

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4561629号
(P4561629)

(45) 発行日 平成22年10月13日(2010.10.13)

(24) 登録日 平成22年8月6日(2010.8.6)

(51) Int.Cl.	F I				
HO 1 B 3/00 (2006.01)	HO 1 B	3/00	F		
CO 1 G 29/00 (2006.01)	CO 1 G	29/00			
HO 1 G 4/33 (2006.01)	HO 1 G	4/06	1 O 2		
HO 1 B 3/12 (2006.01)	HO 1 B	3/12	3 1 8 G		
HO 1 G 4/10 (2006.01)	HO 1 G	4/10			

請求項の数 9 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-502880 (P2005-502880)	(73) 特許権者	000003067
(86) (22) 出願日	平成16年2月24日 (2004.2.24)		T D K株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2004/002118		東京都中央区日本橋一丁目13番1号
(87) 国際公開番号	W02004/077566	(74) 代理人	100097180
(87) 国際公開日	平成16年9月10日 (2004.9.10)		弁理士 前田 均
審査請求日	平成18年12月5日 (2006.12.5)	(74) 代理人	100099900
(31) 優先権主張番号	特願2003-51838 (P2003-51838)		弁理士 西出 眞吾
(32) 優先日	平成15年2月27日 (2003.2.27)	(74) 代理人	100111419
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 大倉 宏一郎
		(74) 代理人	100117927
			弁理士 佐藤 美樹
		(72) 発明者	官本 ゆき
			東京都中央区日本橋一丁目13番1号 T D K株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜積層コンデンサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に、誘電体薄膜と内部電極薄膜とが交互に複数積層してある薄膜積層コンデンサであって、

前記誘電体薄膜が、

組成式： $(Bi_2O_2)^{2+} (A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ 、または $Bi_2A_{m-1}B_mO_{3m+3}$ で表され、前記組成式中の記号 m が 4 または 5、記号 A が Na、K、Pb、Ba、Sr、Ca および Bi から選ばれる少なくとも1つの元素、記号 B が Fe、Co、Cr、Ga、Ti、Nb、Ta、Sb、V、Mo、W および Mn から選ばれる少なくとも1つの元素である第1ピスマス層状化合物層と、

前記第1ピスマス層状化合物層と積層され、前記第1ピスマス層状化合物層の前記組成式よりもピスマスが過剰に含有してある第2ピスマス層状化合物層とを少なくとも有し、

前記第2ピスマス層状化合物層の厚みが、前記第1ピスマス層状化合物層の厚みよりも薄く、

前記第2ピスマス層状化合物層における c 軸が前記内部電極薄膜の表面に対して垂直に配向している薄膜積層コンデンサ。

【請求項2】

前記内部電極薄膜の表面に前記第2ピスマス層状化合物層が積層してあり、前記第2ピスマス層状化合物層の表面に前記第1ピスマス層状化合物層が積層してある請求項1に記載の薄膜積層コンデンサ。

【請求項 3】

前記誘電体薄膜の厚さが、10 ~ 500 nmである請求項 1 または 2 に記載の薄膜積層コンデンサ。

【請求項 4】

前記第 1 ビスマス層状化合物層の前記組成式に対して、前記第 2 ビスマス層状化合物層に含まれるビスマスの過剰量が、0.1 モル倍以上 0.5 モル倍以下である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の薄膜積層コンデンサ。

【請求項 5】

前記第 2 ビスマス層状化合物層の厚みが、1 nm 以上 300 nm 未満である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の薄膜積層コンデンサ。

10

【請求項 6】

前記第 2 ビスマス層状化合物層の c 軸配向度が 80 % 以上である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の薄膜積層コンデンサ。

【請求項 7】

前記第 1 ビスマス層状化合物層の c 軸配向度が 80 % 以上である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の薄膜積層コンデンサ。

【請求項 8】

前記第 2 ビスマス層状化合物層は、ビスマスの過剰量が異なる複数の層で構成してある請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の薄膜積層コンデンサ。

【請求項 9】

前記第 2 ビスマス層状化合物層は、ビスマスの過剰量が層厚方向に徐々に変化する層で構成してある請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の薄膜積層コンデンサ。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高誘電率絶縁膜、薄膜容量素子、薄膜積層コンデンサおよび薄膜容量素子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子部品の分野では、電子回路の高密度化・高集積化に伴い、各種電子回路に必須の回路素子である容量素子などの一層の小型化および高性能化が望まれている。

30

【0003】

たとえば、単層の誘電体薄膜を用いた薄膜コンデンサは、トランジスタなどの能動素子との集積回路において、小型化が遅れており、超高集積回路の実現を阻害する要因となっている。薄膜コンデンサの小型化が遅れていたのは、これに用いる誘電体材料の誘電率が低かったためである。したがって、薄膜コンデンサを小型化し、しかも高い容量を実現するためには、高い誘電率を持つ誘電体材料を用いることが重要である。

【0004】

また、近年、容量密度の観点から、次世代 DRAM (ギガビット世代) 用のキャパシタ材料が従来の SiO_2 と Si_3N_4 の積層膜では対応しきれなくなっており、より高い誘電率を持つ材料系が注目されている。このような材料系の中で TaO_x ($x \sim 3.0$) の適用が主として検討されていたが、他の材料の開発も活発に行われるようになってきている。

40

【0005】

一方、比較的高い誘電率を持つ誘電体材料として、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ (BST) や、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) が知られている。

【0006】

そこで、この種の誘電体材料を用いて薄膜容量素子を構成すれば、その小型化を図ることができるのではないかと考えられる。

【0007】

50

しかしながら、この種の誘電体材料を用いた場合、誘電体膜の薄層化に伴って誘電率が低下することがあった。また、薄層化に伴って誘電体膜に生じる孔により、リーク特性や耐圧が劣化することもあった。さらに、形成された誘電体膜は、表面平滑性が悪く、さらには温度に対する誘電率の変化率が悪化する傾向もあった。なお、近年、PMNなどの鉛化合物の環境へ与える影響の大きさから、鉛を含有しない高容量コンデンサが望まれている。

【0008】

これに対し、積層セラミックコンデンサの小型化および大容量化を実現するには、1層あたりの誘電体層の厚みを可能な限り薄くし（薄層化）、所定サイズにおける誘電体層の積層数を可能な限り増やすこと（多層化）が望まれる。

10

【0009】

しかしながら、たとえばシート法（誘電体層用ペーストを用いてキャリアフィルム上にドクターブレード法などにより誘電体グリーンシート層を形成し、この上に内部電極層用ペーストを所定パターンで印刷した後、これらを1層ずつ剥離、積層していく方法）により積層セラミックコンデンサを製造する場合に、セラミック原料粉末よりも誘電体層を薄く形成することは不可能であり、しかも誘電体層の欠陥によるショートや内部電極切れなどの問題から、誘電体層をたとえば2 μm以下に薄層化することは困難であった。また、1層あたりの誘電体層を薄層化した場合には、積層数にも限界があった。なお、印刷法（たとえばスクリーン印刷法を用いて、キャリアフィルム上に誘電体層用ペーストと内部電極層用ペーストとを交互に複数印刷した後、キャリアフィルムを剥離する方法）により積層セラミックコンデンサを製造する場合も同様の問題を有している。

20

【0010】

このような理由により、積層セラミックコンデンサの小型化および大容量化には限界があった。そこで、この問題を解決するために種々の提案がなされている（たとえば、特開2000-124056号公報、特開平11-214245号公報、特開昭56-144523号公報、特開平5-335173号公報、特開平5-335174号公報など）。

【0011】

これらの公報では、CVD法、蒸着法、スパッタリング法などの各種薄膜形成方法を用いて、誘電体薄膜と電極薄膜とを交互に積層する積層セラミックコンデンサの製造方法が開示されている。

30

【0012】

しかしながら、これらの公報に記載の方法により形成される誘電体薄膜は、表面平滑性が悪く、あまりに多く積層すると電極がショートすることがあり、これにより、せいぜい12～13層程度の積層数のものしか製造することができなかった。このため、コンデンサを小型化できても、大容量化を達成することはできなかった。

【0013】

なお、文献「ピスマス層状構造強誘電体セラミックスの粒子配向とその圧電・焦電材料への応用」竹中正、京都大学工学博士論文（1984）の第3章の第23～77頁に示すように、組成式： $(Bi_2O_2)^{2+} (A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ 、または $Bi_2A_{m-1}B_mO_{3m+3}$ で表され、前記組成式中の記号mが1～8の正数、記号AがNa、K、Pb、Ba、Sr、CaおよびBiから選ばれる少なくとも1つの元素、記号BがFe、Co、Cr、Ga、Ti、Nb、Ta、Sb、V、MoおよびWから選ばれる少なくとも1つの元素である組成物が、焼結法により得られるバルクのピスマス層状化合物誘電体を構成すること自体は知られている。

40

【0014】

しかしながら、この文献には、上記の組成式で表される組成物を、どのような条件（たとえば基板の面と化合物のc軸配向度との関係）で薄膜化（たとえば1 μm以下）した場合に、薄くしても、比較的高誘電率かつ低損失を与えることができ、リーク特性に優れ、耐圧が向上し、誘電率の温度特性に優れ、表面平滑性にも優れる薄膜を得ることができるかについては、何ら開示されていなかった。

50

【0015】

そこで、本発明者等は、PCT/JPO2/08574に示す薄膜容量素子用組成物を開発し、先に出願している。また、本発明者等は、さらに実験を進めた結果、ビスマス層状化合物の化学量論的組成よりもBiを過剰に含有させることにより、化合物のc軸配向度をさらに向上させることができることを見出し、先に出願している（特願2003-012086号および特願2003-012088号）。

【0016】

また、文献「2001年応用物理学会誌Vol.40(2001)pp.2977-2982、Part 1, No.4B, April 2001」には、 $(Bi, La)_4Ti_3O_{12}$ の誘電体薄膜において、Biを過剰に添加することにより、c軸配向度を向上させることができる旨の報告がある。しかしながら、この文献では、組成式： $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ 、または $Bi_2A_{m-1}B_mO_{3m+3}$ で表されるビスマス層状化合物の内のmが奇数のビスマス層状化合物を開示するのみである。また、この文献では、Biの過剰添加量が、2.5~7.5モル%（化学量論的組成に対して0.4モル以下）と低く、本発明者等の実験によれば、耐リーク電流特性を高めるためには不十分であることが判明した。

10

【0017】

また、上記文献のように、Biを過剰に添加したビスマス層状化合物膜では、c軸配向度を向上させて耐リーク特性を向上させることはできるが、Biを過剰に添加させないビスマス層状化合物膜と比較して誘電率が低下することが本発明者等により見出された。

20

【0018】

さらに、特開平11-121703号公報には、ビスマス層状化合物層と下部電極との間に、ビスマスを含む酸化物層をバッファ層として形成することにより、下地との反応を抑制すると共に電氣的接合の障害を回避する技術が開示してある。しかしながら、この文献におけるバッファ層は、ビスマスが過剰なビスマス層状化合物膜ではなく、そのバッファ層を形成することによりc軸配向度を向上させる旨の技術的思想はない。

【発明の開示】

【0019】

本発明は、このような実状に鑑みてなされ、その目的は、c軸配向度が高く、特に耐リーク電流特性に優れ、しかもトータルでの誘電率を向上させることができる高誘電率絶縁膜、薄膜容量素子、薄膜積層コンデンサおよび薄膜容量素子の製造方法を提供することである。

30

【0020】

本発明者等は、コンデンサに用いられる誘電体薄膜の材質とその結晶構造に関して鋭意検討した結果、特定組成のビスマス層状化合物を用い、しかも該ビスマス層状化合物のc軸（[001]方位）を基板面に対して垂直に配向させて薄膜容量素子用組成物としての誘電体薄膜を構成することにより、すなわち基板面に対してビスマス層状化合物のc軸配向膜（薄膜法線がc軸に平行）を形成することにより、薄くしても、比較的高誘電率かつ低損失（tanが低い）を与えることができ、リーク特性に優れ、耐圧が向上し、誘電率の温度特性に優れ、表面平滑性にも優れる薄膜容量素子用組成物、およびこれを用いた薄膜容量素子を提供できることを見出した。また、このような薄膜容量素子用組成物を誘電体薄膜として用いることにより、積層数を増大させることができ、小型で比較的高容量を与える薄膜積層コンデンサを提供できることも見出した。さらに、このような組成物を高誘電率絶縁膜として用いることにより、薄膜容量素子以外の用途にも適用することが可能であることを見出した。

40

【0021】

さらに、本発明者等は、ビスマス層状化合物のBiを、ビスマス層状化合物の化学量論的組成に対して、所定の過剰含有量で、組成物に過剰に含有させることで、耐リーク電流特性を向上させることができ、更に、第2ビスマス層状化合物を下部電極の表面に位置することで、よりc軸配向度を向上させることを見出した。

50

【0022】

さらにまた、本発明者等は、ビスマス過剰添加のビスマス層状化合物が、理論組成のビスマス層状化合物よりも誘電率が低下することから、ビスマス過剰添加のビスマス層状化合物を理論組成のビスマス層状化合物と組み合わせることで、耐リーク電流特性を向上させつつ、トータルでの誘電率を向上させることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0023】

すなわち、本発明に係る高誘電率絶縁膜は、

組成式： $(Bi_2O_2)^{2+} (A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ 、または $Bi_2A_{m-1}B_mO_{3m+3}$ で表され、前記組成式中の記号 m が正数、記号 A が Na 、 K 、 Pb 、 Ba 、 Sr 、 Ca および Bi から選ばれる少なくとも1つの元素、記号 B が Fe 、 Co 、 Cr 、 Ga 、 Ti 、 Nb 、 Ta 、 Sb 、 V 、 Mo 、 W および Mn から選ばれる少なくとも1つの元素である第1ビスマス層状化合物層と、

前記第1ビスマス層状化合物層と積層され、前記第1ビスマス層状化合物層の前記組成式よりもビスマスが過剰に含有してある第2ビスマス層状化合物層とを少なくとも有する。

【0024】

本発明に係る高誘電率絶縁膜によれば、第2ビスマス層状化合物層ではビスマスが過剰に含有してあることから、高誘電率絶縁膜における耐リーク特性が向上する。また、本発明の高誘電率絶縁膜では、ビスマスが過剰でない理論組成に近い第1ビスマス層状化合物層をも合わせ持ち、この層は、ビスマスが過剰な層に比べて誘電率が高い。その結果、高誘電率絶縁膜のトータルでの誘電率が向上し、静電容量が向上する。

【0025】

したがって、本発明では、特に耐リーク電流特性に優れ、しかもトータルでの誘電率を向上させることができる高誘電率絶縁膜を提供することができる。更に、第2ビスマス層状化合物を下部電極の表面に位置することで、より c 軸配向度を向上させることができる。この高誘電率絶縁膜は、薄膜容量素子における誘電体膜、あるいは薄膜積層コンデンサにおける誘電体膜として用いて好適である。なお、本発明の高誘電率絶縁膜は、薄膜容量素子またはコンデンサの誘電体膜以外に、たとえば半導体装置のゲート絶縁膜、ゲート電極とフローティングゲートとの間の中間絶縁膜などとしても用いることができる。

【0026】

本発明でいう「薄膜」とは、各種薄膜形成法により形成される厚さ数 μm 程度から数 μm 程度の材料の膜をいい、焼結法により形成される厚さ数百 μm 程度以上の厚膜のバルク（塊）を除く趣旨である。薄膜には、所定の領域を連続的に覆う連続膜の他、任意の間隔で断続的に覆う断続膜も含まれる。薄膜は、基板面の一部に形成してあってもよく、あるいは全部に形成してあってもよい。

【0027】

好ましくは、第1ビスマス層状化合物層と第2ビスマス層状化合物層とは、第2ビスマス層状化合物層におけるビスマスの含有量が、第1ビスマス層状化合物層に比較して多い以外は同じ理論組成式を持つビスマス層状化合物層である。同じ理論組成式を持つ層同士の方が、積層界面における接合性に優れていると共に、 c 軸配向度も向上する。ただし、本発明では、これらは、異なる組成式を持つビスマス層状化合物層であっても良い。

【0028】

前記第1ビスマス層状化合物層の前記組成式に対して、前記第2ビスマス層状化合物層に含まれるビスマスの過剰量は、0より大きく、好ましくは0.1モル倍以上0.5モル倍以下、さらに好ましくは0.1~0.4モル倍である。このような範囲にある場合に、第2ビスマス層状化合物層の c 軸配向度が向上すると共に、第1ビスマス層状化合物層の c 軸配向度も向上し、耐リーク特性が良くなる。

【0029】

好ましくは、前記第2ビスマス層状化合物層の厚みが、前記第1ビスマス層状化合物層

の厚みよりも薄い。この場合において、好ましくは、前記第2ビスマス層状化合物層の厚みが、1nm以上300nm未満、さらに好ましくは5~200nm、特に好ましくは10~100nmである。第2ビスマス層状化合物層は、第1ビスマス層状化合物層のバッファ層として機能し、その厚みが薄すぎると、c軸配向度を向上させて耐リーク特性を向上させる機能が低下する傾向にある。また、第2ビスマス層状化合物層の厚みが厚すぎると、薄層化の要請から第1ビスマス層状化合物層の厚みを薄くせざるを得なくなり、トータルでの誘電率が低下する傾向にある。

【0030】

本発明では、ビスマス層状化合物のc軸が基板面に対して垂直に100%配向していること、すなわちビスマス層状化合物のc軸配向度が100%であることが特に好ましいが、必ずしもc軸配向度が100%でなくてもよい。

10

【0031】

好ましくは、前記第2ビスマス層状化合物層のc軸配向度が80%以上、さらに好ましくは90%以上である。また、好ましくは、前記第1ビスマス層状化合物層のc軸配向度が80%以上、さらに好ましくは90%以上である。これらの層のc軸配向度を向上させることで、高誘電率絶縁膜における耐リーク特性を向上させることができる。

【0032】

前記第2ビスマス層状化合物層は、単層でも良いが、複数の層で構成されても良い。複数の層で構成する場合には、同じ層で構成しても良いが、ビスマスの過剰量が異なる複数の層で構成しても良い。また、その第2ビスマス層状化合物層は、ビスマスの過剰量が層厚方向に徐々に変化する層で構成しても良い。

20

【0033】

本発明において、前記組成式中の記号mは、特に限定されないが、好ましくは3, 4, 5のいずれかである。m=3, 4, 5の組成の時に、特に本発明の作用効果が向上する。

【0034】

本発明では、第1ビスマス層状化合物層および/または第2ビスマス層状化合物層に、希土類元素(Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, YbおよびLuから選ばれる少なくとも1つの元素)をさらに含ませても良い。希土類元素を含有させることで、リーク特性を一層優れたものとすることができる。

30

【0035】

本発明に係る薄膜容量素子は、
基板上に、下部電極、誘電体薄膜および上部電極が順次形成してある薄膜容量素子であって、
前記誘電体薄膜が、上記のいずれかに記載の高誘電率絶縁膜で構成してある。

【0036】

薄膜容量素子としては、特に限定されないが、導電体-絶縁体-導電体構造を有するコンデンサ(たとえば単層型の薄膜コンデンサや積層型の薄膜積層コンデンサなど)やキャパシタ(たとえばDRAM用など)などが挙げられる。

【0037】

好ましくは、前記下部電極の表面に前記第2ビスマス層状化合物層が積層してあり、前記第2ビスマス層状化合物層の表面に前記第1ビスマス層状化合物層が積層してある。結晶がエピタキシャル成長しない材料の電極の表面では、c軸配向度の高いビスマス層状化合物層を形成することが比較的困難であるが、ビスマスが過剰に添加してある第2ビスマス層状化合物層によれば、電極の表面に対しても、c軸配向度の高いビスマス層状化合物層を形成することができる。

40

【0038】

その第2ビスマス層状化合物層におけるc軸は、下部電極の表面に対して垂直に配向している。第1ビスマス層状化合物層におけるc軸も、第2ビスマス層状化合物層に従い、下部電極の表面に対して垂直に配向し、その配向度も高くなる。

50

【0039】

好ましくは、前記誘電体薄膜の厚さが、1～1000nm、さらに好ましくは10～500nmである。本発明では、誘電体薄膜の厚みを薄くしても、c軸配向度が高く、特に耐リーク電流特性に優れ、しかもトータルでの誘電率を向上させることができる。

【0040】

本発明に係る薄膜積層コンデンサは、
基板上に、誘電体薄膜と内部電極薄膜とが交互に複数積層してある薄膜積層コンデンサであって、
前記誘電体薄膜が、上記のいずれかに記載の高誘電率絶縁膜で構成してあることを特徴とする。

10

【0041】

好ましくは、前記内部電極薄膜の表面に前記第2ビスマス層状化合物層が積層してあり、前記第2ビスマス層状化合物層の表面に前記第1ビスマス層状化合物層が積層してある。結晶がエピタキシャル成長しない材料の電極の表面では、c軸配向度の高いビスマス層状化合物層を形成することが比較的困難であるが、ビスマスが過剰に添加してある第2ビスマス層状化合物層によれば、電極の表面に対しても、c軸配向度の高いビスマス層状化合物層を形成することができる。

【0042】

その第2ビスマス層状化合物層におけるc軸は、電極薄膜の表面に対して垂直に配向している。第1ビスマス層状化合物層におけるc軸も、第2ビスマス層状化合物層に従い、下部電極の表面に対して垂直に配向し、その配向度も高くなる。

20

【0043】

好ましくは、前記誘電体薄膜の厚さが、1～1000nm、さらに好ましくは10～500nmである。本発明では、誘電体薄膜の厚みを薄くしても、c軸配向度が高く、特に耐リーク電流特性に優れ、しかもトータルでの誘電率を向上させることができる。

【0044】

本発明に係る薄膜容量素子の製造方法は、
前記下部電極の表面に前記第2ビスマス層状化合物層を形成する工程と、
前記第2ビスマス層状化合物層の表面に前記第1ビスマス層状化合物層を形成する工程と、を有する。

30

【0045】

第2ビスマス層状化合物層を形成するための方法としては、特に限定されず、各種の薄膜形成法を採用することができるが、溶液法を用いることが好ましい。すなわち、好ましくは、前記第2ビスマス層状化合物層を構成するための溶液を、前記ビスマス層状化合物のBiが過剰含有量となるように、前記下部電極の表面に塗布して塗布膜を形成し、その後前記塗布膜を焼成して前記第2ビスマス層状化合物層を形成し、その後前記第1ビスマス層状化合物層を形成する。溶液法によれば、ビスマスが過剰な第2ビスマス層状化合物層を容易に形成することができる。

【0046】

なお、第1ビスマス層状化合物層を形成するための方法は、特に限定されず、各種の薄膜形成方法を採用することができるが、第2ビスマス層状化合物層と同様にして製造することが好ましい。製造方法を統一することにより製造工程を簡素化することができる。

40

【0047】

好ましくは、前記塗布膜を前記下部電極の表面に形成した後、前記塗布膜を乾燥させ、その後前記塗布膜を、当該塗布膜が結晶化しない温度で仮焼きし、その後、前記塗布膜を焼成する。仮焼きを行うことで、重ねて塗布することも可能になると共に、その後の焼成工程における結晶化が容易になる。

【0048】

好ましくは、前記塗布膜を焼成する温度が、前記塗布膜の結晶化温度である700～900℃である。好ましくは、前記塗布膜を乾燥させる温度が、室温(25℃)～40

50

0 ° C、さらに好ましくは50 ° C ~ 300 ° Cである。好ましくは、前記塗布膜を仮焼きする温度が300 ~ 500 ° Cである。

【図面の簡単な説明】

【0049】

図1Aおよび図1Bは本発明の一実施形態に係る薄膜コンデンサの製造過程を示す概略断面図、

図2は図1に示す薄膜コンデンサの製造過程を示すフローチャート図、

図3は本発明の他の実施形態に係る薄膜積層コンデンサの概略断面図である。

発明を実施するための最良の態様

【0050】

以下、本発明を図面に示す実施形態に基づき詳細に説明する。

第1実施形態

本実施形態では、薄膜容量素子として、誘電体薄膜を単層で形成する薄膜コンデンサを例示して説明する。

図1Aに示すように、本発明の一実施形態に係る薄膜コンデンサ2は、基板4を有し、この基板4の上には、絶縁層5を介して下部電極薄膜6が形成されている。下部電極薄膜6の上には誘電体薄膜（高誘電率絶縁膜）8が形成されている。そして、図1Bに示すように、誘電体薄膜8の上には上部電極薄膜10が形成される。

【0051】

基板4としては、特に限定されないが、格子整合性の良い単結晶（たとえば、 SrTiO_3 単結晶、 MgO 単結晶、 LaAlO_3 単結晶など）、アモルファス材料（たとえば、ガラス、溶融石英、 SiO_2/Si など）、その他の材料（たとえば、 ZrO_2/Si 、 CeO_2/Si など）などで構成される。基板4の厚みは、特に限定されず、たとえば100 ~ 1000 μm 程度である。

【0052】

本実施形態では、基板4としては、シリコン単結晶基板を用い、その表面に熱酸化膜（シリコン酸化膜）から成る絶縁層5が形成してあり、その表面に下部電極薄膜6が形成される。下部電極薄膜6を形成する材料は、導電性を有する材料であれば、格別限定されるものではなく、白金（Pt）、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）、イリジウム（Ir）、金（Au）、銀（Ag）、銅（Cu）、ニッケル（Ni）などの金属およびこれらを主成分とする合金や、 SrRuO_3 、 CaRuO_3 、 SrVO_3 、 SrCrO_3 、 SrCoO_3 、 LaNiO_3 、Nbドープ SrTiO_3 などのペロブスカイト構造を有する導電性酸化物およびこれらの混合物を用いて、下部電極薄膜6を形成することもできる。

【0053】

基板4にアモルファス材料を用いる場合の下部電極薄膜としては、たとえば、ITOなどの導電性ガラスで構成することもできる。

第2ビスマス層状化合物を下部電極6の表面に位置させることで、[001]方位に配向した下部電極はもちろん、アモルファス、無配向、[001]方位以外（例えば[111]方位）に配向した電極を用いた場合でも、c軸配向度が高い誘電体膜を極めて容易に製造することができる。

下部電極薄膜6の厚みは、特に限定されないが、好ましくは10 ~ 1000 nm、より好ましくは50 ~ 200 nm程度である。

【0054】

上部電極薄膜10としては、前記下部電極薄膜6と同様の材質で構成することができる。また、その厚みも、下部電極薄膜6と同様とすればよい。

【0055】

誘電体薄膜8は、本実施形態では、第1ビスマス層状化合物層8aと第2ビスマス層状化合物層8bとの積層膜で構成される。第2ビスマス層状化合物層8bは、第1ビスマス層状化合物層8aと下部電極薄膜6との間に形成され、これらのバッファ層として機能す

10

20

30

40

50

る。

【0056】

第1ビスマス層状化合物層8aは、組成式： $(Bi_2O_2)^{2+} (A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ 、または $Bi_2A_{m-1}B_mO_{3m+3}$ で表されるビスマス層状化合物を含有する。一般に、ビスマス層状化合物は、 $(m-1)$ 個の ABO_3 で構成されるペロブスカイト格子が連なった層状ペロブスカイト層の上下を、一对のBiおよびOの層でサンドイッチした層状構造を示す。

【0057】

上記式中、記号mは正数であれば特に限定されず、奇数でも偶数でも良い。なお、記号mが偶数であると、c面と平行に鏡映面を持つため、該鏡映面を境として自発分極のc軸方向成分は互いに打ち消し合っており、c軸方向に分極軸を有さないこととなる。このため、常誘電性が保持されて、誘電率の温度特性が向上するとともに、低損失($\tan \delta$ が低い)が実現される。また、記号mが奇数であると、c軸方向にも分極軸を有し、mが偶数の場合よりキュリー一点での誘電率が上昇する。特に、記号mを大きくすることで、誘電率の一層の上昇が期待できる。ただし、本実施形態では、製造の容易性などの理由から、記号mは、3, 4, 5である。

10

【0058】

上記式中、記号Aは、Na、K、Pb、Ba、Sr、CaおよびBiから選ばれる少なくとも1つの元素で構成される。なお、記号Aを2つ以上の元素で構成する場合において、それらの比率は任意である。

20

【0059】

上記式中、記号Bは、Fe、Co、Cr、Ga、Ti、Nb、Ta、Sb、V、Mo、WおよびMnから選ばれる少なくとも1つの元素で構成される。なお、記号Bを2つ以上の元素で構成する場合において、それらの比率は任意である。

【0060】

本実施形態では、第2ビスマス層状化合物層8bは、第1ビスマス層状化合物層8aと同じ理論組成式のビスマス層状化合物で構成してあるが、第2ビスマス層状化合物層8bに含まれるBiが、前記組成式： $(Bi_2O_2)^{2+} (A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ 、または $Bi_2A_{m-1}B_mO_{3m+3}$ に対して、過剰に含有してある。たとえば、上記の組成式に対して、第2ビスマス層状化合物層8bに含まれるビスマスの過剰量は、0より大きく、好ましくは0.1モル倍以上0.5モル倍以下、さらに好ましくは0.1~0.4モル倍である。このような範囲にある場合に、第2ビスマス層状化合物層8bのc軸配向度が特に向上すると共に、第1ビスマス層状化合物層8aのc軸配向度も向上し、誘電体薄膜8の全体としての耐リーク特性が良くなる。

30

【0061】

たとえば上記のmが3であるビスマス層状化合物である組成式： $Bi_4Ti_3O_{12}$ で表されるビスマス層状化合物の場合には、そのBiの過剰含有量は、Bi換算で、0より大きく、好ましくは0.1モル倍以上0.5モル倍以下の範囲である。

【0062】

あるいは、このビスマス層状化合物を、組成式： $Bi_{4+z}Ti_3O_{12}$ で表した場合には、ビスマス層状化合物におけるBiの過剰含有モル数であるzは、0より大きく、好ましくは0.4(0.1モル倍)~2.0(0.5モル倍)の範囲である。

40

【0063】

また、上記のmが4であるビスマス層状化合物である組成式： $SrBi_4Ti_4O_{15}$ 、あるいは、 $Sr_xCa_yBa_zBi_4Ti_4O_{15}$ (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$)の場合には、そのBiの過剰含有量は、Bi換算で、0より大きく、好ましくは0.1モル倍以上0.5モル倍以下の範囲である。

【0064】

あるいは、このビスマス層状化合物を、組成式： $SrBi_{4+z}Ti_4O_{15}$ 、あるいは、 $Sr_xCa_yBa_zBi_{4+z}Ti_4O_{15}$ (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$

50

、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$) で表した場合には、ビスマス層状化合物における Bi の過剰含有モル数である y は、0 より大きく、好ましくは 0.4 (0.1 モル倍) $< y < 2.0$ (0.5 モル倍) の範囲である。

【0065】

さらに、上記の m が 5 であるビスマス層状化合物である組成式： $Sr_2Bi_4Ti_5O_{18}$ の場合には、その Bi の過剰含有量は、Bi 換算で、0 より大きく、好ましくは 0.1 モル倍以上 0.5 モル倍以下の範囲である。

【0066】

あるいは、このビスマス層状化合物を、組成式： $Sr_2Bi_{4+x}Ti_5O_{18}$ で表した場合には、ビスマス層状化合物における Bi の過剰含有モル数である x は、0 より大きく、好ましくは 0.4 (0.1 モル倍) $< x < 2.0$ (0.5 モル倍) の範囲である。

10

【0067】

本実施形態では、第 2 ビスマス層状化合物層 8 b において、ビスマスを、化学量論的組成に対して過剰に含有させることで、ビスマス層状化合物の $[001]$ 方位への配向性、すなわち c 軸配向性が高められている。すなわち、ビスマス層状化合物の c 軸が、基板 4 に対して垂直に配向するように第 2 ビスマス層状化合物層 8 b が形成される。

【0068】

第 2 ビスマス層状化合物層 8 b の c 軸配向度が高められると、その上に形成される第 1 ビスマス層状化合物層 8 a の c 軸配向度も向上する。なお、ビスマスが過剰ではないが誘電率に優れる理論組成の第 1 ビスマス層状化合物層 8 a を、直接に下部電極 6 の表面に形成しようとする、 c 軸の配向度が低下し、耐リーク特性が低下することになる。

20

【0069】

本発明では、ビスマス層状化合物の c 軸配向度が 100% であることが特に好ましいが、必ずしも c 軸配向度が 100% でなくてもよく、ビスマス層状化合物は、好ましくは 80% 以上、より好ましくは 90% 以上、さらに好ましくは 95% 以上が c 軸配向していればよい。

【0070】

ここでいうビスマス層状化合物の c 軸配向度 F は、次式 (1) によって定義される。

$$F(\%) = (P - P_0) / (1 - P_0) \times 100 \quad \dots (1)$$

式 (1) において、 P_0 は、完全にランダムな配向をしている多結晶体の c 軸の X 線回析強度、すなわち、完全にランダムな配向をしている多結晶体の (001) 面からの反射強度 $I(001)$ の合計 $\sum I(001)$ と、その多結晶体の各結晶面 (hkl) からの反射強度 $I(hkl)$ の合計 $\sum I(hkl)$ との比 $(\{\sum I(001) / \sum I(hkl)\})$ であり、 P は、ビスマス層状化合物の c 軸の X 線回析強度、すなわち、ビスマス層状化合物の (001) 面からの反射強度 $I(001)$ の合計 $\sum I(001)$ と、そのビスマス層状化合物の各結晶面 (hkl) からの反射強度 $I(hkl)$ の合計 $\sum I(hkl)$ との比 $(\{\sum I(001) / \sum I(hkl)\})$ である。ここに、 h 、 k 、 l は、それぞれ、0 以上の任意の整数値を取ることができる。

30

ここに、 P_0 は定数であるから、 (001) 面からの反射強度 $I(001)$ の合計 $\sum I(001)$ と、各結晶面 (hkl) からの反射強度 $I(hkl)$ の合計 $\sum I(hkl)$ が等しいとき、すなわち、 $P = 1$ のときに、異方性を有する材料の c 軸配向度 F は 100% となる。

40

【0071】

なお、ビスマス層状化合物の c 軸とは、一对の $(Bi_2O_2)^{2+}$ 層同士を結ぶ方向、すなわち $[001]$ 方位を意味する。

【0072】

本実施形態では、第 2 ビスマス層状化合物層 8 b ではビスマスが過剰に含有してあることから、その層の c 軸配向度も向上すると共に、その上に形成される第 1 ビスマス層状化合物層 8 a の c 軸配向度も向上する。その結果、誘電体薄膜 8 における耐リーク特性が向上する。また、この誘電体薄膜 8 では、ビスマスが過剰でない理論組成に近い第 1 ビスマ

50

ス層状化合物層 8 a をも合わせ持ち、この層 8 a は、ビスマスが過剰な層 8 b に比べて誘電率が高い。その結果、誘電体薄膜 8 のトータルでの誘電率が向上し、静電容量が向上する。

【0073】

したがって、本実施形態では、c 軸配向度が高く、特に耐リーク電流特性に優れ、しかもトータルでの誘電率を向上させることができる誘電体薄膜 8 を提供することができる。また、この誘電体薄膜 8 は、低損失 ($\tan \delta$ が低い) でもあり、 $\tan \delta$ が減少すれば、 $Q (1 / \tan \delta)$ 値は上昇する。

【0074】

第 1 ビスマス層状化合物層 8 a および / または第 2 ビスマス層状化合物層 8 b には、S、c、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb および Lu から選ばれる少なくとも 1 つの元素 (希土類元素 Re) をさらに含有させても良い。希土類元素による置換量は、m の値により異なるが、たとえば $m = 3$ の場合、化学量論的組成式: $Bi_2 A_2 \cdot x Re_x B_3 O_{12}$ において、好ましくは $0.4 x 1.8$ 、より好ましくは $1.0 x 1.4$ である。希土類元素を、この範囲で置換することで、リーク特性をさらに向上させることができる。

【0075】

なお、誘電体薄膜 8 は、希土類元素 Re を有していなくとも、後述するようにリーク特性に優れるものではあるが、Re 置換によりリーク特性を一層優れたものとすることができる。

【0076】

第 1 ビスマス層状化合物層 8 a と第 2 ビスマス層状化合物層 8 b とから成る誘電体薄膜 8 は、トータルでの膜厚が $1 \sim 1000 \text{ nm}$ であることが好ましく、高容量化の点からは、より好ましくは $1 \sim 500 \text{ nm}$ である。

【0077】

また、本実施形態では、第 2 ビスマス層状化合物層 8 b の厚みは、第 1 ビスマス層状化合物層 8 a の厚みよりも薄い。この場合において、好ましくは、第 2 ビスマス層状化合物層 8 b の厚みが、 1 nm 以上 300 nm 未満、さらに好ましくは $5 \sim 200 \text{ nm}$ 、特に好ましくは $10 \sim 100 \text{ nm}$ である。第 2 ビスマス層状化合物層 8 b は、第 1 ビスマス層状化合物層 8 a のバッファ層として機能し、その厚みが薄すぎると、c 軸配向度を向上させて耐リーク特性を向上させる機能が低下する傾向にある。また、第 2 ビスマス層状化合物層 8 b の厚みが厚すぎると、薄層化の要請から第 1 ビスマス層状化合物層 8 a の厚みを薄くせざるを得なくなり、トータルでの誘電率が低下する傾向にある。

【0078】

誘電体薄膜 8 では、 25 (室温) および測定周波数 100 kHz (AC 20 mV) における誘電率が、 100 超であることが好ましく、より好ましくは 150 以上である。

【0079】

第 1 ビスマス層状化合物層 8 a および第 2 ビスマス層状化合物層 8 b は、それぞれ、真空蒸着法、スパッタリング法、パルスレーザー蒸着法 (PLD)、有機金属化学気相成長法 (metal-organic chemical vapor deposition: MOCVD)、有機金属分解法 (metal-organic decomposition) などの液相法 (CSD 法)、などの各種薄膜形成法を用いて形成することができる。とくに低温で、誘電体層を形成する必要がある場合には、プラズマ CVD、光 CVD、レーザー CVD、光 CSD、レーザー CSD 法を用いることが好ましい。

【0080】

本実施形態では、第 1 ビスマス層状化合物層 8 a および第 2 ビスマス層状化合物層 8 b は、特に、次に示す方法で製造することができる。

【0081】

図 2 に示すように、まず、図 1 に示す第 2 ビスマス層状化合物層 8 b を形成することになる原料溶液を調整する。第 2 ビスマス層状化合物層 8 b が、たとえば化学量論的組成式

10

20

30

40

50

: $SrBi_4Ti_4O_{15}$ で表されるビスマス層状化合物であって、ビスマスが過剰に添加される場合には、2 - エチルヘキサン酸 Sr のトルエン溶液と、2 - エチルヘキサン酸 Bi の2 - エチルヘキサン酸溶液と、2 - エチルヘキサン酸 Ti のトルエン溶液とを準備する。すなわち、2 - エチルヘキサン酸 Sr を1モルと、2 - エチルヘキサン酸 Bi を(4 +)モルと、2 - エチルヘキサン酸 Ti を4モルとのように、化学量論比で混合する場合に比較して、 Bi の添加量がモル多くなるように、これらの二つの溶液を混合し、トルエンで希釈し、原料溶液を得ることができる。

【0082】

次に、この原料溶液を、図1Aに示す下部電極6の上に塗布する。塗布法としては、特に限定されず、スピコート法、ディップコート法、スプレー法、刷毛で塗るなどの方法を用いることができる。一回の塗布により、たとえば1~300nm程度の塗布膜を形成することができる。この塗布膜は、図2に示すように、塗布膜中の溶媒を蒸発させるために、空气中で乾燥させる。その乾燥温度は、室温~400°C程度である。

10

【0083】

次に、この乾燥後の塗布膜を、酸素雰囲気下で仮焼き(結晶化させない)する。仮焼き温度は、200~700°C程度である。

【0084】

なお、その仮焼き後の塗布膜の上に、塗布から仮焼きまでの工程を、1回以上繰り返しても良い。ただし、焼成前での未焼成の塗布膜の膜厚が厚すぎると、焼成後に、良好に結晶化したc軸配向のビスマス層状化合物膜を得られ難くなる傾向にある。

20

【0085】

その後、その塗布膜の本焼成(単に、「焼成」または「結晶化」とも言う)を行う。本焼成時の温度は、塗布膜が結晶化する温度条件で行い、その温度は、好ましくは700~900°Cである。本焼成時の雰囲気は、特に限定されないが、酸素ガス雰囲気である。

【0086】

なお、塗布から仮焼きの繰り返し後の本焼成を、1回以上繰り返してもよい。ただし、本焼成に際しては、一回の本焼成時における未焼成の塗布膜の膜厚が、一回の焼成後での膜厚が200nm以下、好ましくは10~200nmになるように設定することが好ましい。焼成前での塗布膜の膜厚が厚すぎると、焼成後に、良好に結晶化したc軸配向のビスマス層状化合物膜を得られ難くなる傾向にある。

30

【0087】

次に、図2に示すように、図1に示す第1ビスマス層状化合物層8aを形成することになる原料溶液を調整する。原料の調整に際しては、ビスマスが過剰でない理論組成式のビスマス添加量となるように行う。そのこと以外は、第2ビスマス層状化合物層8bを形成する場合と同様にして、第1ビスマス層状化合物層8aを、第2ビスマス層状化合物層8bの上に形成する。

【0088】

このようにして得られた第2ビスマス層状化合物層8bおよび第1ビスマス層状化合物層8aは、それらのc軸が、基板4に対して垂直に配向している。それらのビスマス層状化合物のc軸配向度は、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上である。

40

【0089】

その後、図1Bに示すように、スパッタリング法などで、上部電極10が形成され、 $pO_2 = 20 \sim 100\%$ (酸素分圧)で熱処理される。熱処理は、好ましくは500~900°Cの温度で行われる。

【0090】

このような誘電体薄膜8およびこれを用いた薄膜コンデンサ2は、比較的高誘電率かつ低損失であり、耐リーク特性に優れ、耐圧が向上し、誘電率の温度特性に優れ、表面平滑性にも優れる。

50

【0091】

また、このような誘電体薄膜8および薄膜コンデンサ2は、周波数特性や電圧特性にも優れる。

【0092】

第2実施形態

本実施形態では、薄膜容量素子として、誘電体薄膜を多層で形成する薄膜積層コンデンサを例示して説明する。

図3に示すように、本発明の一実施形態に係る薄膜積層コンデンサ20は、コンデンサ素体22を有する。コンデンサ素体22は、基板4a上に、誘電体薄膜80と、内部電極薄膜24, 26とが交互に複数配置してあり、しかも最外部に配置される誘電体薄膜80を覆うように保護層30が形成してある多層構造を持つ。コンデンサ素体22の両端部には、一对の外部電極28, 29が形成してあり、該一对の外部電極28, 29は、コンデンサ素体22の内部で交互に複数配置された内部電極薄膜24, 26の露出端面に電氣的に接続されてコンデンサ回路を構成する。コンデンサ素体22の形状は、特に限定されないが、通常、直方体状とされる。また、その寸法は特に限定されないが、たとえば縦(0.01~10mm)×横(0.01~10mm)×高さ(0.01~1mm)程度とされる。

【0093】

基板4aは、上述した第1実施形態の基板4と同様の材質で構成される。各誘電体薄膜80は、上述した第1実施形態の誘電体薄膜8と同様な構成である。

【0094】

内部電極薄膜24, 26は、上述した第1実施形態の下部電極薄膜6, 上部電極薄膜10と同様の材質で構成される。外部電極28, 29の材質は、特に限定されず、CaRuO₃やSrRuO₃などの導電性酸化物; CuやCu合金あるいはNiやNi合金等の卑金属; Pt, Ag, PdやAg-Pd合金などの貴金属; などで構成される。その厚みは、特に限定されないが、たとえば10~1000nm程度とすればよい。保護層30の材質は、特に限定されないが、たとえばシリコン酸化膜、アルミニウム酸化膜などで構成される。

【0095】

薄膜積層コンデンサ20は、基板4a上に、たとえばメタルマスクなどのマスクを施して1層目の内部電極薄膜24を形成した後、この内部電極薄膜24の上に誘電体薄膜80を形成し、この誘電体薄膜80の上に2層目の内部電極薄膜26を形成する。このような工程を複数回繰り返した後、基板4aとは反対側の最外部に配置される誘電体薄膜80を保護層30で被覆することにより、基板4a上に内部電極薄膜24, 26と誘電体薄膜80とが交互に複数配置されたコンデンサ素体22が形成される。保護層30で被覆することで、コンデンサ素体22の内部に対する大気中の水分の影響を小さくすることができる。そして、コンデンサ素体22の両端部に、ディッピングやスパッタ等によって、外部電極28, 29を形成すると、奇数層目の内部電極薄膜24が一方の外部電極28と電氣的に接続されて導通し、偶数層目の内部電極薄膜26が他方の外部電極29と電氣的に接続されて導通し、薄膜積層コンデンサ20が得られる。

【0096】

本実施形態では、製造コストを低下させる観点からは、アモルファス材料で構成された基板4aを用いることがより好ましい。

【0097】

本実施形態で用いる誘電体薄膜80は、第1実施形態の誘電体薄膜8と同様に、薄くしても比較的高誘電率であり、しかも表面平滑性が良好なので、その積層数を20層以上、好ましくは50層以上とすることが可能である。このため、小型で比較的高容量を与える薄膜積層コンデンサ20を提供することができる。

【0098】

以上のような本実施形態に係る薄膜コンデンサ2および薄膜積層コンデンサ20では、

少なくとも $-55 \sim +150$ の温度範囲における温度に対する誘電率の平均変化率 () が、 $\pm 500 \text{ ppm/}$ 以内 (基準温度 25) であることが好ましく、より好ましくは $\pm 300 \text{ ppm/}$ 以内である。

【0099】

次に、本発明の実施の形態をより具体化した実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。但し、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

【0100】

【実施例1】

図2に示すように、まず、図1に示す第2ピスマス層状化合物層8bを形成することになる原料溶液を調整した。本実施例では、第2ピスマス層状化合物層8bを、化学量論的組成式 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BiTi) で表され、組成式: $\text{Bi}_2\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ において、記号 $m=3$ 、記号 $\text{A}_2=\text{Bi}_2$ および記号 $\text{B}_3=\text{Ti}_3$ として表されるピスマス層状化合物よりも、ピスマスが過剰に含有される組成式: $\text{Bi}_{4+}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ で表されるピスマス層状化合物で構成するために、次に示す溶液を準備した。

【0101】

まず、2-エチルヘキサン酸 Bi の2-エチルヘキサン酸溶液と、2-エチルヘキサン酸 Ti のトルエン溶液とを、原料溶液として準備した。すなわち、2-エチルヘキサン酸 Bi を (4+) モルと、2-エチルヘキサン酸 Ti を3モルとのように、化学量論比で混合する場合に比較して、 Bi の添加量が モル多くなるように、これらの二つの溶液を混合し、トルエンで希釈し、原料溶液を得た。

【0102】

Bi の過剰含有量を示す としては、0、0.4 (0.1モル倍)、0.8 (0.2モル倍)、1.2 (0.3モル倍)、1.6 (0.4モル倍)、2.0 (0.5モル倍) と、数種類の原料溶液を準備した。これらの数種類の原料溶液においては、原料溶液中に、化学量論的組成の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ が、0.1モル/リットルの濃度で含まれるように、トルエンで希釈した。これらの原料溶液は、それぞれクリーンブース内で、孔径 $0.2 \mu\text{m}$ の PTFE 製シリンジフィルタによって、クリーンルーム内で洗浄済のガラス製容器内に濾過した。

【0103】

また、第1ピスマス層状化合物層8aを形成することになる原料溶液を、 = 0 となる以外は、前記の第2ピスマス層状化合物層8aとなるための原料溶液と同様にして準備した。

【0104】

さらに、これらの原料溶液とは別に、基板4を準備した。基板4は、シリコン単結晶 (100) 基板であり、その基板4の表面に、熱酸化処理によりシリコン酸化膜である絶縁層5を形成した。絶縁層5の膜厚は、 $0.5 \mu\text{m}$ であった。その絶縁層5の表面に、Pt 薄膜から成る下部電極6を、スパッタリング法により $0.1 \mu\text{m}$ の厚さで形成した。基板4の面積は、 $5 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ であった。

【0105】

この基板4を、原料溶液の種類の数で準備し、それぞれをスピコートにセットし、基板4における下部電極6の表面に、まず第2ピスマス層状化合物層8bを形成するための原料溶液を $10 \mu\text{リットル}$ ほど添加し、 4000 rpm および20秒の条件で、スピコートし、下部電極6の表面に塗布膜を形成した。それぞれの塗布膜の溶媒を蒸発させるために、 150°C に設定しておいた恒温槽 (内部は空気) に基板4を入れ、10分間乾燥させた。10分後に、基板4を取り出し、図1Aに示すように、下部電極6の表面の一部を露出させるように、第2ピスマス層状化合物層8bを形成することになる塗布膜の一部を拭き取った。

【0106】

次に、塗布膜を仮焼きするために、それぞれの基板4を、環状炉内に入れた。この環状炉では、 0.3 リットル/分 で酸素をフローしてあり、昇温速度 10°K/分 で 400°

10

20

30

40

50

Cまで昇温し、400°Cで10分保持後に、降温速度10°K/分で温度を低下させた。仮焼きでは、塗布膜を結晶化させない温度条件で行った。

【0107】

次に、仮焼きした膜を本焼成するために、それぞれの基板を、環状炉内に入れた。この環状炉では、5ミリリットル/分で酸素をフローしてあり、昇温速度80°K/分で850°Cまで昇温し、850°Cで30分保持後に、降温速度80°K/分で温度を低下させ、第2ビスマス層状化合物層8bを得た。この本焼成後の第2ビスマス層状化合物層8bの膜厚は、下記の表1に示すように、数種類のを準備した。

【0108】

その後、この本焼成後の第2ビスマス層状化合物層8bの上に、第1ビスマス層状化合物層8aを、ビスマスが過剰でない以外は上述の第2ビスマス層状化合物層8bと同じ条件で、塗布、乾燥、仮焼きおよび本焼成を再度繰り返して形成した。第1ビスマス層状化合物層8aの本焼成後の膜厚は300nmであった。

10

【0109】

第2ビスマス層状化合物層8bおよび第1ビスマス層状化合物層8aの結晶構造をX線回折(XRD)測定したところ、[001]方位に配向していること、すなわちシリコン単結晶基板4の表面に対して垂直にc軸配向していることが確認できた。また、それぞれの化合物層について、c軸配向度F(%)を求めた。c軸配向度(%)は、測定したXRDパターンにより10~35度の範囲でLottgering法を適用して求めた。結果を、表1に示す。

20

【0110】

次に、第1ビスマス層状化合物層8aおよび第2ビスマス層状化合物層8bから成る各誘電体薄膜8の表面に、図1Bに示すように、0.1mmのPt製上部電極10をスパッタリング法により形成し、複数種類の薄膜コンデンサのサンプルを作製した。

【0111】

得られたコンデンササンプルの電気特性(誘電率、tan、損失Q値、リーク電流、ショート率)および誘電率の温度特性を評価した。

誘電率(単位なし)は、コンデンササンプルに対し、インピーダンスアナライザー(HP4194A)を用いて、室温(25)、測定周波数100kHz(AC20mV)の条件で測定された静電容量と、コンデンササンプルの電極寸法および電極間距離とから算出した。

30

【0112】

耐リーク電流特性(単位はA/cm²)は、電界強度50kV/cmで測定した。

【0113】

これらの結果を表1に示す。なお、表1では、第1ビスマス層状化合物層を第1層と略記し、第2ビスマス層状化合物層を第2層と略記し、本焼成温度をT2と略記した。

表1

表 1

m=3

過剰量(mol倍)	α	第2層組成	T2(°C)	第2層膜厚(nm)	第2層配向度(%)	第1層組成	第1層膜厚(nm)	第1層配向度	誘電率	リーク電流(A/cm ²)
0	0	Bi4Ti3O12	850	20	30	Bi4Ti3O12	300	10	150	1×10^{-6}
0.1	0.4	Bi4.4Ti3O12	850	5	80	↑	300	80	140	1×10^{-7}
			850	20	95	↑	300	95	135	1×10^{-8}
			850	100	80	↑	300	80	135	1×10^{-8}
			850	300	60	↑	300	50	125	5×10^{-6}
0.2	0.8	Bi4.8Ti3O12	850	20	100	↑	300	96	135	1×10^{-8}
			850	100	100	↑	300	95	135	1×10^{-8}
0.3	1.2	Bi5.2Ti3O12	850	20	100	↑	300	98	130	1×10^{-8}
			850	100	100	↑	300	96	130	1×10^{-8}
0.4	1.6	Bi5.6Ti3O12	850	20	90	↑	300	98	125	1×10^{-8}
			850	100	90	↑	300	96	125	1×10^{-8}
			850	300	65	↑	300	65	125	5×10^{-6}
0.5	2.0	Bi6Ti3O12	850	20	70	↑	300	70	100	1×10^{-6}
			850	100	70	↑	300	70	100	1×10^{-6}

【0114】

表1に示すように、第2ピスマス層状化合物層8bにおけるBi過剰含有量は、0より大きく、好ましくは0.1モル倍以上0.5モル倍以下、さらに好ましくは0.1~0.4モル倍である時に、誘電率を低下させることなく、c軸配向度が向上すると共に、リー

10

20

30

40

50

ク電流が少なく、耐リーク特性に優れることが確認できた。

【0115】

また、表1に示すように、第2ビスマス層状化合物層の厚みが、第1ビスマス層状化合物層の厚みよりも薄く、しかも、第2ビスマス層状化合物層の厚みが、1nm以上300nm未満、さらに好ましくは5~200nm、特に好ましくは20~200nmである場合に、誘電率を低下させることなく、c軸配向度が向上すると共に、リーク電流が少なく、耐リーク特性に優れることが確認できた。

【0116】

【実施例2】

本実施例では、第1ビスマス層状化合物層8aを、化学量論的組成式 $SrBi_4Ti_4O_{15}$ (SBTi) で表され、組成式： $Bi_2A_{m-1}B_mO_{3m+3}$ において、記号 $m=4$ 、記号 $A_3 = Sr + Bi_2$ および記号 $B_4 = Ti_4$ として表されるビスマス層状化合物で構成し、第2ビスマス層状化合物層8bを、ビスマスが過剰に含有される組成式： $SrBi_{4+}Ti_4O_{15}$ で表されるビスマス層状化合物で構成した以外は、実施例1と同様にして、コンデンササンプルを作製し、実施例1と同様な試験を行った。結果を表2に示す。

表2

表 2

m=4

過剰Bi量(mol倍)	α	第2層組成	T2(°C)	第2層膜厚(nm)	第2層配向度(%)	第1層組成	第1層膜厚(nm)	第1層配向度	誘電率	リーク電流(A/cm ²)
0	0	SrBi4Ti4O15	850	20	30	SrBi4Ti4O15	300	25	225	5×10^{-6}
0.1	0.4	SrBi4.4Ti4O15	850	20	84	↑	300	80	200	1×10^{-8}
		SrBi4.4Ti4O15	850	100	91	↑	300	84	225	1×10^{-8}
0.2	0.8	SrBi4.8Ti4O15	850	300	64	↑	300	55	210	8×10^{-6}
		SrBi4.8Ti4O15	850	20	85	↑	300	80	206	1×10^{-8}
0.3	1.2	SrBi5.2Ti4O15	850	100	95	↑	300	92	210	1×10^{-6}
		SrBi5.2Ti4O15	850	300	75	↑	300	60	205	8×10^{-6}
0.4	1.6	SrBi5.6Ti4O15	850	100	97	↑	300	95	200	1×10^{-8}
		SrBi5.6Ti4O15	850	100	98	↑	300	95	190	1×10^{-8}
0.5	2.0	SrBi6.0Ti4O15	850	100	70	↑	300	50	178	5×10^{-6}

10

20

30

40

【0117】

表 2 に示すように、第 2 ビスマス層状化合物層 8 b における Bi 過剰含有量は、0 より大きく、好ましくは 0.1 モル倍以上 0.5 モル倍以下、さらに好ましくは 0.1 ~ 0.4 モル倍である時に、誘電率を低下させることなく、c 軸配向度が向上すると共に、リー

50

ク電流が少なく、耐リーク特性に優れることが確認できた。

【0118】

また、表2に示すように、第2ビスマス層状化合物層の厚みが、第1ビスマス層状化合物層の厚みよりも薄く、しかも、第2ビスマス層状化合物層の厚みが、1nm以上300nm未満、さらに好ましくは5~200nm、特に好ましくは20~200nmである場合に、誘電率を低下させることなく、c軸配向度が向上すると共に、リーク電流が少なく、耐リーク特性に優れることが確認できた。

【0119】

【実施例3】

本実施例では、第1ビスマス層状化合物層8aを、化学量論的組成式 $Sr_2Bi_4Ti_5O_{18}$ で表され、組成式： $Bi_2A_{m-1}B_mO_{3m+3}$ において、記号 $m=5$ 、記号 $A_4=Sr_2+Bi_2$ および記号 $B_5=Ti_5$ として表されるビスマス層状化合物で構成し、第2ビスマス層状化合物層8bを、ビスマスが過剰に含有される組成式： $Sr_2Bi_{4+}Ti_5O_{18}$ で表されるビスマス層状化合物で構成した以外は、実施例1と同様にして、コンデンササンプルを作製し、実施例1と同様な試験を行った。結果を表3に示す。

表3

表 3

m=5

過剰B量(mol倍)	α	第2層組成	T2(°C)	第2層膜厚(nm)	第2層配向度(%)	第1層組成	第1層膜厚(nm)	第1層配向度	誘電率	リーク電流(A/cm ²)
0	0	Sr2Bi4Ti5O18	850	20	20	Sr2Bi4Ti5O18	300	15	320	5×10^{-6}
0.1	0.4	Sr2Bi4.4Ti5O18	850	5	90	↑	300	90	320	1×10^{-8}
			850	20	85	↑	300	85	315	1×10^{-8}
			850	100	85	↑	300	83	315	1×10^{-8}
			850	200	82	↑	300	80	300	1×10^{-8}
0.2	0.8	Sr2Bi4.8Ti5O18	850	300	50	↑	300	40	300	7×10^{-6}
			850	5	90	↑	300	90	310	1×10^{-8}
			850	20	90	↑	300	90	310	1×10^{-8}
			850	100	85	↑	300	85	312	1×10^{-8}
0.3	1.2	Sr2Bi5.2Ti5O18	850	300	60	↑	300	40	300	7×10^{-6}
			850	20	95	↑	300	93	290	1×10^{-8}
			850	100	94	↑	300	93	295	1×10^{-8}
			850	300	60	↑	300	45	285	5×10^{-6}
0.4	1.6	Sr2Bi5.6Ti5O18	850	20	97	↑	300	95	280	1×10^{-8}
			850	100	95	↑	300	95	280	1×10^{-8}
			850	300	60	↑	300	40	250	7×10^{-6}
			850	100	65	↑	300	50	260	1×10^{-8}
0.5	2.0	Sr2Bi6.0Ti5O18	850	300	60	↑	300	45	240	5×10^{-6}

【0120】

表3に示すように、第2ピスマス層状化合物層8bにおけるBi過剰含有量は、0より大きく、好ましくは0.1モル倍以上0.5モル倍以下、さらに好ましくは0.1~0.4モル倍である時に、誘電率を低下させることなく、c軸配向度が向上すると共に、リー

10

20

30

40

50

ク電流が少なく、耐リーク特性に優れることが確認できた。

【0121】

また、表3に示すように、第2ビスマス層状化合物層の厚みが、第1ビスマス層状化合物層の厚みよりも薄く、しかも、第2ビスマス層状化合物層の厚みが、1nm以上300nm未満、さらに好ましくは5~200nm、特に好ましくは10~100nmである場合に、誘電率を低下させることなく、c軸配向度が向上すると共に、リーク電流が少なく、耐リーク特性に優れることが確認できた。

【0122】

以上説明してきたように、本発明によれば、c軸配向度が高く、特に耐リーク電流特性に優れ、しかもトータルでの誘電率を向上させることができる高誘電率絶縁膜、薄膜容量素子、薄膜積層コンデンサおよび薄膜容量素子の製造方法を提供することができる。

FIG. 1A

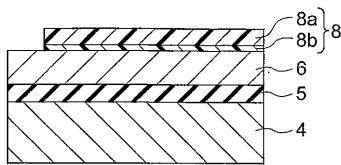
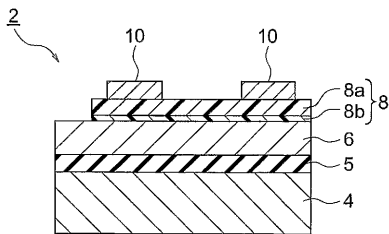
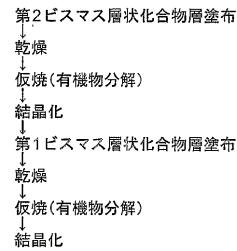


FIG. 1B



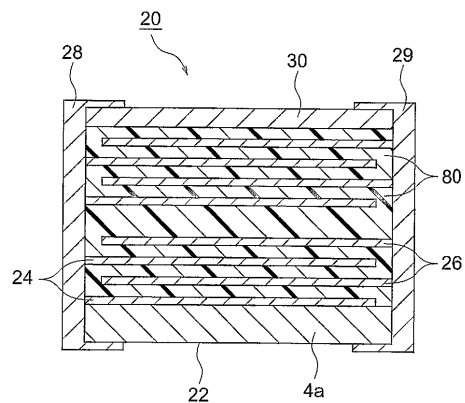
【図2】

FIG. 2



【図3】

FIG. 3



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>H 0 1 G</i>	<i>4/12</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 G</i>	<i>4/12</i>	<i>3 9 7</i>
<i>H 0 1 G</i>	<i>4/30</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 G</i>	<i>4/30</i>	<i>3 0 1 E</i>
<i>C 0 4 B</i>	<i>35/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 4 B</i>	<i>35/00</i>	<i>J</i>

(72)発明者 坂下 幸雄
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

審査官 棚田 一也

(56)参考文献 特開平11-121703(JP,A)
特開平08-306231(JP,A)
特開平10-200059(JP,A)
特開平10-056142(JP,A)
特開平01-244656(JP,A)
特開平05-251655(JP,A)
特開2000-169297(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01B 3/00
C01G 29/00
C04B 35/00
H01B 3/12
H01G 4/10
H01G 4/12
H01G 4/30
H01G 4/33