



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I610351 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：103105745

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 20 日

(51)Int. Cl. : H01L21/28 (2006.01)

H01L29/92 (2006.01)

(30)優先權：2013/03/08 日本

2013-046550

(71)申請人：獨立行政法人科學技術振興機構(日本) JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY (JP)

日本

(72)發明人：下田達也 SHIMODA, TATSUYA (JP)；德光永輔 TOKUMITSU, EISUKE (JP)；尾上允敏 ONOUE, MASATOSHI (JP)；宮迫毅明 MIYASAKO, TAKAAKI (JP)

(74)代理人：楊長峯

(56)參考文獻：

US 2008/0315358A1

"Bismuth zinc niobate pyrochlore dielectric thin films for capacitive applications", J. Appl. Phys. 89, 767, 2001

審查人員：王世賢

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：30 共 60 頁

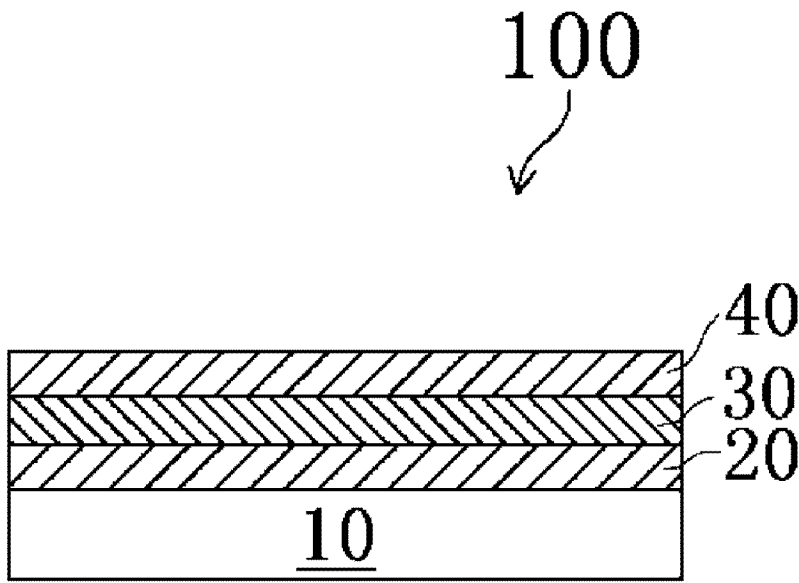
(54)名稱

氧化物層及氧化物層之製造方法、以及具備該氧化物層之電容器、半導體裝置、及微機電系統
 OXIDE LAYER AND MANUFACTURING METHOD THEREOF, AND CAPACITOR,
 SEMICONDUCTOR DEVICE, MEMS COMPRISING THE SAME

(57)摘要

本發明提供一種具有高介電係數之由鉍(Bi)及鈮(Nb)所構成之氧化物層。本發明之一的氧化物層 30 係具備由鉍(Bi)及鈮(Nb)所構成之氧化物層(可含有不可避免的雜質)；並且氧化物層 30 係具有焦氣石型結晶構造之結晶相。其結果，能夠得到具備以習用方法所無法得到之高介電係數的含有由鉍(Bi)與鈮(Nb)所構成之氧化物的氧化物層 30。

指定代表圖：



符號簡單說明：

10 . . . 基板

20 . . . 下部電極層

30 . . . 氧化物層

40 . . . 上部電極層

100 . . . 為固體電子
裝置的一例之薄層電
容器

第 1 圖

【發明說明書】

【中文發明名稱】 氧化物層及氧化物層之製造方法、以及具備該氧化物層之電容器、半導體裝置、及微機電系統

【技術領域】

【0001】 本發明係關於氧化物層及氧化物層之製造方法、以及具備該氧化物層之電容器、半導體裝置、及微機電系統。

【先前技術】

【0002】 自過去以來就一直開發著具備功能性之由各種的組成分所構成之氧化物層。再者，作為具備該氧化物層之固態電子裝置的一例，也開發了具備能夠期待高速動作之強介電體薄膜。另外，亦開發了使用於固態電子裝置的介電體材料、不含Pb之可於較低溫燒結的氧化物層之BiNbO₄。關於此種BiNbO₄，已有報告指出藉由固相成長法所形成的BiNbO₄之介電特性(非專利文獻1)。

【0003】 此外，作為固態電子裝置之一例的薄膜電容器，也開發了具備能夠期待高速動作之強介電體薄膜的薄膜電容器。到目前為止，形成使用於電容器的介電體材料的金屬氧化物之方法，主要是廣泛地採用濺鍍法(專利文獻1)。

【0004】 《先前技術文獻》

《專利文獻》

《專利文獻1》特開平10-173140號公報

【0005】

《非專利文獻》

《非專利文獻1》 Effect of phase transition on the microwave dielectric properties of BiNbO₄, Eung Soo Kim, Woong Choi, Journal of the European Ceramic Society 26 (2006) 1761-1766

【發明內容】

【0006】 《發明所欲解決之課題》

然而，由於以固相成長法所形成的BiNbO₄之絕緣體的比介電係數比較小，因而為了廣泛地運用來做為固態電子裝置（例如，電容器、半導體裝置或微機電系統）的構成元件，則就有必要更進一步地提高包括氧化物層或氧化物膜（以下，在本申請案之中統稱為「氧化物層」）的比介電係數在內之介電特性。

【0007】 此外，在產業界上亦強烈地需求在製造如這種的氧化物之時，可藉由以工業性或量產性皆優良的製造方法而得到。

【0008】 然而，為了藉由以濺鍍法得到良好的氧化物層特性（例如，電氣特性與安定性），通常是需使製膜室內成為高真空狀態。又，即便是其他的真空製程或光微影法，由於一般需要較長的時間及/或高價的設備之製程，因此原物料與製造能源的使用效率非常地差。在採用如上述的製造方法之情況下，由於為了製造氧化物層及具備該氧化物層之固態電子裝置需要較多的處理與較長時間，所以從工業性或量產性的觀點來看並不是一種理想的方法。又，習知技術亦存在有大面積化較為困難之問題。

【0009】 從而，尋找出具備含有能夠適合來做為固態電子裝置的電氣特性之各種特性、並且藉由工業性或量產性皆優良的製造方法而產生各種良好的特

性之氧化物，已是為使氧化物層及具備該氧化物層之各固態電子裝置高性能化之重要的技術課題之一。

【0010】 本發明藉由解決上述之問題，而對於實現具備高介電特性(例如，高比介電係數)之氧化物膜、及如此類的氧化物膜之製造程序的簡易化與省能源化作出了很大的貢獻。

【0011】 《用以解決課題之手段》

本申請案之發明人們對於能夠適用於電容器、薄膜電容器等之固態電子裝置，以及對於能夠使用廉價且簡便方法來形成之高性能的氧化物潛心地進行研究。經過多次嘗試錯誤的結果，發明人們發現了具有到目前為止未曾見過的結晶構造之結晶相之某特定的氧化物材料，可以代替向來被廣泛採用的氧化物。再者，亦高準確率地認知到由於存在該結晶相，因而在該特定的氧化物材料中產生與習知的值比較之下非常高的比介電係數。

【0012】 此外，本申請案之發明人們也認知到：在該氧化物層之製造方法中，由於採用不需要高真空狀態的方法，因而可以實現廉價且簡便的製造程序。再者，發明者人們亦一併發現：能夠使用一種也被稱為「奈米印刷」之「壓模」加工法的廉價且簡便的方法，藉以將該氧化物層圖案化。其結果，發明人們發現：能夠實現高性能之氧化物，以及與習知者比較之下能夠大幅地簡易化或省能源化，而且即使大面積化亦能以容易的製程來形成該氧化物層，進而製造具備有該氧化物層的固態電子裝置。本發明係基於上述各觀點所創作者。另外，在本申請案之中「壓模」有時亦表記為「奈米印刷」。

【0013】 本發明之一的氧化物層係具備由鉍(Bi)與鈮(Nb)所構成之氧化物層(可含有不可避免的雜質)。此外，該氧化物層係具有焦氯石型結晶構造之結晶相。

【0014】 此種氧化物層，由於具備焦氯石型結晶構造之結晶相，因而能夠具有比習知者還高的比介電係數。尤其，根據本申請案之發明人們的分析，可知即使是在該氧化物層中因具有焦氯石型結晶構造的結晶相以外之結晶相，致使氧化物層整體的比介電係數未達到很高的值之情況下，在對焦於焦氯石型結晶構造之結晶相時，該結晶相所產生的比介電係數顯示出遠高於習知者之非常高的值。從而，藉由使用具有焦氯石型結晶構造的結晶相之由鉍(Bi)與鈮(Nb)所構成的氧化物層，就能夠提高各種的固態電子裝置之電氣特性。另外，在現在的時間點，由鉍(Bi)與鈮(Nb)所構成的氧化物(以下，亦稱為「BNO氧化物」)層為何可以形成焦氯石型結晶構造的機轉或理由尚不明瞭。然而，由於該意味深遠的異質性而得到到目前為止所無法得到之介電特性，卻是值得特別一提的。

【0015】 又，本發明之一的氧化物層的製造方法係包括藉由在含氧氛圍中，於520°C以上而小於600°C以下，加熱以含有鉍(Bi)之前驅物及含有鈮(Nb)之前驅物為溶質的前驅物溶液作為起始材料之前驅物層，以形成由該鉍(Bi)與該鈮(Nb)所構成的具有焦氯石型結晶構造之結晶相的氧化物層(可含有不可避免的雜質)之步驟。

【0016】 該氧化物層之製造方法係包括形成由鉍(Bi)與該鈮(Nb)所構成的具有焦氯石型結晶構造之結晶相的氧化物層(可含有不可避免的雜質)之步驟。其結果，藉由該製造方法所得到的氧化物層，能夠具有比習知者還高的比介電係數。尤其，根據本申請案之發明人們的分析，可知即使是在該氧化物層中因具

有焦氯石型結晶構造之結晶相以外之結晶相，致使氧化物層整體的比介電係數未達到很高的值之情況下，在對焦於焦氯石型結晶構造之結晶相時，該結晶相所產生的比介電係數顯示出遠高於習知者之非常高的值。從而，藉由使用具有焦氯石型結晶構造之結晶相的由鉍(Bi)及鈮(Nb)所構成之氧化物層，能夠提高各種的固態電子裝置之電氣特性。另外，在現在的時間點，BNO氧化物層為何可以形成焦氯石型結晶構造的機轉或理由尚不明瞭。然而，由於該意味深遠的異質性而得到到目前為止所無法得到之介電特性，卻是值得特別一提的。

【0017】 再者，該氧化物層之製造方法係可藉由不使用光學微影術法之比較簡易的處理(例如，噴墨法、網版印刷法、凹版/凸版印刷法、或奈米印刷法)來形成氧化物層。藉此，就不再需要如使用真空製程的製造程序這類需要比較長時間及/或高價的設備之製造程序了。其結果，該氧化物層之製造方法在工業性或量產性方面是優異的。

【0018】 《發明之效果》

根據本發明之一的氧化物層，由於能夠具有比習知者還高的比介電係數，所以就能夠提高各種的固態電子裝置之電氣特性。

【0019】 此外，根據本發明之一的製造氧化物層之方法，能夠製造出具備比習知者還高的比介電係數之氧化物層。又，該氧化物層之製造方法，在工業性或量產性上皆是優異的。

【圖式簡單說明】

【0020】

第1圖係顯示作為本發明第1實施型態之固體電子裝置的一例之薄膜電容器的整體結構之圖式。

第2圖係顯示本發明第1實施型態之薄膜電容器的製造方法之一過程之剖面示意圖。

第3圖係顯示本發明第1實施型態之薄膜電容器的製造方法之一過程之剖面示意圖。

第4圖係顯示本發明第1實施型態之薄膜電容器的製造方法之一過程之剖面示意圖。

第5圖係顯示本發明第1實施型態之薄膜電容器的製造方法之一過程之剖面示意圖。

第6圖係顯示本發明第2實施型態之薄膜電容器的製造方法之一過程之剖面示意圖。

第7圖係顯示本發明第2實施型態之薄膜電容器的製造方法之一過程之剖面示意圖。

第8圖係顯示本發明第2實施型態之薄膜電容器的製造方法之一過程之剖面示意圖。

第9圖係顯示本發明第2實施型態之薄膜電容器的製造方法之一過程之剖面示意圖。

第10圖係顯示作為本發明第2實施型態之固體電子裝置的一例之薄膜電容器的整體結構之圖式。

第11圖係顯示作為本發明第3實施型態之固體電子裝置的一例之薄膜電容器的整體結構之圖式。

第12圖係顯示本發明第3實施型態之薄膜電容器的製造方法之一過程之剖面示意圖。

第13圖係顯示本發明第3實施型態之薄膜電容器的製造方法之一過程之剖面示意圖。

第14圖係顯示本發明第3實施型態之薄膜電容器的製造方法之一過程之剖面示意圖。

第15圖係顯示本發明第3實施型態之薄膜電容器的製造方法之一過程之剖面示意圖。

第16圖係顯示本發明第3實施型態之薄膜電容器的製造方法之一過程之剖面示意圖。

第17圖係顯示本發明第3實施型態之薄膜電容器的製造方法之一過程之剖面示意圖。

第18圖係顯示本發明第3實施型態之薄膜電容器的製造方法之一過程之剖面示意圖。

第19圖係顯示本發明第3實施型態之薄膜電容器的製造方法之一過程之剖面示意圖。

第20圖係顯示本發明第3實施型態之薄膜電容器的製造方法之一過程之剖面示意圖。

第21圖係顯示本發明第3實施型態之薄膜電容器的製造方法之一過程之剖面示意圖。

第22圖係顯示本發明第4實施型態之薄膜電容器的製造方法之一過程之剖面示意圖。

第23圖係顯示本發明第4實施型態之薄膜電容器的製造方法之一過程之剖面示意圖。

第24圖係顯示本發明第4實施型態之薄膜電容器的製造方法之一過程之剖面示意圖。

第25圖係顯示為本發明第4實施型態之固體電子裝置的一例之薄膜電容器的整體結構之圖式。

第26圖係顯示本發明第6實施型態中，成為絕緣層之氧化物層的結晶構造之剖面TEM相片及電子線繞射圖像。

第27圖係顯示比較例5(濺鍍法)中之形成絕緣層的氧化物層之結晶構造的剖面TEM照片及電子射線繞射圖像。

第28圖係顯示實施例6中之形成絕緣層的氧化物層之俯視中的各結晶相之(a)TOPO圖像(掃描型探針式顯微鏡(高感度SNDM模式))及(b)容量變化圖像。

第29圖係顯示比較例5(濺鍍法)中之形成絕緣層的氧化物層之俯視中的各結晶相之(a)TOPO圖像(掃描型探針式顯微鏡(高感度SNDM模式))及(b)容量變化圖像。

第30圖係顯示比較例5(濺鍍法)中之形成絕緣層的氧化物層(a)、與實施例6中之形成絕緣層的氧化物層(b)之俯視中之各結晶相有關的各容量變化圖像經校正後之比介電係數的分布之比介電係數圖像。

【實施方式】

【0021】 以下將依據添附圖式來詳加敘述本發明實施型態之固體電子裝置。此外，在此說明當中，針對所有的圖式，若未特別言及，則對共通的部分便賦予共通的參考符號。又，圖式中，本實施型態之要素並不一定在保持相互的縮小比例之情況下加以記載。再者，為了方便觀看各圖式，乃省略一部分的符號。

【0022】 <第1實施型態>

1.本實施型態的薄膜電容器的整體結構

第1圖係顯示作為本實施型態之固體電子裝置的一例之薄膜電容器100的整體結構之圖式。如第1圖所示，薄膜電容器100係於基板10上，從基板10一側依序具備有下部電極層20、為介電體所構成的絕緣層之氧化物層30及上部電極層40。

【0023】 基板10可使用包含有例如高耐熱玻璃、 SiO_2/Si 基板、氧化鋁(Al_2O_3)基板、 $\text{STO}(\text{SrTiO})$ 基板、於Si基板表面介隔著 SiO_2 層及Ti層而形成有 $\text{STO}(\text{SrTiO})$ 層之絕緣性基板等、半導體基板(例如Si基板、SiC基板、Ge基板等)之各種絕緣性基材。

【0024】 下部電極層20及上部電極層40的材料係使用鉑、金、銀、銅、鋁、鉬、鈮、鈦、銻、鎢等之高熔點金屬，或其合金等之金屬材料。

【0025】 本實施型態中，介電體所構成的絕緣層係藉由在含氧氛圍中加熱以前驅物溶液作為初始材料之前驅物層所形成，其中該前驅物溶液係以含有鉍(Bi)之前驅物及含有鈮(Nb)之前驅物作為溶質(以下，亦將本步驟之製造方法稱作溶液法)。然後，可得到由鉍(Bi)與鈮(Nb)(可含有不可避免的雜質。以下，相同。)所構成的氧化物層30。又，如後所述，本實施型態之特徵係在於將用以形成氧

化物層之加熱溫度(正式燒結之溫度)設定為在520°C以上而小於600°C(較佳為580°C以下)。此外，鉍(Bi)與鈮(Nb)所構成的氧化物層亦稱作BNO層。

【0026】此外，本實施型態並未限定於此構造。又，由於係將圖式予以簡化，因此省略了關於從各電極層之引出電極層的圖案化記載。

【0027】 2.薄膜電容器100的製造方法

接下來，說明薄膜電容器100的製造方法。此外，本申請中之溫度的表示係表示加熱器的設定溫度。第2圖至第5圖係分別顯示薄膜電容器100的製造方法一過程之剖面示意圖。如第2圖所示，首先，於基板10上形成下部電極層20。接著，於下部電極層20上形成氧化物層30，之後，於氧化物層30上形成上部電極層40。

【0028】 (1)下部電極層的形成

第2圖係顯示下部電極層20的形成步驟之圖式。本實施型態中，將說明薄膜電容器100的下部電極層20乃由鉑(Pt)所形成之範例。下部電極層20係藉由公知的濺鍍法而於基板10上形成有鉑(Pt)所構成的層。

【0029】 (2)作為絕緣層之氧化物層的形成

接下來，於下部電極層20上形成氧化物層30。氧化物層30係依(a)前驅物層的形成及預備燒結之步驟，(b)正式燒結之步驟的順序所形成。第3圖及第4圖係顯示氧化物層30的形成步驟之圖式。本實施型態中，將說明薄膜電容器100的製造步驟的氧化物層30乃由鉍(Bi)與鈮(Nb)構成的氧化物所形成之範例。

【0030】 (a)前驅物層的形成及預備燒結

如第3圖所示，於下部電極層20上，藉由公知的旋轉塗佈法來形成以含有鉍(Bi)之前驅物及含有鈮(Nb)之前驅物作為溶質之前驅物溶液(稱作前驅物溶液。以下，關於前驅物的溶液亦相同。)作為初始材料之前驅物層30a。此處，為了形成

氧化物層30之含有鈹(Bi)之前驅物的範例可採用辛酸鈹、氯化鈹、硝酸鈹或各種鈹烷氧化物(例如鈹異丙氧化物、鈹丁氧化物、鈹乙氧化物、鈹甲氧化乙氧化物)。又，為了形成本實施型態的氧化物層30之含有鈮(Nb)之前驅物的範例可採用辛酸鈮、氯化鈮、硝酸鈮或各種鈮烷氧化物(例如鈮異丙氧化物、鈮丁氧化物、鈮乙氧化物、鈮甲氧化乙氧化物)。又，前驅物溶液的溶劑較佳為選自乙醇、丙醇、丁醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇的群之1種醇溶劑，或選自醋酸、丙酸、辛酸的群之1種羧酸溶劑。

【0031】 之後，作為預備燒結，係在氧氛圍中或大氣中(亦總稱做「含氧氛圍中」)，以特定時間並以80°C以上250°C以下的溫度範圍進行預備燒結。預備燒結中係使前驅物層30a中的溶劑充分蒸發，且係形成有能夠在將來獲得可塑性變形的特性之較適當的凝膠狀態(為熱分解前且殘留有有機鏈之狀態)。為了更高準確度地實現上述觀點，預備燒結溫度較佳為80°C以上250°C以下。又，藉由上述旋轉塗佈法來重複多次前驅物層30a的形成及預備燒結，便可獲得期望厚度的氧化物層30。

【0032】 (b)正式燒結

然後，作為正式燒結，即對於前驅物層30a，在氧氛圍中(例如，100體積%，然而不限定於此)，以預定的時間，在520°C以上而小於600°C (更佳為580°C以下)之範圍的溫度下進行加熱。其結果，如第4圖所示，在電極層上形成由鈹(Bi)及鈮(Nb)所構成之氧化物層30。此處之溶液法中的正式燒結，用以形成氧化物層之加熱溫度，雖然是在520°C以上而小於600°C (更佳為580°C以下)，然而並未限定其上限。但是，加熱溫度在超過600°C的情況，將會有氧化物層之結晶化持續進行，而使溢漏電流量顯著增大的傾向。因此，更佳係將加熱溫度設定為小於600

°C (更佳為580°C以下)。另一方面，在加熱溫度為小於520°C的情況，前驅物溶液之溶劑及溶質中將會有碳殘留，而有溢漏電流量顯著增大之虞。考慮上述的結果，加熱溫度較佳為設定在520°C以上而小於600°C (更佳為580°C以下)。

【0033】 又，氧化物層30的膜厚範圍較佳為30nm以上。若氧化物層30的膜厚小於30nm，則由於溢漏電流及介電損失會隨著膜厚減少而增加，而實用上不適於用在固體電子裝置，故不佳。

【0034】 此外，將氧化物層30中之鉍(Bi)及鈮(Nb)的原子組成比、1KHz下的比介電率以及施加0.5MV/cm時的溢漏電流值之關係之測量結果顯示於表1。

【0035】 【表1】

Nb/Bi 比	比介電係數 (1KHz)	溢漏電流(A/cm ²) (0.5MV/cm)
3.3	62	1.4×10^{-6}
2.0	134	2.5×10^{-4}
1.1	201	5.8×10^{-6}
0.8	137	4.2×10^{-6}

【0036】 此處，鉍(Bi)及鈮(Nb)之原子組成比係藉由使用拉塞福後方散射分光法(RBS法)進行鉍(Bi)及鈮(Nb)之元素分析而求得。比介電係數及溢漏電流值之測定方法的詳細方法如後所述，然而在表1中係顯示施加1KHz的交流電壓時之比介電係數、與施加0.5MV/cm的電壓時之溢漏電流值的結果。如表1所示，可以確認：特佳係在氧化物層30中之鉍(Bi)及鈮(Nb)的原子組成比，在(Bi)設為1時，鈮(Nb)為在0.8以上3.3以下時，比介電係數以及溢漏電流值可適用於各種的固態電子裝置(例如，電容器、半導體裝置或微機電系統)。

【0037】 (3)上部電極層的形成

接下來，於氧化物層30上形成上部電極層40。第5圖係顯示上部電極層40的形成步驟之圖式。本實施型態中，將說明薄膜電容器100的上部電極層40係藉由鉑(Pt)所形成之範例。上部電極層40係與下部電極層20同樣地，藉由公知的濺鍍法而於氧化物層30上形成有鉑(Pt)所構成的層。

【0038】 於本實施型態中可形成由鉍(Bi)及鈮(Nb)之構成之氧化物層，其係藉由在含氧氛圍中進行加熱，而形成以含有鉍(Bi)之前驅物及含有鈮(Nb)之前驅物為溶質的前驅物溶液作為起始材料之前驅物層。又，用以形成該氧化物層之加熱溫度，只要是在520°C以上而小於600°C(更佳為580°C以下)，即可得到特別良好的電氣特性。除此以外，採用本實施型態的氧化物層之製造方法，由於能不使用真空程序而只要在含氧氛圍中加熱氧化物層的前驅物溶液即可，所以能夠比習知的濺鍍法還容易地大面積化，並且能夠特別地提高工業性或量產性。

【0039】 <第2實施型態>**1.本實施型態之薄膜電容器之整體構成**

本實施型態中，固態電子裝置之一例子的薄膜電容器之下部電極層及上部電極層係以由金屬氧化物形成的導電性氧化物(可含有不可避免的雜質。以下相同。)。將作為本實施型態之固體電子裝置的一例之薄膜電容器200的整體結構顯示於第10圖。本實施型態，除了下部電極層及上部電極層為以由金屬氧化物形成的導電性氧化物所構成以外，皆與第1實施型態相同。從而，省略其與第1實施型態重複之說明。

【0040】如第10圖所示，本實施型態之薄膜電容器200係具有基板10。又，薄膜電容器200在基板10上，從基板10側起具備有下部電極層220、由介電體所構成的絕緣層之氧化物層30、及上部電極層240。

【0041】作為下部電極層220及上部電極層240的範例，可採用鏷(La)與鎳(Ni)構成的氧化物層、銻(Sb)與錫(Sn)構成的氧化物層或銧(In)與錫(Sn)構成的氧化物層(但包含無法避免的雜質。以下相同。)

【0042】 2.薄膜電容器200之製造步驟

接下來，說明薄膜電容器200的製造方法。第6圖至第9圖係分別顯示薄膜電容器200的製造方法一過程之剖面示意圖。如第6圖及第7圖所示，首先，於基板10上形成下部電極層220。然後，在下部電極層220上形成氧化物層30之後，再形成上部電極層240。另外，對於薄膜電容器200之製造步驟，省略其與第1實施型態重複之說明。

【0043】 (1)下部電極層的形成

第6圖及第7圖係顯示下部電極層220的形成步驟之圖式。本實施型態中，將說明薄膜電容器200的下部電極層220係藉由鏷(La)與鎳(Ni)構成的導電用氧化物層所形成之範例。下部電極層220係依(a)前驅物層的形成及預備燒結之步驟，(b)正式燒結之步驟的順序所形成。

【0044】 (a)前驅物層的形成及預備燒結

如第6圖所示，於基板10上，藉由公知的旋轉塗佈法來形成以含有鏷(La)之前驅物及含有鎳(Ni)之前驅物作為溶質的前驅物溶液(稱作下部電極層用前驅物溶液。以下，關於下部電極層用前驅物的溶液亦相同。)作為初始材料之下部電極層用前驅物層220a。此處，為了形成下部電極層220之含有鏷(La)之前驅物的

範例為醋酸鏷。作為其他的範例可採用硝酸鏷、氯化鏷或各種鏷烷氧化物(例如鏷異丙氧化物、鏷丁氧化物、鏷乙氧化物、鏷甲氧化乙氧化物)。又，為了形成下部電極層用前驅物層220a之含有鎳(Ni)之前驅物的範例為醋酸鎳。作為其他的範例可採用硝酸鎳、氯化鎳或各種鎳烷氧化物(例如鎳銮異丙氧化物、鎳丁氧化物、鎳乙氧化物、鎳甲氧化乙氧化物)。

【0045】 此外，採用銻(Sb)與錫(Sn)所構成的導電用氧化物層來作為下部電極層之情況下，作為包含銻(Sb)之下部電極層用前驅物的範例可採用醋酸銻、硝酸銻、氯化銻或各種銻烷氧化物(例如銻異丙氧化物、銻丁氧化物、銻乙氧化物、銻甲氧化乙氧化物)。又，作為含有錫(Sn)之前驅物的範例可採用醋酸錫、硝酸錫、氯化錫或各種錫烷氧化物(例如銻異丙氧化物、銻丁氧化物、銻乙氧化物、銻甲氧化乙氧化物)。再者，採用銮(In)與錫(Sn)所構成的導電用氧化物來作為下部電極層之情況下，含有銮(In)之前驅物的範例可採用醋酸銮、硝酸銮、氯化銮、或各種銮烷氧化物(例如銮異丙氧化物、銮丁氧化物、銮乙氧化物、銮甲氧化乙氧化物)。又，包含有錫(Sn)之下部電極層用前驅物的範例係與上述範例相同。

【0046】 之後，在含氧氛圍中以特定時間，且基於與上述第1實施型態之氧化物層同樣的理由，以80°C以上250°C以下的溫度範圍來進行預備燒結。又，藉由上述旋轉塗佈法來重複多次下部電極層用前驅物層220a的形成及預備燒結，便可獲得期望厚度的下部電極層220。

【0047】 (b)正式燒結

之後，作為正式燒結，係以約20分鐘的時間在氧氛圍中將下部電極層用前驅物層220a加熱至550°C。其結果，如第7圖所示，基板10上便會形成有鏷(La)

與鎳(Ni)所構成的下部電極層220(但包含無法避免的雜質。以下相同。)。此處，溶液法中之正式燒結，用以形成導電用氧化物層之加熱溫度，基於和第1實施型態之氧化物層同樣的理由，較佳者為520°C以上而小於600°C (更佳為580°C以下)。此外，鏷(La)與鎳(Ni)所構成的導電用氧化物層亦稱作LNO層。

【0048】 (2)作為絕緣層之氧化物層之形成

接著，在下部電極層220上形成氧化物層30。本實施型態之氧化物層30係與第1實施型態同樣地按照(a)前驅物層之形成及預備燒結之步驟、(b)正式燒結之步驟的順序形成。第8圖係顯示在下部電極層220上形成有氧化物層30之狀態的圖。與第1實施型態同樣地，氧化物層30之膜厚度範圍較佳為30nm以上。

【0049】 (3)上部電極層之形成

接著，如第9圖及第10圖所示，在氧化物層30上形成上部電極層240。本實施型態中，將說明薄膜電容器200的上部電極層240係與下部電極層220同樣地藉由鏷(La)與鎳(Ni)構成的導電用氧化物層所形成之範例。上部電極層240係與下部電極層220同樣地，依(a)前驅物層的形成及預備燒結之步驟，(b)正式燒結之步驟的順序所形成。形成於氧化物層30上的下部電極層用前驅物層240a係表示於第9圖。又，形成於氧化物層30上的上部電極層240係表示於第10圖。

【0050】 在本實施型態中形成由鉍(Bi)及鈮(Nb)構成的氧化物層，其係藉由在含氧氛圍中進行加熱，以形成含有鉍(Bi)之前驅物及含有鈮(Nb)之前驅物為溶質的前驅物溶液作為起始材料之前驅物層。又，用以形成該氧化物層之加熱溫度，只要是在520°C以上而小於600°C(更佳為580°C以下)即可，就能得到特別良好的電氣特性。除此以外，採用本實施型態的氧化物層之製造方法，由於能夠不使用真空程序而只要在含氧氛圍中加熱氧化物層之前驅物溶液即可，所以

就能夠提高工業性或量產性。又，由於下部電極層、作為絕緣層之氧化物層以及上部電極層皆係由金屬氧化物所構成，且可不使用真空製程而在含氧氛圍中進行所有的步驟，因此和傳統的濺鍍法相比，則大面積化會變得容易且可更加提高工業性或量產性。

【0051】 <第3實施型態>

1.本實施型態的薄膜電容器的整體結構

本實施型態中，係在作為固體電子裝置的一例之薄膜電容器的所有層的形成過程中施予壓模加工。作為本實施型態之固體電子裝置的一例之薄膜電容器300的整體結構乃顯示於第11圖。在本實施型態中，除了對於下部電極層及氧化物層實施壓模加工以外，皆與第2實施型態相同。另外，省略其與第1實施型態或第2實施型態重複之說明。

【0052】 如第11圖所示，本實施型態之薄膜電容器300係具有基板10。又，薄膜電容器300係在基板10上從基板10側起具備有下部電極層320、由介電體構成的絕緣層之氧化物層330、及上部電極層340。

【0053】 2.薄膜電容器300的製造步驟

接下來，說明薄膜電容器300的製造方法。第12圖至第21圖係分別顯示薄膜電容器300的製造方法之一過程之剖面示意圖。在製造薄膜電容器300之際，首先，在基板10上形成已實施壓模加工的下部電極層320。接下來，於下部電極層320上形成施有壓模加工之氧化物層330。之後，於氧化物層330上形成上部電極層340。在薄膜電容器300之製造步驟中也是省略其與第1或第2實施型態重複之說明。

【0054】 (1)下部電極層的形成

本實施型態中，將說明薄膜電容器300的下部電極層320係藉由鏷(La)與鎳(Ni)構成的導電用氧化物層所形成之範例。下部電極層320係依(a)前驅物層的形成及預備燒結之步驟，(b)壓模加工之步驟，(c)正式燒結之步驟的順序所形成。首先，於基板10上，藉由公知的旋轉塗佈法來形成以含有鏷(La)之前驅物及含有鎳(Ni)之前驅物作為溶質的下部電極層用前驅物溶液作為初始材料之下部電極層用前驅物層320a。

【0055】 之後，作為預備燒結，係在含氧氛圍中以特定時間並以80°C以上250°C以下的溫度範圍來加熱下部電極層用前驅物層320a。又，藉由上述旋轉塗佈法來重複多次下部電極層用前驅物層320a的形成及預備燒結，便可獲得期望厚度的下部電極層320。

【0056】 (b)壓模加工

接下來，為了進行下部電極層用前驅物層320a的圖案化，如第12圖所示，係在已加熱至80°C以上300°C以下的範圍內之狀態下，使用下部電極層用模M1，在1MPa以上20MPa以下的壓力下施予壓模加工。壓模加工中之加熱方法的範例有藉由腔室、烤箱等來成為特定的溫度氛圍狀態之方法、藉由加熱器而由下方來加熱載置有基板的基台之方法、還有使用已預先被加熱至80°C以上300°C以下的模來施予壓模加工之方法等。此情況下，併用藉由加熱器而由下方來加熱基台之方法與已預先被加熱至80°C以上300°C以下的模，從加工性的觀點來看更佳。

【0057】 此外，使上述模的加熱溫度為80°C以上300°C以下之理由如以下所述。若壓模加工時的加熱溫度小於80°C的情況，由於會因下部電極層用前驅物層320a的溫度降低而導致下部電極層用前驅物層320a的塑性變形能力降低，因

此壓模構造成型時的成型實現性，或是成型後的可靠度或穩定性便會變得不足。又，若壓模加工時的加熱溫度大於300°C的情況，由於會進行為塑性變形能的根源之有機鏈的分解(氧化熱分解)，因此塑性變形能力便會降低。再者，從上述觀點來看，在壓模加工時將下部電極層用前驅物層320a加熱至100°C以上250°C以下的範圍內係一更佳樣態。

【0058】 又，若壓模加工時的壓力為1MPa以上20MPa以下的範圍內之壓力，則下部電極層用前驅物層320a便會隨著模的表面形狀而變形，從而可以高精確度來形成期望的壓模構造。又，在施予壓模加工之際所施加之壓力係設定為1MPa以上20MPa以下之低壓力範圍。其結果，則在施予壓模加工之際模便不易損傷，且亦有利於大面積化。

【0059】 之後，整面蝕刻下部電極層用前驅物層320a。其結果，如第13圖所示，便可自對應於下部電極層之區域以外的區域完全地去除下部電極層用前驅物層320a(針對下部電極層用前驅物層320a的整面之蝕刻步驟)。

【0060】 又，上述壓模加工中，較佳係針對壓模面所接觸之前驅物層的表面預先施予脫模處理，及/或針對該模的壓模面預先施予脫模處理，之後，再對各前驅物層施予壓模加工。施予上述處理後的結果，由於可降低各前驅物層與模之間的摩擦力，因此便可對各前驅物層更加精確度良好地施予壓模加工。此外，可使用於脫模處理之脫模劑可例示界面活性劑(例如氟系界面活性劑、矽系界面活性劑、非離子系界面活性劑等)、含氟類鑽石碳等。

【0061】 (c)正式燒結

接下來，針對下部電極層用前驅物層320a進行正式燒結。其結果，如第14圖所示，基板10上便會形成有鏤(La)與鎳(Ni)所構成的下部電極層320(但包含有無法避免的雜質。以下相同。)

【0062】 (2)作為絕緣層之氧化物層的形成

接下來，於下部電極層320上形成作為絕緣層之氧化物層330。氧化物層330係依(a)前驅物層的形成及預備燒結之步驟，(b)壓模加工之步驟，(c)正式燒結之步驟的順序所形成。第15圖至第18圖係顯示氧化物層330的形成步驟之圖式。

(a)前驅物層的形成及預備燒結

如第15圖所示，於基板10及經圖案化後之下部電極層320上，與第2實施型態同樣地，形成以含有鉍(Bi)之前驅物及含有鈮(Nb)之前驅物作為溶質的前驅物溶液作為初始材料之前驅物層330a。之後，於含氧氛圍中並在已加熱至80°C以上250°C以下之狀態下進行預備燒結。

【0063】 (b)壓模加工

本實施型態中，如第16圖所示，係針對僅進行了預備燒結之前驅物層330a施予壓模加工。具體來說，為了進行氧化物層的圖案化，在已加熱至80°C以上300°C以下之狀態下，使用絕緣層用模M2，而在1MPa以上20MPa以下的壓力下施予壓模加工。

【0064】 之後，整面蝕刻前驅物層330a。其結果，如第17圖所示，便可自對應於氧化物層330之區域以外的區域完全地去除前驅物層330a(針對前驅物層330a的整面之蝕刻步驟)。此外，本實施型態之前驅物層330a的蝕刻步驟雖係使用不用真空製程之濕蝕刻技術來進行，但若藉由使用電漿(即所謂的乾蝕刻技術)來蝕刻亦無妨。

【0065】 (c)正式燒結

之後，與第2實施型態同樣地，正式燒結前驅物層330a。其結果，如第18圖所示，便會在下部電極層320上形成有作為絕緣層之氧化物層330(但包含有無法避免的雜質。以下相同。)。正式燒結係在氧氛圍中，以預定的時間，在520°C以上而小於600°C(更佳為580°C以下)之溫度範圍加熱前驅物層330a。

【0066】 此外，雖亦可在正式燒結之後再進行針對前驅物層330a的整面之蝕刻步驟，但如上所述地，在壓模步驟與正式燒結步驟之間包含有整體地蝕刻前驅物層之步驟係一更佳樣態。此係因為能夠較正式燒結各前驅物層後再進行蝕刻，要更容易去除不需要的區域之緣故。

【0067】 (3)上部電極層的形成

之後，於氧化物層330上，與下部電極層320同樣地，藉由公知的旋轉塗佈法來形成以前驅物溶液作為初始材料之上部電極層用前驅物層340a，其中該前驅物溶液係以含有鏷(La)之前驅物及含有鎳(Ni)之前驅物作為溶質。之後，對上部電極層用前驅物層340a在含氧氛圍中以80°C以上250°C以下的溫度範圍來加熱，而進行預備燒結。

【0068】 接著，如第19圖所示，為了進行已進行預備燒結後之上部電極層用前驅物層340a的圖案化，在將上部電極層用前驅物層340a加熱至80°C以上300°C以下之狀態下，使用上部電極層用模M3，而以1MPa以上20MPa以下的壓力來對上部電極層用前驅物層340a施予壓模加工。之後，如第20圖所示，藉由整面蝕刻上部電極層用前驅物層340a，便可自對應於上部電極層340之區域以外的區域完全地去除上部電極層用前驅物層340a。

【0069】再之後，如第21圖所示，作為正式燒結，係在氧氛圍中以特定的時間來將上部電極層用前驅物層340a加熱至530°C至600°C，藉以於氧化物層330上形成鏷(La)與鎳(Ni)所構成的上部電極層340(但包含有無法避免的雜質。以下相同。)

【0070】在本實施型態中亦是形成由鉍(Bi)及鈮(Nb)構成的氧化物層，其係藉由在含氧氛圍中進行加熱來形成以含有鉍(Bi)之前驅物及含有鈮(Nb)之前驅物為溶質的前驅物溶液作為起始材料之前驅物層。又，用以形成該氧化物層之加熱溫度只要是在520°C以上而小於600°C(更佳為580°C以下)，就可得到特別良好的電氣特性。除此以外，採用本實施型態的氧化物層之製造方法，由於能不使用真空程序而在含氧氛圍中加熱氧化物層之前驅物溶液即可，所以能夠比習知的濺鍍法還容易形成大面積化，並且能夠將工業性或量產性增加到特別的高。

【0071】再者，本實施型態之薄膜電容器300係在基板10上從基板10側起具備有下部電極層320、絕緣層之氧化物層330、及上部電極層340。又，前述之各層係藉由實施壓模加工來形成壓模構造。其結果，便不需使用真空製程或光微影法之製程，或紫外線的照射製程等需要較長的時間及/或高價的設備之製程。從而電極層及氧化物層中之任一者皆可簡便地圖案化。因此，本實施型態之薄膜電容器300之工業性或量產性係極為優異。

【0072】 <第4實施型態>

1.本實施型態的薄膜電容器的整體結構

本實施型態中，亦係在作為固體電子裝置的一例之薄膜電容器的所有層的形成過程中施予壓模加工。將作為本實施型態之固體電子裝置的一例之薄膜電

容器400的整體結構顯示於第25圖。本實施型態中，下部電極層、氧化物層及上部電極層係在堆疊有各種前驅物層之後再進行預備燒結。

【0073】此外，對於已進行預備燒結的所有前驅物層，係在實施壓模加工之後進行正式燒結。另外，對於本實施型態的構成，省略其與第1至第3實施型態重複之說明。如第25圖所示，薄膜電容器400係具有基板10。又，薄膜電容器400係在基板10上從基板10側起具備有下部電極層420、由介電體構成之絕緣層的氧化物層430、及上部電極層440。

【0074】 2.薄膜電容器400的製造步驟

接下來，說明薄膜電容器400的製造方法。第22圖至第24圖係分別顯示薄膜電容器400的製造方法之一過程之剖面示意圖。在製造薄膜電容器400之際，首先，在基板10上形成下部電極層420之前驅物層的下部電極層用前驅物層420a、氧化物層430之前驅物層的前驅物層430a、及上部電極層440之前驅物層的上部電極層用前驅物層440a之堆疊體。其次，在對該堆疊體實施壓模加工之後，進行正式燒結。對於薄膜電容器400之製造，亦省略其與第1至第3實施型態重複之說明。

【0075】 (1)前驅物層的堆疊體的形成

如第22圖所示，首先，在基板10上形成：下部電極層420之前驅物層的下部電極層用前驅物層420a、氧化物層430之前驅物層的前驅物層430a、及上部電極層440之前驅物層的上部電極層用前驅物層440a之堆疊體。在本實施型態中係說明和第3實施型態同樣也是藉由鐳(La)與鎳(Ni)所構成的導電用氧化物層，來形成薄膜電容器400之下部電極層420及上部電極層440，藉由鉍(Bi)及鈮(Nb)所構成的氧化物層來形成絕緣層之氧化物層430的例子。首先，於基板10上，藉由公知

的旋轉塗佈法來形成以下部電極層用前驅物溶液作為初始材料之下部電極層用前驅物層420a，其中該下部電極層用前驅物溶液係以含有鏷(La)之前驅物及含有鎳(Ni)之前驅物作為溶質。之後，作為預備燒結，係在含氧氛圍中以特定時間來將下部電極層用前驅物層420a加熱至80°C以上250°C以下的溫度範圍。又，藉由上述旋轉塗佈法來重複多次下部電極層用前驅物層420a的形成及預備燒結，便可獲得期望厚度的下部電極層420。

【0076】 接下來，於已進行預備燒結後之下部電極層用前驅物層420a上形成前驅物層430a。首先，係於下部電極層用前驅物層420a上，形成以含有鉍(Bi)之前驅物及含有鈮(Nb)之前驅物作為溶質的前驅物溶液作為初始材料之前驅物層430a。之後，作為預備燒結，係在含氧氛圍中以特定時間來將前驅物層430a加熱至80°C以上250°C以下的溫度範圍。

【0077】 接下來，於已進行預備燒結後之前驅物層430a上，與下部電極層用前驅物層420a同樣地，藉由公知的旋轉塗佈法來形成以含有鏷(La)之前驅物及含有鎳(Ni)之前驅物作為溶質的前驅物溶液作為初始材料之上部電極層用前驅物層440a。之後，在含氧氛圍中以80°C以上250°C以下的溫度範圍來加熱上部電極層用前驅物層440a而進行預備燒結。

【0078】 (2)壓模加工

接下來，為了進行各前驅物層之堆疊體(420a,430a,440a)的圖案化，如第23圖所示，係在已加熱至80°C以上300°C以下的範圍內之狀態下，使用堆疊體用模M4，而在1MPa以上20MPa以下的壓力下施予壓模加工。

【0079】 之後，整面蝕刻各前驅物層之堆疊體(420a,430a,440a)。其結果，如第24圖所示，便可自對應於下部電極層、氧化物層及上部電極層之區域以外

的區域完全地去除各前驅物層的堆疊體(420a,430a,440a)(針對各前驅物層的堆疊體(420a,430a,440a)的整面之蝕刻步驟)。

【0080】 (3)正式燒結

接下來，針對各前驅物層的堆疊體(420a,430a,440a)進行正式燒結。其結果，如第25圖所示，基板10上便會形成有下部電極層420、氧化物層430及上部電極層440。

【0081】 在本實施型態中係形成由鉍(Bi)及鈮(Nb)所構成的氧化物層，其係藉由在含氧氛圍中進行加熱來形成以含有鉍(Bi)之前驅物及含有鈮(Nb)之前驅物為溶質的前驅物溶液作為起始材料之前驅物層。又，用以形成該氧化物層之加熱溫度，只要是在520°C以上而小於600°C(更佳為580°C以下)，就能得到特別良好的電氣特性。除此以外，採用本實施型態的氧化物層之製造方法，由於不使用真空程序而只要在含氧氛圍中加熱氧化物層的前驅物溶液即可，因而能夠比習知的濺鍍法還容易形成大面積化，並且能夠將工業性或量產性增加至特別的高。

【0082】 此外，在本實施型態中係在對於已進行預備燒結的全部之氧化物層的前驅物層實施壓模加工之後，再進行正式燒結。於是，在形成壓模構造的情況下，便可謀求工程的短縮化。

【0083】 <實施例>

以下，為了更加詳細說明本發明，而舉出實施例及比較例來加以說明，但本發明並未限定於該等範例。

【0084】 有關實施例及比較例，係藉由以下的方法，來實施固體電子裝置的物性測量及BNO氧化物層的組成分析。

1.電氣特性

(1)溢漏電流

在下部電極層與上部電極層之間施加0.25MV/cm的電壓來測量電流。此測量係使用Agilent Technologies公司製的4156C型。

【0085】 (2)介電損失($\tan \delta$)

實施例及比較例的介電損失係依下述方式來測量。在室溫下，對下部電極層與上部電極層之間施加0.1V的電壓，1KHz的交流電壓來測量介電損失。此測量係使用TOYO Corporation公司製的1260-SYS型廣帶域介電率測量系統。

【0086】 (3)比介電率

實施例及比較例的比介電率係依下述方式來測量。對下部電極層與上部電極層之間施加0.1V的電壓，1KHz的交流電壓來測量比介電率。此測量係使用TOYO Corporation公司製的1260-SYS型廣帶域介電率測量系統。

【0087】 2.BNO氧化物層之碳及氫的含有率

使用National Electrostatics Corporation製Pelletron 3SDH並藉由拉塞福背向散射分析法(Rutherford Backscattering Spectrometry：RBS分析法)、氫前方散射分析法(Hydrogen Forward scattering Spectrometry：HFS分析法)及核反應解析法((Nuclear Reaction Analysis：NRA分析法)來進行元素分析，以求得實施例及比較例中之BNO氧化物層之碳及氫的含有率。

【0088】 3.BNO氧化物層的剖面TEM相片及藉由電子線繞射之結晶構造解析

針對實施例及比較例中的BNO氧化物層，係藉由剖面TEM(Transmission Electron Microscopy)相片及電子線繞射像來進行觀察。又，使用實施例及比較例

中之BNO氧化物層的電子線繞射像來求得米勒指數(Miller indices)及原子間距離，並與已知的結晶構造模型進行擬合(fitting)，藉以進行構造解析。作為已知的結晶構造模型，係使用 $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ 、 $\beta\text{-BiNbO}_4$ 及 Bi_3NbO_7 。

【0089】(實施例1)

實施例1中，係依照本實施型態之第1實施型態的製造方法，來製作薄膜電容器。首先，於基板上形成下部電極層，接下來，形成氧化物層。之後，於氧化物層上形成上部電極層。作為基板，係使用高耐熱玻璃。下部電極層係藉由公知的濺鍍法而於基板上形成鉑(Pt)所構成的層。此時的下部電極層的膜厚為200nm。為了形成作為絕緣層的氧化物層之含有鉍(Bi)之前驅物係使用辛酸鉍，含有鈮(Nb)之前驅物係使用辛酸鈮。作為預備燒結，係以5分鐘的時間加熱至250°C，並藉由旋轉塗佈法來重複5次前驅物層的形成與預備燒結。作為正式燒結，係在氧氛圍中以約20分鐘的時間來將前驅物層加熱至520°C。使氧化物層30的厚度為約170nm。各層的膜厚係藉由觸針法來求得各層與基板的段差。有關氧化物層中之鉍(Bi)與鈮(Nb)的原子組成比，當鉍(Bi)為1時，係使鈮(Nb)為1。上部電極層係藉由公知的濺鍍法而於氧化物層上形成有鉑(Pt)所構成的層。使此時之上部電極層的尺寸為 $100\ \mu\text{m}\times 100\ \mu\text{m}$ ，膜厚為150nm。此外，電氣特性之溢漏電流值為 $3.0\times 10^{-4}\text{A}/\text{cm}^2$ ，介電損失為0.025，比介電係數為62。再者，可確認BNO氧化物層具有焦綠石型結晶構造的微結晶相。又，更具體地說明，已了解焦綠石型結晶構造係為 $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ 型構造，或是與 $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ 型構造大致相同或近似。

【0090】(實施例2)

實施例2中，除了作為正式燒結，係在氧氛圍中以1小時來將前驅物層加熱至520°C以外，係以相同於實施例1的條件來製作薄膜電容器。又，電氣特性為：溢漏電流值為 $3.0 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ ，介電損失為0.01，比介電率為70。再者，可以確認BNO氧化物層為具有焦氯石型結晶構造的微結晶相。又，更具體地說明，已了解焦綠石型結晶構造係為 $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ 型構造，或是與 $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ 型構造大致相同或近似。此外，碳含有率為小於偵測極限以下的1.5atm%以下之值，而氫含有率為1.6 atm%。

【0091】（實施例3）

實施例3中，除了作為正式燒結，係在氧氛圍中以20分鐘來將前驅物層加熱至530°C以外，係以相同於實施例1的條件來製作薄膜電容器。電氣特性為：溢漏電流值為 $3.0 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ，介電損失為0.01，比介電率為110。此外，可以確認BNO氧化物層為具有焦氯石型結晶構造的微結晶相。又，更具體地說明，已了解焦綠石型結晶構造係為 $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ 型構造，或是與 $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ 型構造大致相同或近似。

【0092】（實施例4）

實施例4中，除了作為正式燒結，係在氧氛圍中以2小時來將前驅物層加熱至530°C以外，係以相同於實施例1的條件來製作薄膜電容器。電氣特性為：溢漏電流值為 $8.8 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ ，介電損失為0.018，比介電率為170。此外，可以確認BNO氧化物層為具有焦氯石型結晶構造的微結晶相。又，更具體地說明，已了解焦綠石型結晶構造係為 $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ 型構造，或是與 $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ 型構造大致相同或近似。再者，碳含有率為小於偵測極限以下的1.5atm%以下之值，而氫含有率為1.4atm%。

【0093】 (實施例5)

實施例5中，除了作為正式燒結，係在氧氛圍中以1分鐘來將前驅物層加熱至550°C以外，係以相同於實施例1的條件來製作薄膜電容器。電氣特性為：溢漏電流值為 $5.0 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ ，介電損失為0.01，比介電率為100。此外，可以確認BNO氧化物層為具有焦氯石型結晶構造的微結晶相。又，更具體地說明，已了解焦綠石型結晶構造係為 $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ 型構造，或是與 $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ 型構造大致相同或近似。

【0094】 (實施例6)

實施例6中，除了作為正式燒結，係在氧氛圍中以20分鐘來將前驅物層加熱至550°C以外，係以相同於實施例1的條件來製作薄膜電容器。電氣特性為：溢漏電流值為 $1.0 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ，介電損失為0.001，比介電率為180。此外，可以確認BNO氧化物層為具有焦氯石型結晶構造的微結晶相。又，更具體地說明，已了解焦綠石型結晶構造係為 $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ 型構造，或是與 $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ 型構造大致相同或近似。又，碳含有率為1.5atm%以下，氮含有率為1.0atm%以下，兩者皆為檢測極限以下的微小值。

【0095】 (實施例7)

實施例7中，除了作為正式燒結，係在氧氛圍中以12小時來將前驅物層加熱至550°C以外，係以相同於實施例1的條件來製作薄膜電容器。電氣特性為：溢漏電流值為 $2.0 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ，介電損失為0.004，比介電率為100。此外，可以確認BNO氧化物層為具有焦氯石型結晶構造的微結晶相。又，更具體地說明，已了解焦綠石型結晶構造係為 $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ 型構造，或是與 $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ 型構造大致相同或近似。

【0096】 (實施例8)

在實施例8中，除了正式燒結係在氧氛圍中，對於前驅物層，進行加熱20分鐘直到580°C以外，皆以和實施例1同樣的條件來製成薄膜電容器。電氣特性之溢漏電流值為 $1.0 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ；誘電損失為0.001；比介電係數為100。此外，可以確認BNO氧化物層為具有焦氯石型結晶構造的微結晶相。再者，更具體而言，可以判斷出：焦氯石型結晶構造為 $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ 型構造，或是與 $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ 型構造大致相同或近似。

【0097】 (比較例1)

比較例1中，除了作為正式燒結，係在氧氛圍中以20分鐘來將前驅物層加熱至500°C以外，係以相同於實施例1的條件來製作薄膜電容器。電氣特性為：溢漏電流值會大至 $1.0 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ ，介電損失為0.001，比介電率為100。此外，可以確認BNO氧化物層為具有焦氯石型結晶構造的微結晶相。

【0098】 (比較例2)

比較例2中，除了作為正式燒結，係在氧氛圍中以2小時來將前驅物層加熱至500°C以外，係以相同於實施例1的條件來製作薄膜電容器。電氣特性為：溢漏電流值會大至 $1.0 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ ，介電損失為0.007，比介電率為180。此外，可以確認BNO氧化物層為具有焦氯石型結晶構造的微結晶相。碳含有率為6.5atm%，氫含有率為7.8atm%之較大的值。

【0099】 (比較例3)

在比較例3中，正式燒結係在氧氛圍中，對於前驅物層進行加熱20分鐘直到600°C以外，皆以和實施例1相同的條件來製成薄膜電容器。電氣特性之溢漏電

流值為 $7.0 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ；介電損失為0.001；比介電係數為80。能夠得到BNO氧化物層的結晶相之組成為 $\beta\text{-BiNbO}_4$ 型結晶構造的結晶相。

【0100】 (比較例4)

在比較例4中，正式燒結係在氧氛圍中，對於前驅物層進行加熱20分鐘直到 650°C 以外，皆以和實施例1相同的條件來製成薄膜電容器。電氣特性之溢漏電流值為 $5.0 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ；介電損失為0.001；比介電係數為95。能夠得到BNO氧化物層的結晶相之組成為 $\beta\text{-BiNbO}_4$ 型結晶構造的結晶相。

【0101】 (比較例5)

在比較例5中係藉由公知的濺鍍法，於室溫下，在下部電極層上形成絕緣層之BNO氧化物層，然後於 550°C 進行20分鐘的熱處理。除此之外，其他則以和實施例1相同的條件來製成薄膜電容器。電氣特性之溢漏電流值； $1.0 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ ；介電損失為0.005；比介電係數為50。能夠得到BNO氧化物層的結晶相之組成為 Bi_3NbO_7 型結晶構造的微結晶相。此外，碳含有率為1.5atm%以下；氫含有率為1.0atm%以下；兩者的值皆是小於偵測極限以下。

【0102】 將實施例1至8、及比較例1至5中之薄層電容器的構成及氧化物層之成膜條件、所得到的電氣特性及BNO氧化物層的碳及氫之含有率、結晶構造的結果表示於表2及表3。此外，表2及表3中之「結晶相的組成」係包含有結晶相及微結晶相。又，表2及表3中的 BiNbO_4 係表示 $\beta\text{-BiNbO}_4$ 。此外，各表中之「—」記號係表示：考慮在那以外所揭示之數據的結果，認為不需要調查而未調查之情況。

【0103】 【表2】

實施例								
處理條件及測定結果	1	2	3	4	5	6	7	8
製程	溶液法	溶液法	溶液法	溶液法	溶液法	溶液法	溶液法	溶液法
正式燒結之溫度	520	520	530	530	550	550	550	580
正式燒結之時間	20分鐘	1小時	20分鐘	2小時	1分鐘	20分鐘	12小時	20分鐘
電極層	白金層	白金層	白金層	白金層	白金層	白金層	白金層	白金層
介電損失(1KHz)	0.025	0.01	0.01	0.018	0.01	0.001	0.004	0.001
溢漏電流(A/cm ²) (0.25MV/cm)	3.0×10^{-4}	3.0×10^{-8}	3.0×10^{-6}	8.8×10^{-8}	5.0×10^{-7}	1.0×10^{-6}	2.0×10^{-5}	1.0×10^{-6}
比介電係數(1KHz)	62	70	110	170	100	180	100	100
碳含有率(atm%)	—	1.5以下	—	1.5以下	—	1.5以下	—	—
氮含有率(atm%)	—	1.6	—	1.4	—	1.0以下	—	—
結晶相之組成	BiNbO ₄ Bi ₂ Nb ₂ O ₇	BiNbO ₄ Bi ₂ Nb ₂ O ₇	BiNbO ₄ Bi ₂ Nb ₂ O ₇	BiNbO ₄ Bi ₂ Nb ₂ O ₇	BiNbO ₄ Bi ₂ Nb ₂ O ₇	BiNbO ₄ Bi ₂ Nb ₂ O ₇	BiNbO ₄ Bi ₂ Nb ₂ O ₇	BiNbO ₄ Bi ₂ Nb ₂ O ₇

【0104】 【表3】

處理條件及 測定結果	比較例				
	1	2	3	4	5
製程	溶液法	溶液法	溶液法	溶液法	濺鍍法
正式燒結之 溫度	500	500	600	650	—
正式燒結之 時間	20 分鐘	2 小時	20 分鐘	20 分鐘	—
電極層	白金層	白金層	白金層	白金層	白金層
介電損失 (1KHz)	0.001	0.007	0.001	0.001	0.005
溢漏電流 (A/cm ²) (0.25MV/cm)	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-1}	7.0×10^{-6}	5.0×10^{-3}	1.0×10^{-7}
比介電係數 (1KHz)	100	180	80	95	50
碳含有率 (atm%)	—	6.5	—	—	1.5 以下
氫含有率 (atm%)	—	7.8	—	—	1.0 以下
結晶相之組 成	BiNbO ₄ Bi ₂ Nb ₂ O ₇	BiNbO ₄ Bi ₂ Nb ₂ O ₇	BiNbO ₄	BiNbO ₄	Bi ₃ NbO ₇

【0105】 1.電氣特性

(1)比介電率

關於比介電率，如表2及表3所示，實施例中，1KHz時的比介電率為60以上，可獲得作為電容器之充分的特性。另外，在表2中之各實施例的比介電係數的數值為氧化物層全體之數值。如後所述，根據本申請案之發

明人們的分析，可明瞭在該氧化物層中，即使是由於具有焦氯石型結晶構造的結晶相以外之結晶相，導致氧化物層全體的比介電係數成為不是很高的值之情況下，在對焦於焦氯石型結晶構造的結晶相時，該結晶相所產生的比介電係數顯示出遠比習知的還高出非常多的值。此外，關於比較例3或比較例4，就氧化物膜全體而論，其係可得到與各實施例相同的比介電係數。然而，由於比較例3或比較例4未具有焦氯石型結晶構造的結晶相，所以有局部不能發現具有高的比介電係數的位置。此外，比較例3或比較例4之高加熱溫度，由於導致製造成本之增加，因而不理想。另一方面，可以得到比較例5的 Bi_3NbO_7 型結晶構造之BNO層的比介電係數，不論是全體或局部的數值皆為低於50的結果。

(2) 溢漏電流

如表2及表3所示，實施例中，施加 0.25MV/cm 時的溢漏電流值為 $5.0 \times 10^{-3}\text{A/cm}^2$ 以下，可獲得作為電容器之充分的特性。各實施例之溢漏電流的值為充分低於比較例1或比較例2。另一方面，可以確認到比較例3或比較例4為可以得到與各實施例同等的溢漏電流，然而由於加熱溫度高，所以就會致使製造成本增加。

從而，可以確認藉由將用以形成氧化物層之加熱溫度設定為在 520°C 以上而小於 600°C (更佳為 580°C 以下)，能夠得到良好的值。此外，各實施例皆可得到與藉由比較例5的濺鍍法之BNO層同等的結果。

【0106】 (3) 介電損失($\tan \delta$)

如表2及表3所示，在各實施例中，介電損失，於 1KHz 時為0.03以下；能夠得到做為電容器之十分足夠的特性。該等實施例中之氧化物層係藉由燒結以含

有鉍(Bi)之前驅物及含有鈮(Nb)之前驅物作為溶質之前驅物溶液所形成。從而，藉由溶液法所形成的氧化物層，即使在介電損失小之觀點來看也是較佳的絕緣層。基於藉由溶液法所形成的各實施例之氧化物層，可以說是具有藉由在比較例5中之濺鍍法的BNO層同等的介電損失。

【0107】 2.BNO氧化物層之碳及氫的含有率

針對正式燒結之溫度為在520°C以上而小於600°C的範圍之實施例2、4、6，調查碳及氫之含有率。其結果，可得到BNO氧化物層之碳含有率為1.5atm%以下之非常良好的結果。此處，藉由本測定法之碳含有率的測定下限值，差不多是1.5atm%；可推想實際的濃度為在該測定下限值以下。此外，亦可判明在該等實施例之中，碳含有率為與比較例5的藉由濺鍍法之BNO氧化物層相同的程度。另一方面，如比較例2所示，若正式燒結的溫度低於500°C的情況，則推測前驅物溶液之溶劑及溶質中的碳會殘留，而顯示了碳含有率為6.5atm%之較大的值。其結果，便導致溢漏電流成為 $1.0 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ 之較大的值。

【0108】 又，關於氫含有率，在正式燒結之溫度為在520°C以上而小於600°C的範圍之實施例2、4、6的BNO氧化物層之氫含有率為在1.6atm%以下之良好的結果。此處，此處，由於利用本測量法之氫含有率的測量下限值為大約1.0atm%，因此實施例6中的實際濃度可視作為此測量下限值以下。又，可判明：在實施例6中，氫含有率為與藉由比較例5之濺鍍法的BNO氧化物層相同的等級。另一方面，如比較例2所示，若正式燒結的溫度低於500°C的情況，則推測前驅物溶液之溶劑及溶質中的氫會殘留，而顯示了氫含有率為7.8atm%之較大的值。如此地氫含有率較大一事，推測其係導致溢漏電流成為 $1.0 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ 之較大的值之原因。

【0109】 3.剖面TEM相片及藉由電子線繞射之結晶構造解析

第26圖係顯示實施例6中之BNO氧化物層的結晶構造之剖面TEM相片及電子線繞射像。第26圖(a)為實施例6中之BNO氧化物層的剖面TEM相片。第26圖(b)為第26圖(a)所示之BNO氧化物層的剖面TEM相片之區域X處的電子線繞射像。此外，第27圖係顯示在比較例5(濺鍍法)中之形成絕緣層的氧化物層之結晶構造之剖面TEM照片、及電子射線繞射圖像。另外，第27圖(a)係顯示在比較例5中之BNO氧化物層的結晶構造之剖面TEM照片。此外，第27圖(b)為第27圖(a)所示之BNO氧化物層的剖面TEM相片之區域Y處的電子線繞射像。

【0110】 如第26圖所示，由剖面TEM相片及電子線繞射像的結果，確認了本實施例的BNO氧化物層係包含有結晶相及非晶質相。更詳細地來看，可知BNO氧化物層係包含有結晶相、微結晶相及非晶質相。此外，本申請中，「微結晶相」係意指當形成有某一層狀材料的情況下，其結晶相從該層之膜厚方向的上端到下端並非成為一樣地成長之結晶相。再者，藉由從米勒指數及原子間距離來與已知的結晶構造模型進行擬合(fitting)，顯示了BNO氧化物層係具有以 $A_2B_2O_7$ (其中，A為金屬元素，B為過渡金屬元素，以下相同。)的化學式所表示之焦綠石型結晶構造的微結晶相以及三斜晶(triclinic)之 β -BiNbO₄型結晶構造的結晶相當中至少其中之一。

【0111】 另外，關於焦綠石型結晶構造的微結晶相，藉由形成絕緣層的氧化物層之前驅物層的正式燒結之溫度，可明瞭其出現性不同。如比較例3及比較例4所示，可以確認：在正式燒結之溫度為600°C及650°C的情況，只有出現 β -BiNbO₄型結晶構造的結晶相。

【0112】 另一方面，很有趣的是，如實施例1~8所示，可明瞭在正式燒結的溫度為520°C、530°C、550°C及580°C的情況會出現焦氯石型結晶構造的微結晶相。又，更具體地來說，可明白焦氯石型結晶構造為 $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ 型構造，或是與 $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ 型構造大致相同或近似。

【0113】 在本說明書中，如上述，至目前為止已知的焦氯石型結晶構造係含有「鋅」的結果而取得的構造，然而在上述的各實施例中，卻得到與已知的態樣不同的結果。如上述的各實施例所示，在不含鋅的組成中，為何會出現像這樣的焦氯石型結晶構造，在此時尚不明白。然而，如後所述，由於具有焦氯石型結晶構造的結晶相，因而可明瞭是與薄層電容器的絕緣層之良好的介電特性(特別高的比介電係數)有連帶關係的。

【0114】 此外，如實施例1~8所示，由於形成絕緣層的氧化物層係具有焦氯石型結晶構造的結晶相，因而亦可判斷能夠得到固態電子裝置的絕緣層所需要之良好電氣特性。

【0115】 另一方，比較例5中之藉由濺鍍法之氧化物層無法確認出焦氯石型結晶構造的微結晶相或 $\beta\text{-BiNbO}_4$ 型結晶構造的結晶相。其他方面，在比較例5中則可確認具有 Bi_3NbO_7 型結晶構造的微結晶相。

【0116】 4.介電係數不同之結晶相分布之解析

第28圖係做為代表例的實施例6中之BNO氧化物層的俯視中之各結晶相的(a)TOPO圖像(掃描型探針式顯微鏡(高感度SNDM模式))、及(b)容量變化圖像。又，第29圖係做為代表例的比較例5(濺鍍法)中之形成絕緣層的氧化物層的俯視中之各結晶相的(a)TOPO圖像、及(b)容量變化圖像。另外，第30圖係顯示：在比較例5(濺鍍法)中之形成絕緣層的氧化物層(a)、與在實施例6中之形成絕緣層的氧

化物層(b)之俯視中之各結晶相有關的各容量變化圖像經校正後的比介電係數之分布的比介電係數圖像。

【0117】 另外，上述之TOPO圖像及容量變化圖像係藉由掃描型探針式顯微鏡(SII奈米科技股份有限公司製)之高感度SNDM模式來進行觀察。又，如第30圖所示，表示比介電係數之分布的比介電係數圖像，係藉由將由第28圖及第29圖所得到的容量變化圖像作成校正曲線而轉換成比介電係數而得到者。

【0118】 如第28圖至第30圖所示，雖然上述的各氧化物層之表面粗糙度未見到有大的差別，然而可以確認實施例6的BNO氧化物層之比介電係數(ϵ_r)的值係非常地高於比較例5的BNO氧化物層之比介電係數的值。又，可以明白實施例6的BNO氧化物層之TOPO圖像及容量變化圖像，其濃淡之分布係明顯地大於比較例5。與藉由濺鍍法的BNO氧化物層之同樣的表面狀態比較之下，可確認實施例6的BNO氧化物層係由各種的結晶相所構成。

【0119】 經由更進一步地進行詳細分析的結果，可以確認實施例6的BNO氧化物層係由比介電係數顯示出明顯高於其他的結晶相之比介電係數的數值之焦氯石型結晶構造的結晶相、第28圖(b)中之Z區域(深色區域)所示之 β -BiNbO₄型結晶構造的結晶相、及非晶相所構成。再者，如第28圖及第30圖所示，亦可以確認在俯視實施例6的BNO氧化物層時，焦氯石型結晶構造的結晶相為分布成粒狀或島狀。另外，第30圖中之比介電係數(ϵ_r)的值，由於是所觀察的部分區域之代表值，所以與上述表2或表3所示的數值有若干的差異。

【0120】 本申請案之發明人們的分析及研究的結果，考慮到目前為止所知的以含有「鋅」而取得的焦氯石型結晶構造的結晶相之比介電係數是比較高的數值，因而論結具有焦氯石型結晶構造的結晶相是呈現出高的比介電係數的原

因。從而，即使是在因具有焦氯石型結晶構造的結晶相以外之結晶相而致使氧化物層全體之比介電係數不是很高的值之情況，也是能夠藉由使用由具有焦氯石型結晶構造的結晶相之由鉍(Bi)及鈮(Nb)所構成之氧化物層，提高各種的固態電子裝置之電氣特性。利用這一有趣的異質性，可得到至目前為止所無法得到之介電特性，是值得特別一提的。另外，在實施例6以外的各實施例中，亦可發現同樣的現象。

【0121】 如上述，在上述的各實施型態中之氧化物層，由於分布有焦氯石型結晶構造的微結晶相，因而可以確認BNO氧化物具有習知者所沒有的高比介電係數。再者，在上述的各實施型態中之氧化物層，由於是藉由溶液法所製造而成的，因而可以達到製造程序之簡易化。除此之外，在以溶液法製造氧化物層之中，藉由將用以形成氧化物層的加熱溫度(正式燒結之溫度)設定在520°C以上而小於600°C(更佳為580°C以下)，能夠得到具有比介電係數高、且介電損失少之良好的電氣特性的BNO氧化物層。再者，在上述的各實施型態中之氧化物層的製造方法，由於不需要真空裝置等之複雜且昂貴的設備、並且是比較短的時間且簡易的方法，因而對於工業性或量產性優異的氧化物層、及具備像這類的氧化物層之各種的固態電子裝置之提供上具有大的貢獻。

【0122】 <其他的實施型態>

然而，上述的各實施型態中之氧化物層為適合以低驅動電壓控制大電流的各種之固態電子裝置。上述的各實施型態中之具備氧化物層的固態電子裝置，除了上述之薄膜電容器以外亦可適用於大多數的裝置。例如，積層薄膜電容器、容量可變薄膜電容器等之電容器、金屬氧化物半導體接合電場效果電晶體(MOSFET)、不揮發性記憶體等之半導體裝置，或者在以微TAS (Total Analysis

System)、微化學晶片、DNA晶片等之MEMS (micro-electromechanical system)或NEMS(nano-electromechanical system)為代表的微機電系統的裝置上亦能夠適用上述的各實施型態中之氧化物層。

【0123】如上所述，上述各實施型態的揭示係為了說明該等實施型態而記載，而非用以限定本發明而記載。再者，包含有各實施型態的其他組合之存在於本發明範圍內的變形例亦包含於申請專利範圍。

【符號說明】

【0124】 10	基板
20、220、320、420	下部電極層
220a、320a、420a	下部電極層用前驅物層
30、230、330、430	氧化物層
30a、230a、330a、430a	氧化物層用前驅物層
40、240、340、440	上部電極層
240a、340a、440a	上部電極層用前驅物層
100、200、300、400	為固體電子裝置的一例之薄層電容器
M1	下部電極層用模
M2	絕緣層用模
M3	上部電極層用模
M4	堆疊體用模



申請日: 103/02/20

IPC分類: H01L 21/28 (2006.01)
H01L 29/92 (2006.01)

【發明摘要】

【中文發明名稱】 氧化物層及氧化物層之製造方法、以及具備該氧化物層之電容器、半導體裝置、及微機電系統

【中文】 本發明提供一種具有高介電係數之由鉍(Bi)及鈮(Nb)所構成之氧化物層。本發明之一的氧化物層30係具備由鉍(Bi)及鈮(Nb)所構成之氧化物層(可含有不可避免的雜質);並且氧化物層30係具有焦氯石型結晶構造之結晶相。其結果,能夠得到具備以習用方法所無法得到之高介電係數的含有由鉍(Bi)與鈮(Nb)所構成之氧化物的氧化物層30。

【指定代表圖】 第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

10 基板

20 下部電極層

30 氧化物層

40 上部電極層

100 為固體電子裝置的一例之薄層電容器

【特徵化學式】

無。

【發明申請專利範圍】

- 【第1項】一種氧化物層，其具備由鉍(Bi)及鈮(Nb)所構成之氧化物層(可含有不可避免的雜質)；
- 該氧化物層係具有焦氯石型結晶構造之結晶相；且
- 該氧化物層係不含鋅(Zn)。
- 【第2項】一種氧化物層，其具備主要由鉍(Bi)、鈮(Nb)及氧所組成之氧化物層(可含有不可避免的雜質)；且
- 該氧化物層係具有焦氯石型結晶構造之結晶相。
- 【第3項】如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之氧化物層，其中在俯視該氧化物層時，該焦氯石型結晶構造之結晶相係分布成粒狀或島狀。
- 【第4項】如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之氧化物層，其中該焦氯石型結晶構造係與 $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ 相同或約略相同的構造。
- 【第5項】如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之氧化物層，其中該氧化物層係更進一步具有非晶相。
- 【第6項】如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之氧化物層，其中該氧化物層之碳含有率係在 1.5atm% 以下。
- 【第7項】一種電容器，其係具備如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項所述之氧化物層。
- 【第8項】一種半導體裝置，其係具備如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項所述之氧化物層。
- 【第9項】一種微機電系統，其係具備如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一

項所述之氧化物層。

【第10項】一種氧化物層之製造方法，其係包括藉由在含氧氛圍中、於 520°C 以上而小於 600°C 下加熱以含有鉍(Bi)之前驅物及含有鈮(Nb)之前驅物為溶質的前驅物溶液作為起始材料之前驅物層，以形成具有由該鉍(Bi)與該鈮(Nb)所構成的焦氯石型結晶構造之結晶相的氧化物層(可含有不可避免的雜質)之步驟；且

該氧化物層係不含鋅(Zn)。

【第11項】一種氧化物層之製造方法，其係包括藉由在含氧氛圍中、於 520°C 以上而小於 600°C 下加熱以含有鉍(Bi)之前驅物及含有鈮(Nb)之前驅物為溶質的前驅物溶液作為起始材料之前驅物層，以形成具有主要由鉍(Bi)、鈮(Nb)及氧所組成的焦氯石型結晶構造之結晶相的氧化物層(可含有不可避免的雜質)之步驟。

【第12項】如申請專利範圍第 10 或 11 項所述之氧化物層之製造方法，其於形成該氧化物層之步驟中，在俯視該氧化物層時，該焦氯石型結晶構造的結晶相係形成為分布成粒狀或島狀。

【第13項】如申請專利範圍第 10 或 11 項所述之氧化物層之製造方法，其係在形成該氧化物層之前，藉由在含氧氛圍中，於 80°C 以上 300°C 以下加熱該前驅物層的狀態下實施壓模加工而形成該前驅物層之壓模構造。

【第14項】如申請專利範圍第 13 項所述之氧化物層之製造方法，其中係以在 1MPa 以上 20MPa 以下之範圍內的壓力來實施該壓模加工。

【第15項】如申請專利範圍第 13 項所述之氧化物層之製造方法，其係使用預先加熱至 80°C 以上 300°C 以下之範圍內的溫度之模型來實

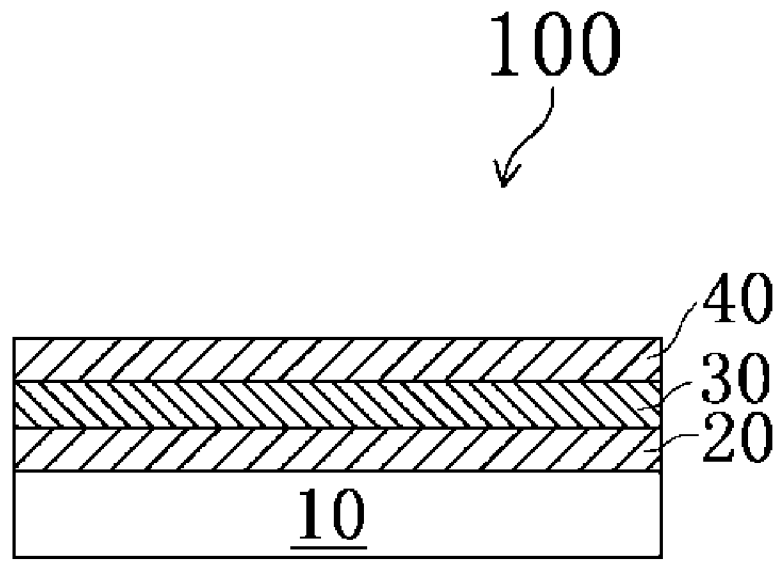
施該壓模加工。

【第16項】一種氧化物層之製造方法，其係包括藉由在含氧氛圍中、於 520°C 以上而小於 600°C 下加熱以含有鉍(Bi)之前驅物及含有鈮(Nb)之前驅物為溶質的前驅物溶液作為起始材料之前驅物層，以形成具有由該鉍(Bi)與該鈮(Nb)所構成的焦氯石型結晶構造之結晶相的氧化物層(可含有不可避免的雜質)之步驟；且在形成該氧化物層之前，藉由在含氧氛圍中，於 80°C 以上 300°C 以下加熱該前驅物層的狀態下實施壓模加工而形成該前驅物層之壓模構造。

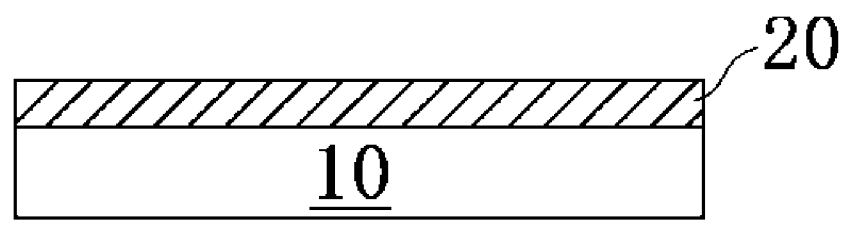
【第17項】如申請專利範圍第 16 項所述之氧化物層之製造方法，其中係以在 1MPa 以上 20MPa 以下之範圍內的壓力來實施該壓模加工。

【第18項】如申請專利範圍第 16 或 17 項所述之氧化物層之製造方法，其係使用預先加熱至 80°C 以上 300°C 以下之範圍內的溫度之模型來實施該壓模加工。

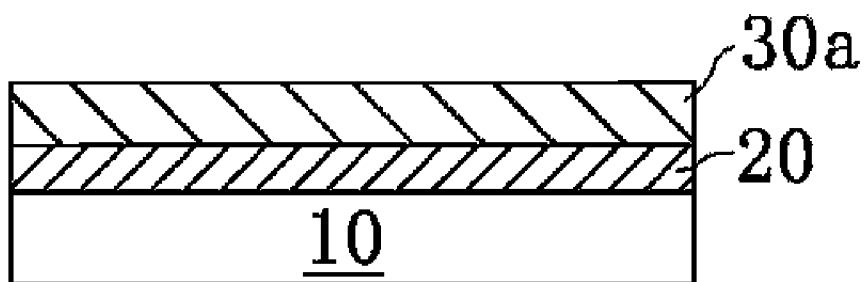
【發明圖式】



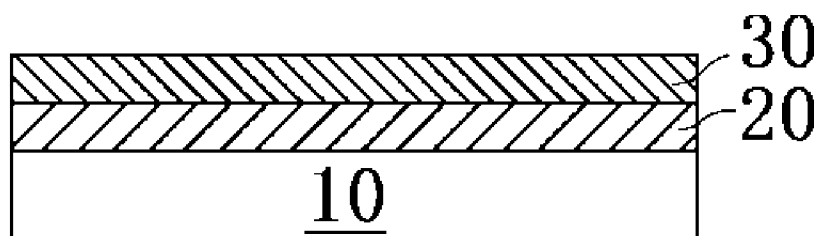
第 1 圖



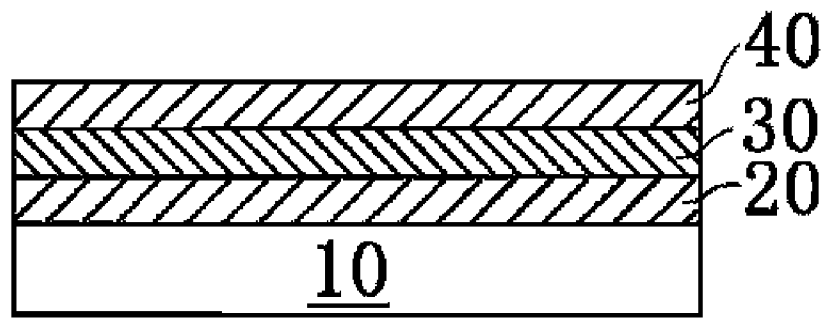
第 2 圖



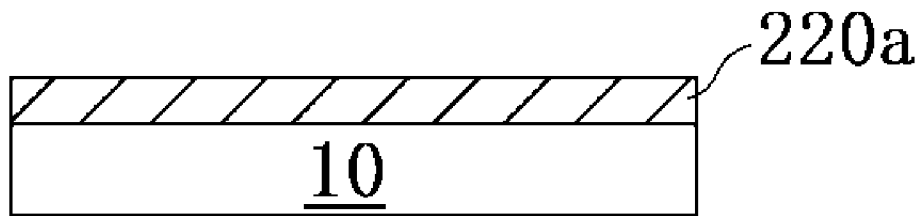
第 3 圖



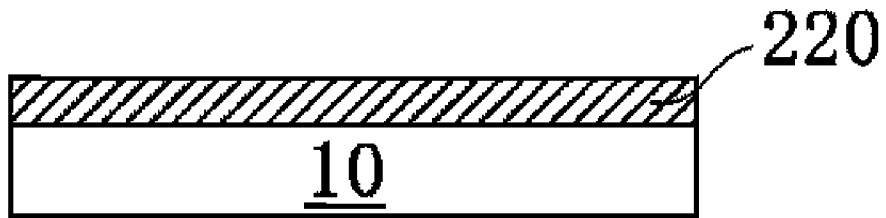
第 4 圖



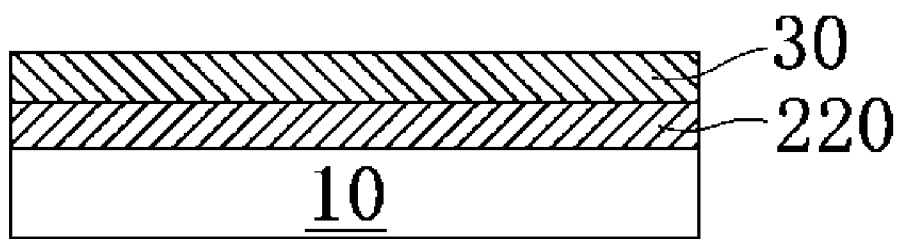
第 5 圖



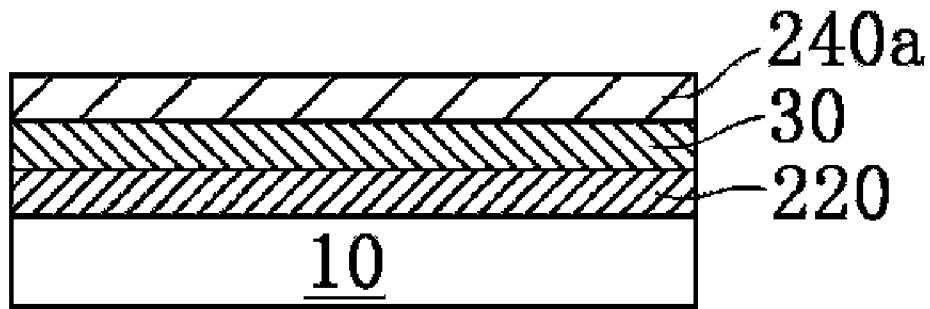
第 6 圖



第 7 圖



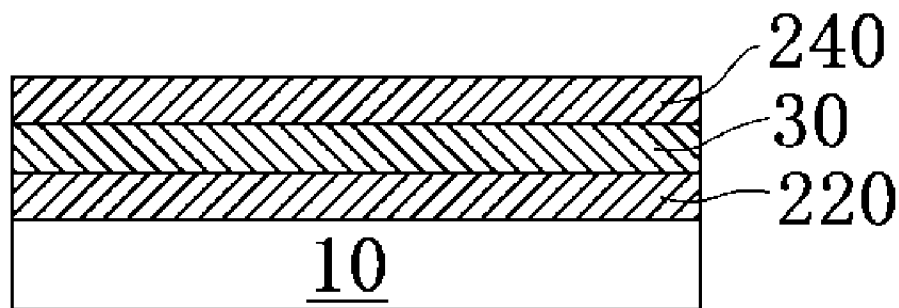
第 8 圖



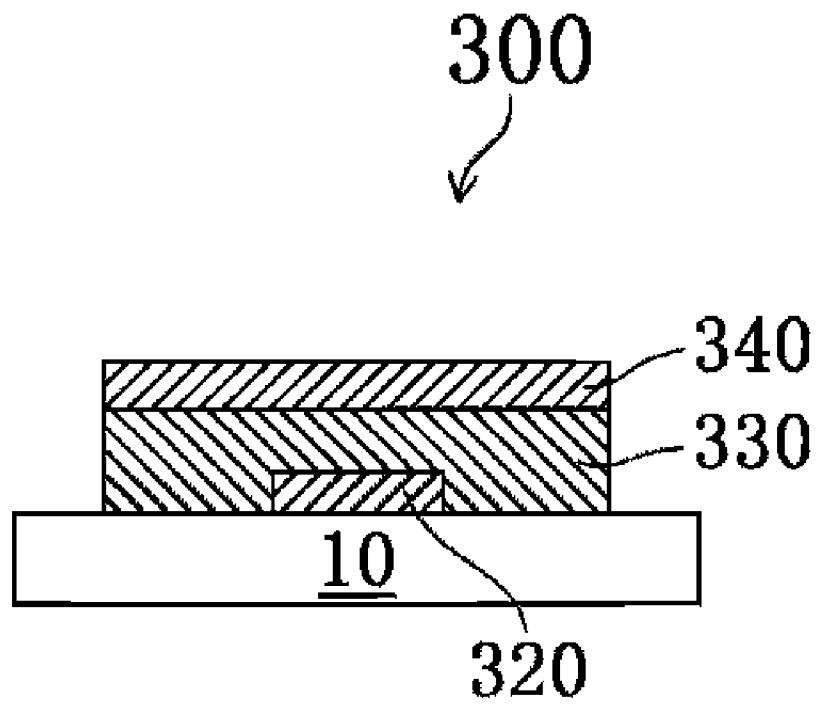
第 9 圖

200

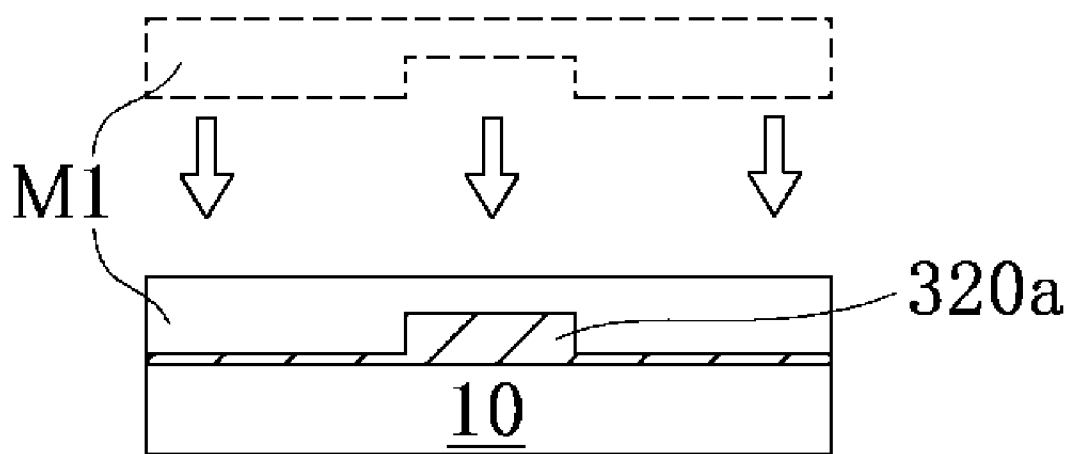
A large number '200' with a curved arrow pointing downwards and to the left towards the diagram below.



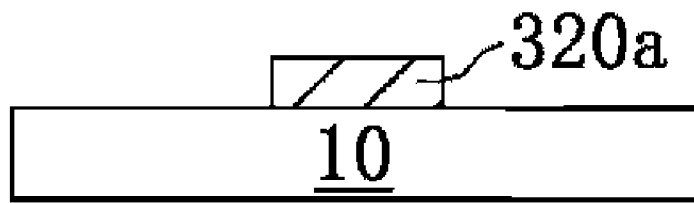
第 10 圖



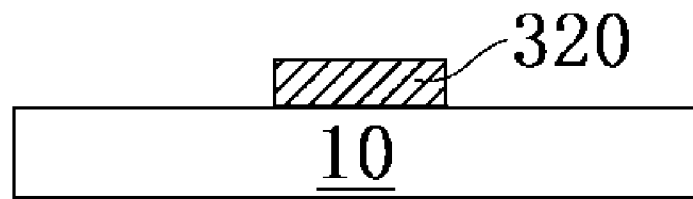
第 11 圖



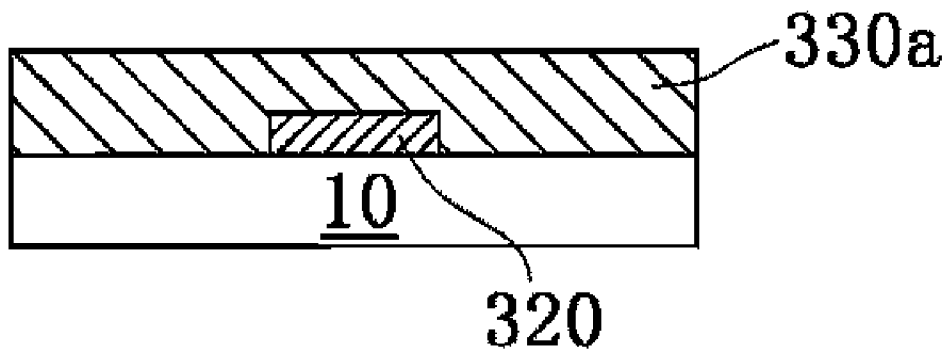
第 12 圖



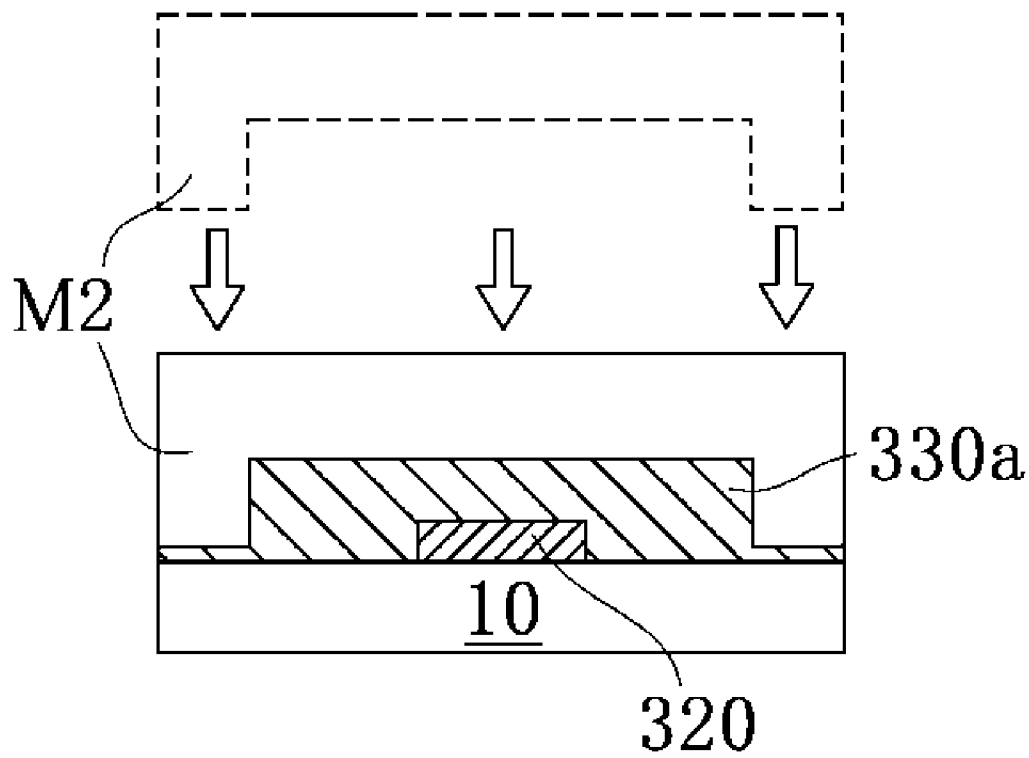
第 13 圖



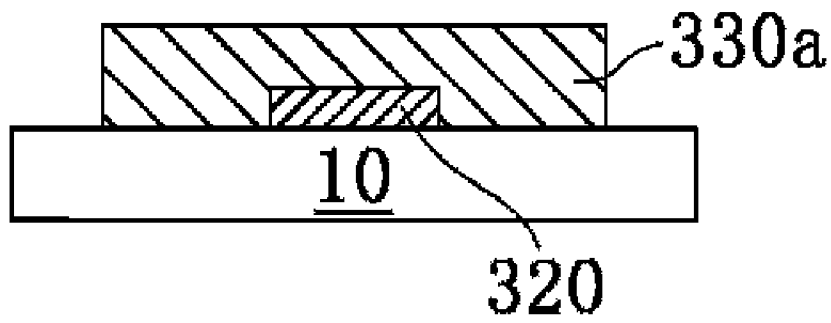
第 14 圖



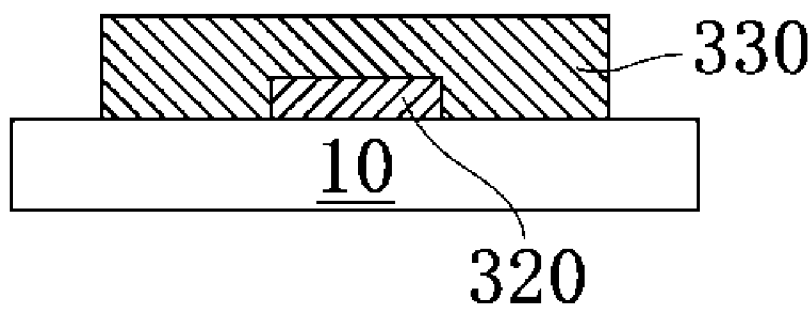
第 15 圖



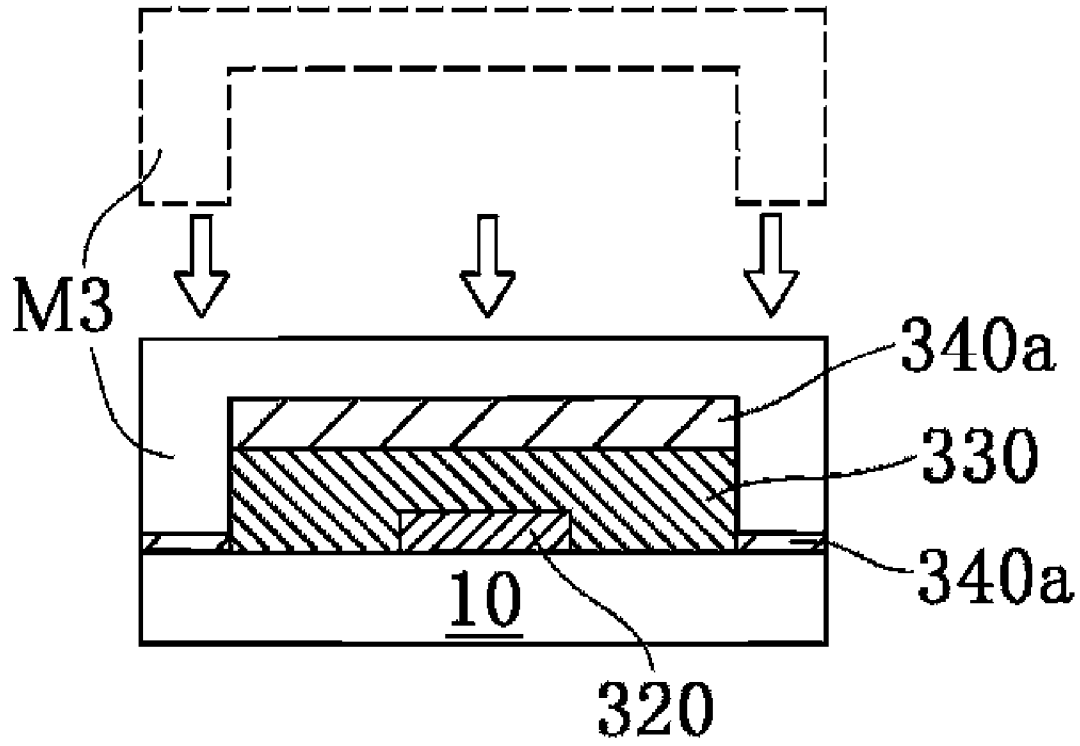
第 16 圖



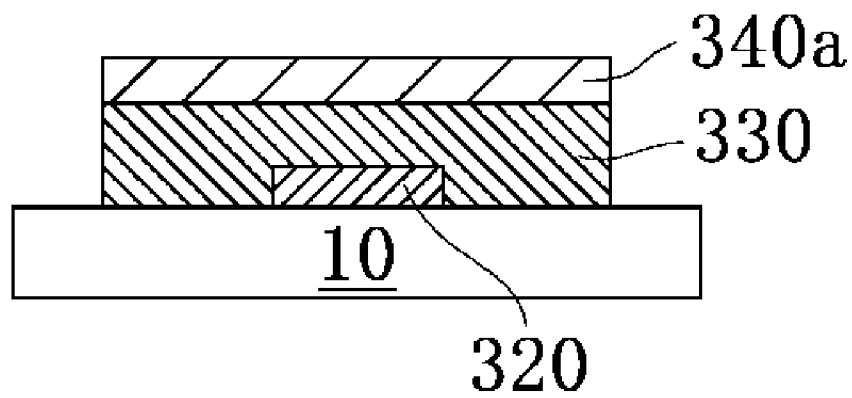
第 17 圖



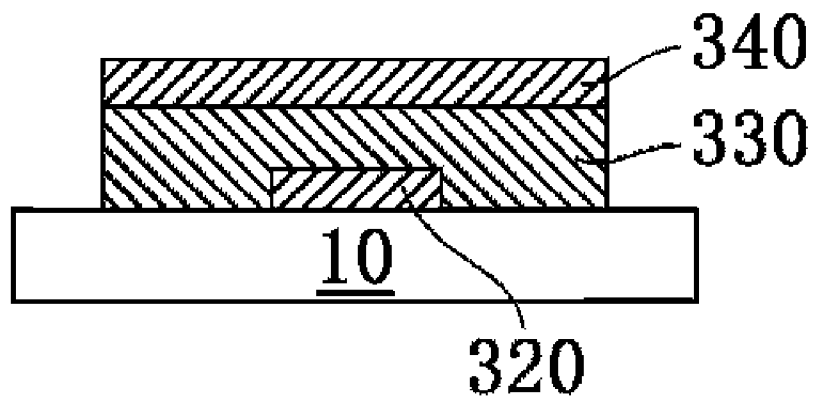
第 18 圖



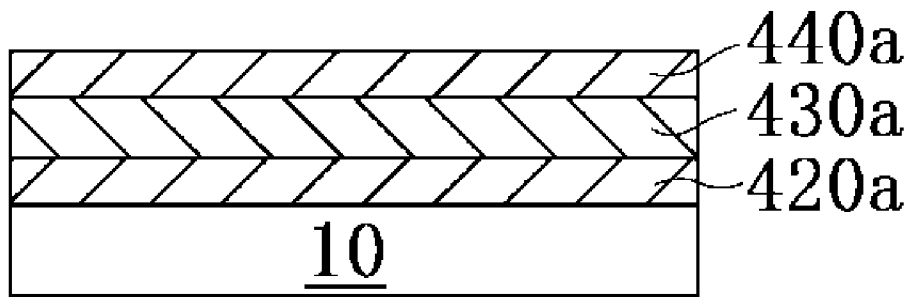
第 19 圖



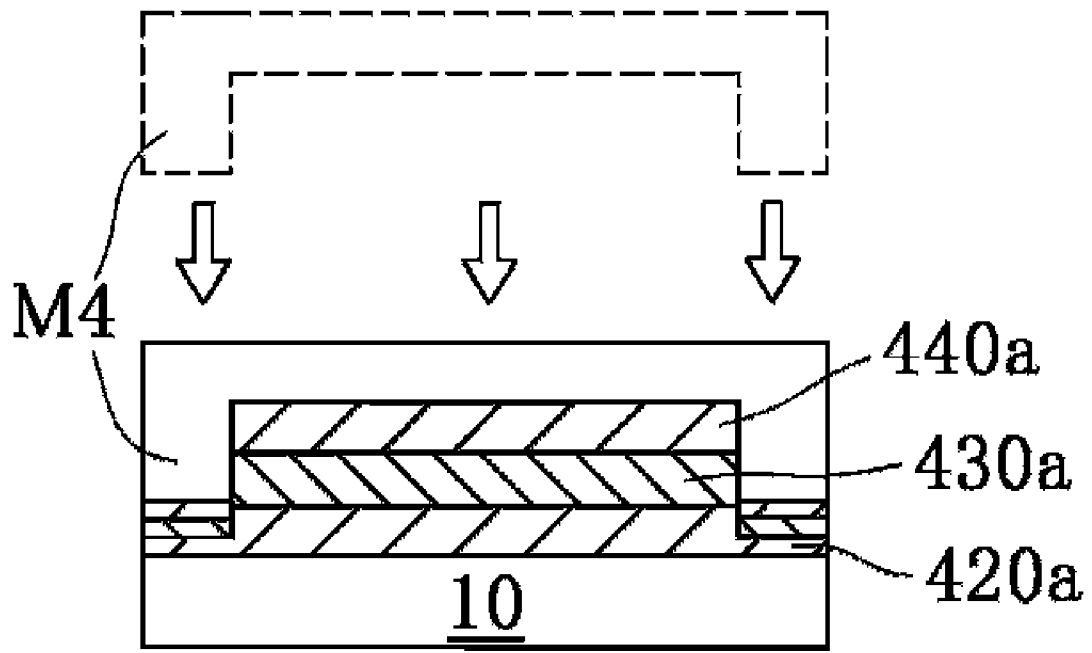
第 20 圖



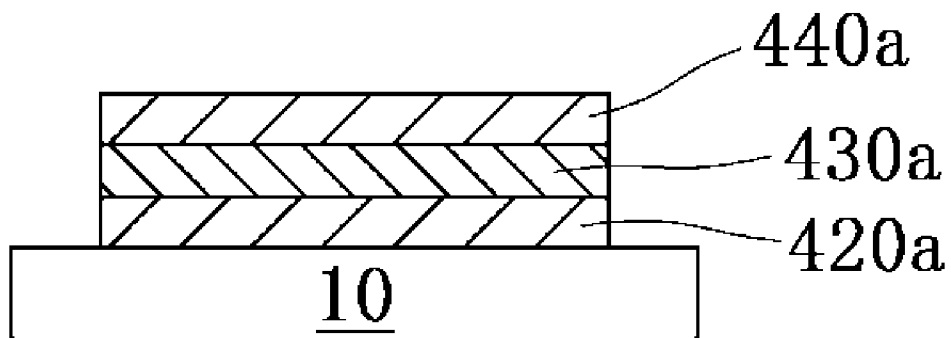
第 21 圖



第 22 圖



第 23 圖



第 24 圖



申請日: 103/02/20

IPC分類: H01L 21/28 (2006.01)
H01L 29/92 (2006.01)

【發明摘要】

【中文發明名稱】 氧化物層及氧化物層之製造方法、以及具備該氧化物層之電容器、半導體裝置、及微機電系統

【中文】 本發明提供一種具有高介電係數之由鉍(Bi)及鈮(Nb)所構成之氧化物層。本發明之一的氧化物層30係具備由鉍(Bi)及鈮(Nb)所構成之氧化物層(可含有不可避免的雜質);並且氧化物層30係具有焦氯石型結晶構造之結晶相。其結果,能夠得到具備以習用方法所無法得到之高介電係數的含有由鉍(Bi)與鈮(Nb)所構成之氧化物的氧化物層30。

【指定代表圖】 第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

10 基板

20 下部電極層

30 氧化物層

40 上部電極層

100 為固體電子裝置的一例之薄層電容器

【特徵化學式】

無。