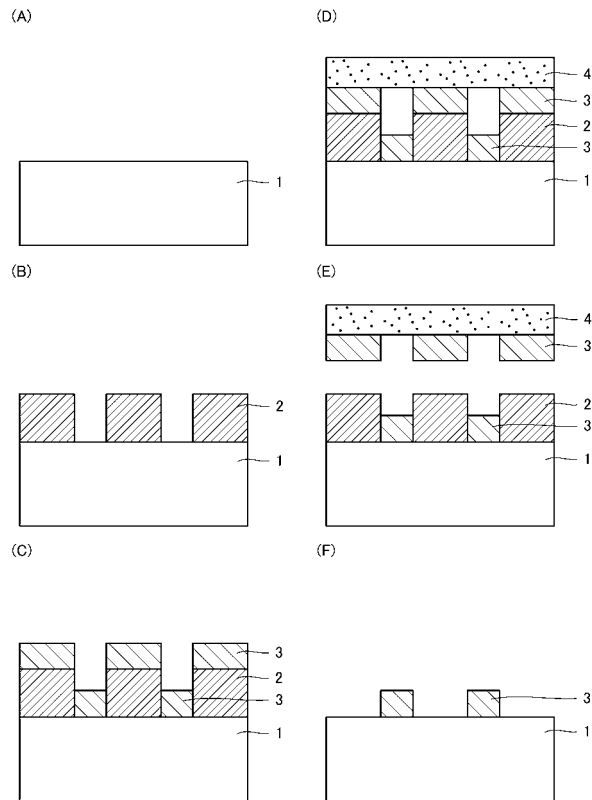
【図4】従来の金属酸化物膜の形成方法で基板上に形成された酸化チタン膜を示す断面図である。

【符号の説明】

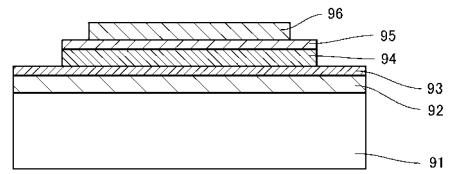
【0055】

1：基材、2：メタルマスク、3：酸化チタン膜。

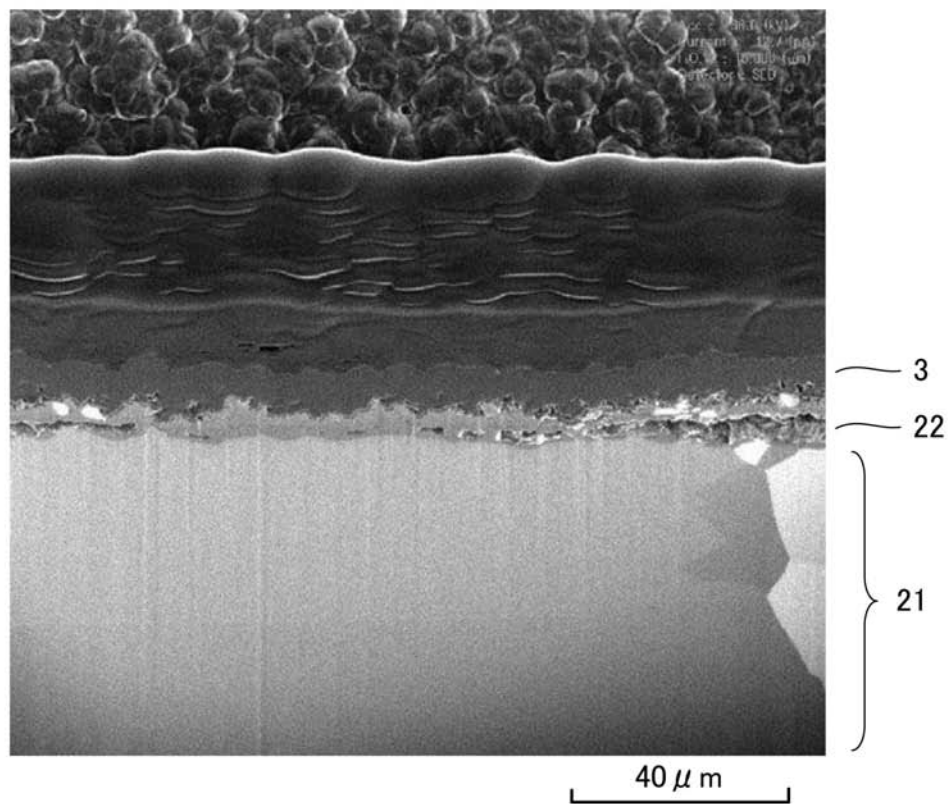
【図 1】



【図 4】



【図 2】



【図 3】

