

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5655274号
(P5655274)

(45) 発行日 平成27年1月21日(2015.1.21)

(24) 登録日 平成26年12月5日(2014.12.5)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 G 25/00 (2006.01)

H O 1 L 21/8246 (2006.01)

H O 1 L 27/105 (2006.01)

H O 1 L 21/8242 (2006.01)

H O 1 L 27/108 (2006.01)

C O 1 G 25/00

H O 1 L 27/10 4 4 4 C

H O 1 L 27/10 6 5 1

H O 1 L 41/18 1 O 1 Z

H O 1 L 41/23

請求項の数 10 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-85819(P2009-85819)
 (22) 出願日 平成21年3月31日(2009.3.31)
 (65) 公開番号 特開2010-235402(P2010-235402A)
 (43) 公開日 平成22年10月21日(2010.10.21)
 審査請求日 平成23年9月28日(2011.9.28)

(73) 特許権者 000006264
 三菱マテリアル株式会社
 東京都千代田区大手町一丁目3番2号
 (74) 代理人 100085372
 弁理士 須田 正義
 (72) 発明者 藤井 順
 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱
 マテリアル株式会社 中央研究所内
 (72) 発明者 野口 毅
 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱
 マテリアル株式会社 中央研究所内
 (72) 発明者 桜井 英章
 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱
 マテリアル株式会社 中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強誘電体薄膜形成用組成物、強誘電体薄膜の形成方法並びに該方法により形成された強誘電体薄膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

P Z T の強誘電体薄膜を形成するための強誘電体薄膜形成用組成物において、
 一般式： $P b_x (Z r_z T i_{(1-z)}) O_3$ (式中 $0.9 < x < 1.3$ 、 $0 < z < 0.9$) で
 示される複合金属酸化物 A に、2 - エチルヘキサン酸シリコン、2 - エチル酪酸シリコン、
 シリコンテトラエトキシド、シリコンテトラ n - ブトキシド及びテトラキス(アセチル
 アセトネート)シリコンからなる群より選ばれた1種の Si 化合物からなる複合金属酸化
 物 B が混合した混合複合金属酸化物の形態をとる薄膜を形成するための液状組成物であり、

前記液状組成物の外割で前記複合金属酸化物 B が 3 ~ 5 m o l % の割合で有機溶媒中に
 溶解している有機金属化合物溶液からなる

ことを特徴とする強誘電体薄膜形成用組成物。

【請求項2】

複合金属酸化物 A 及び複合金属酸化物 B を構成するための原料が、有機基がその酸素又は窒素原子を介して金属元素と結合している化合物である請求項1記載の強誘電体薄膜形成用組成物。

【請求項3】

複合金属酸化物 A を構成するための原料が、金属アルコキシド、金属ジオール錯体、金属トリオール錯体、金属カルボン酸塩、金属 β - ジケトネート錯体、金属 β - ジケトエステル錯体、金属 β - イミノケト錯体、及び金属アミノ錯体からなる群より選ばれた1種又

10

20

は 2 種以上である請求項 2 記載の強誘電体薄膜形成用組成物。

【請求項 4】

β - ジケトン、 β - ケトン酸、 β - ケトエステル、オキシ酸、ジオール、トリオール、高級カルボン酸、アルカノールアミン及び多価アミンからなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の安定化剤を、組成物中の金属合計量 1 モルに対して、0.2 ~ 3 モルの割合で更に含有する請求項 1 ないし 3 いずれか 1 項に記載の強誘電体薄膜形成用組成物。

【請求項 5】

有機溶媒が、カルボン酸、アルコール、エステル、ケトン類、エーテル類、シクロアルカン類、芳香族系及びテトラヒドロフランからなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上である請求項 1 ないし 4 いずれか 1 項に記載の強誘電体薄膜形成用組成物。

10

【請求項 6】

有機溶媒が、プロピレングリコールを含有する請求項 1 ないし 5 いずれか 1 項に記載の強誘電体薄膜形成用組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の強誘電体薄膜形成用組成物を耐熱性基板に塗布し、空气中、酸化雰囲気中又は含水蒸気雰囲気中で加熱する工程を 1 回又は所望の厚さの膜が得られるまで繰返し、少なくとも最終工程における加熱中或いは加熱後に該膜を結晶化温度以上で焼成することを特徴とする強誘電体薄膜の形成方法。

【請求項 8】

請求項 7 記載の方法により形成された強誘電体薄膜。

20

【請求項 9】

請求項 8 記載の強誘電体薄膜を有する薄膜コンデンサ、キャパシタ、IPD、DRAM メモリ用コンデンサ、積層コンデンサ、トランジスタのゲート絶縁体、不揮発性メモリ、焦電型赤外線検出素子、圧電素子、電気光学素子、アクチュエータ、共振子、超音波モータ、又は LC ノイズフィルタ素子の複合電子部品。

【請求項 10】

請求項 9 に記載する 100 MHz 以上の周波数帯域に対応した、強誘電体薄膜を有する薄膜コンデンサ、キャパシタ、IPD、DRAM メモリ用コンデンサ、積層コンデンサ、トランジスタのゲート絶縁体、不揮発性メモリ、焦電型赤外線検出素子、圧電素子、電気光学素子、アクチュエータ、共振子、超音波モータ、又は LC ノイズフィルタ素子の複合電子部品。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、低リーク電流密度、かつ、高絶縁耐压の薄膜キャパシタ用途に適した強誘電体薄膜形成用組成物、強誘電体薄膜の形成方法並びに該方法により形成された強誘電体薄膜に関するものである。

【背景技術】

【0002】

この種の強誘電体膜の製造方法として、各成分金属のアルコキシドや有機酸塩を極性溶媒に溶解してなる混合溶液を用い、金属基板に塗布、乾燥して、塗膜を形成し、結晶化温度以上の温度に加熱して焼成することにより、誘電体薄膜を成膜することが一般的に知られている（例えば、特許文献 1 参照。）。

40

【0003】

しかしながら、代表的な強誘電体である PZT 膜では、薄膜化して電圧を印加した場合、リーク電流密度が高くなり、更には絶縁破壊に至ってしまうことが確認されている。

【0004】

そこで、PZT 膜などの強誘電体薄膜に微量元素を添加して、リーク特性を改善する試みが行われてきたが、未だ不十分であった（例えば、特許文献 2, 3 参照。）。

【0005】

50

また、厚膜にしてリーク電流密度を減少させる試みが行われているが、この場合、静電容量が低下してしまうという問題を抱えている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開昭60-236404号公報（第3頁右下欄11行目～第4頁左下欄10行目、第5頁右上欄10行目～同頁左下欄17行目）

【特許文献2】特開平8-153854号公報（請求項1）

【特許文献3】特開2005-217219号公報（請求項5）

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

形成した強誘電体薄膜の膜厚が十分でないとリーク電流密度が高く、絶縁破壊する可能性もあることから、キャパシタとしての性能を十分に発揮することができなかった。

【0008】

また、膜厚を厚くしすぎると、十分な静電容量が得られないという問題点も抱えていた。

【0009】

本発明の目的は、簡便な手法で、従来の強誘電体薄膜よりも低いリーク電流密度、かつ、高い絶縁耐圧が得られる、薄膜キャパシタ用途に適した強誘電体薄膜形成用組成物、強誘電体薄膜の形成方法並びに該方法により形成された強誘電体薄膜を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の第1の観点は、PZTの強誘電体薄膜を形成するための強誘電体薄膜形成用組成物において、一般式： $Pb_x(Zr_zTi_{(1-z)})O_3$ （式中 $0.9 < x < 1.3$ 、 $0 < z < 0.9$ ）で示される複合金属酸化物Aに、2-エチルヘキサン酸シリコン、2-エチル酪酸シリコン、シリコンテトラエトキシド、シリコンテトラn-ブトキシド及び及びテトラキス（アセチルアセトネート）シリコンからなる群より選ばれた1種のSi化合物からなる複合金属酸化物Bが混合した混合複合金属酸化物の形態をとる薄膜を形成するための液状組成物であり、前記液状組成物の外割で前記複合金属酸化物Bが3～5mol%で有機溶媒中に溶解している有機金属化合物溶液からなることを特徴とする。

30

【0011】

本発明の第2の観点は、第1の観点に基づく発明であって、更に複合金属酸化物A及び複合金属酸化物Bを構成するための原料が、有機基がその酸素又は窒素原子を介して金属元素と結合している化合物であることを特徴とする。

【0012】

本発明の第3の観点は、第2の観点に基づく発明であって、更に複合金属酸化物Aを構成するための原料が、金属アルコキシド、金属ジオール錯体、金属トリオール錯体、金属カルボン酸塩、金属β-ジケトネート錯体、金属β-ジケトエステル錯体、金属β-イミノケト錯体、及び金属アミノ錯体からなる群より選ばれた1種又は2種以上であることを特徴とする。

40

【0013】

本発明の第4の観点は、第1ないし第3の観点に基づく発明であって、更にβ-ジケトン、β-ケトン酸、β-ケトエステル、オキシ酸、ジオール、トリオール、高級カルボン酸、アルカノールアミン及び多価アミンからなる群より選ばれた1種又は2種以上の安定化剤を、組成物中の金属合計量1モルに対して、0.2～3モルの割合で更に含有することを特徴とする。

【0014】

本発明の第5の観点は、第1ないし第4の観点に基づく発明であって、更に有機溶媒が

50

、カルボン酸、アルコール、エステル、ケトン類、エーテル類、シクロアルカン類、芳香族系及びテトラヒドロフランからなる群より選ばれた１種又は２種以上であることを特徴とする。

【００１５】

本発明の第６の観点は、第１ないし第５の観点に基づく発明であって、更に有機溶媒が、プロピレングリコールを含有することを特徴とする。

【００１８】

本発明の第７の観点は、第１ないし第６の観点に基づく強誘電体薄膜形成用組成物を耐熱性基板に塗布し、空气中、酸化雰囲気中又は含水蒸気雰囲気中で加熱する工程を１回又は所望の厚さの膜が得られるまで繰返し、少なくとも最終工程における加熱中或いは加熱後に該膜を結晶化温度以上で焼成することを特徴とする強誘電体薄膜の形成方法である。

【００１９】

本発明の第８の観点は、第７の観点に基づく方法により形成された強誘電体薄膜である。

【００２０】

本発明の第９の観点は、第８の観点に基づく強誘電体薄膜を有する薄膜コンデンサ、キャパシタ、ＩＰＤ（Integrated Passive Device）、ＤＲＡＭメモリ用コンデンサ、積層コンデンサ、トランジスタのゲート絶縁体、不揮発性メモリ、焦電型赤外線検出素子、圧電素子、電気光学素子、アクチュエータ、共振子、超音波モータ、又はＬＣノイズフィルタ素子の複合電子部品である。

【００２１】

本発明の第１０の観点は、第９の観点に基づく１００ＭＨｚ以上の周波数帯域に対応した、強誘電体薄膜を有する薄膜コンデンサ、キャパシタ、ＩＰＤ、ＤＲＡＭメモリ用コンデンサ、積層コンデンサ、トランジスタのゲート絶縁体、不揮発性メモリ、焦電型赤外線検出素子、圧電素子、電気光学素子、アクチュエータ、共振子、超音波モータ、又はＬＣノイズフィルタ素子の複合電子部品である。

【発明の効果】

【００２２】

本発明の強誘電体薄膜形成用組成物は、一般式： $Pb_x(Zr_zTi_{(1-z)})O_3$ （式中 $0.9 < x < 1.3$ 、 $0 < z < 0.9$ ）で示される複合金属酸化物Ａに、２－エチルヘキサン酸シリコン、２－エチル酪酸シリコン、シリコンテトラエトキシド、シリコンテトラ－ブトキシド及び及びテトラキス（アセチルアセトネート）シリコンからなる群より選ばれた１種のＳｉ化合物からなる複合金属酸化物Ｂが混合した混合複合金属酸化物の形態をとるように、前記液状組成物の外割で前記複合金属酸化物Ｂが３～５ｍｏｌ％の割合で有機溶媒中に溶解させている。この組成物を用いて強誘電体薄膜を形成することにより、従来の強誘電体薄膜よりも低いリーク電流密度、かつ、高い絶縁耐圧が得られる、薄膜キャパシタ用途に適した強誘電体薄膜を簡便な手法で得ることができる、という利点がある。従って、従来と同程度のリーク電流密度とする場合には、更なる薄膜化が可能となり、より高い比誘電率が得られる。また、使用する原材料を低減できるという効果も有する。

【図面の簡単な説明】

【００２３】

【図１】実施例３で得られた薄膜のＩ－Ｖ特性図である。

【図２】実施例８で得られた薄膜のＩ－Ｖ特性図である。

【図３】実施例１３で得られた薄膜のＩ－Ｖ特性図である。

【図４】実施例１８で得られた薄膜のＩ－Ｖ特性図である。

【図５】実施例２３で得られた薄膜のＩ－Ｖ特性図である。

【図６】比較例１で得られた薄膜のＩ－Ｖ特性図である。

【図７】比較例２で得られた薄膜のＩ－Ｖ特性図である。

【発明を実施するための形態】

【００２４】

次に本発明を実施するための形態を説明する。

【 0 0 2 5 】

本発明の強誘電体薄膜形成用組成物は、P Z Tの強誘電体薄膜を形成するための組成物である。この組成物を用いて形成される強誘電体薄膜は、一般式： $Pb_x(Zr_zTi_{1-z})O_3$ （式中 $0.9 < x < 1.3$ 、 $0 < z < 0.9$ ）で示される複合金属酸化物 A に、Siを含む複合金属酸化物 B が混合した混合複合金属酸化物の形態をとる。この組成物は、複合金属酸化物 A を構成するための原料と、複合金属酸化物 B を構成するための原料が上記一般式で示される金属原子比を与えるような割合となるように、有機溶媒中に溶解している有機金属化合物溶液からなる。

【 0 0 2 6 】

複合金属酸化物 A 用原料は、Pb、Zr、Ti 及び Si の各金属元素に、有機基がその酸素又は窒素原子を介して結合している化合物が好適である。例えば、金属アルコキシド、金属ジオール錯体、金属トリオール錯体、金属カルボン酸塩、金属 β -ジケトネート錯体、金属 β -ジケトエステル錯体、金属 β -イミノケト錯体、及び金属アミノ錯体からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上が例示される。特に好適な化合物は、金属アルコキシド、その部分加水分解物、有機酸塩である。このうち、Pb 化合物、Si 化合物としては、酢酸塩（酢酸鉛）、2-エチルヘキサン酸シリコン、2-エチル酪酸シリコン等の有機酸塩、鉛ジイソプロポキシド、シリコンテトラエトキシド、シリコンテトラ n-ブトキシドなどのアルコキシド、テトラキス（アセチルアセトネート）シリコンなどの金属 β -ジケトネート錯体が挙げられる。Ti 化合物としては、チタニウムテトラエトキシド、チタニウムテトライソプロポキシド、チタニウムテトラブトキシド、チタニウムジメトキシジイソプロポキシドなどのアルコキシドが挙げられる。Zr 化合物としては、上記 Ti 化合物と同様なアルコキシド類が好ましい。金属アルコキシドはそのまま使用しても良いが、分解を促進させるためにその部分加水分解物を使用しても良い。

【 0 0 2 7 】

本発明の強誘電体薄膜形成用組成物を調製するには、これらの原料を所望の強誘電体薄膜組成に相当する比率で適当な溶媒に溶解して、塗布に適した濃度に調製する。

【 0 0 2 8 】

B と A とのモル比 B/A は、 $0 < B/A < 0.1$ の範囲内となるように調整される。上記範囲内であれば、本発明の効果である低いリーク電流密度、かつ、高い絶縁耐圧を得ることができる。このうち、 $0.005 < B/A < 0.05$ が特に好ましい。

【 0 0 2 9 】

ここで用いる強誘電体薄膜形成用組成物の溶媒は、使用する原料に応じて適宜決定されるが、一般的には、カルボン酸、アルコール、エステル、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン）、エーテル類（例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル）、シクロアルカン類（例えば、シクロヘキサン、シクロヘキサノール）、芳香族系（例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン）、その他テトラヒドロフランなど、或いはこれらの 2 種以上の混合溶媒を用いることができる。このうち、特に好ましくは、プロピレングリコールである。

【 0 0 3 0 】

カルボン酸としては、具体的には、n-酪酸、 α -メチル酪酸、i-吉草酸、2-エチル酪酸、2,2-ジメチル酪酸、3,3-ジメチル酪酸、2,3-ジメチル酪酸、3-メチルペンタン酸、4-メチルペンタン酸、2-エチルペンタン酸、3-エチルペンタン酸、2,2-ジメチルペンタン酸、3,3-ジメチルペンタン酸、2,3-ジメチルペンタン酸、2-エチルヘキサン酸、3-エチルヘキサン酸を用いるのが好ましい。

【 0 0 3 1 】

また、エステルとしては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸 n-ブチル、酢酸 sec-ブチル、酢酸 tert-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸 n-アミル、酢酸 sec-アミル、酢酸 tert-アミル、酢酸イソアミルを用いるのが好ましく、アルコールとしては、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソ-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、2-メチル-2-ペンタノール、2

10

20

30

40

50

- メトキシエタノールを用いるのが好適である。

【0032】

なお、強誘電体薄膜形成用組成物の有機金属化合物溶液中の有機金属化合物の合計濃度は、金属酸化物換算量で0.1～20質量%程度とすることが好ましい。

【0033】

この有機金属化合物溶液中には、必要に応じて安定化剤として、β-ジケトン類（例えば、アセチルアセトン、ヘプタフルオロブタノイルピバロイルメタン、ジピバロイルメタン、トリフルオロアセチルアセトン、ベンゾイルアセトン等）、β-ケトン酸類（例えば、アセト酢酸、プロピオニル酢酸、ベンゾイル酢酸等）、β-ケトエステル類（例えば、上記ケトン酸のメチル、プロピル、ブチル等の低級アルキルエステル類）、オキシ酸類（例えば、乳酸、グリコール酸、α-オキシ酪酸、サリチル酸等）、上記オキシ酸の低級アルキルエステル類、オキシケトン類（例えば、ジアセトンアルコール、アセトイン等）、ジオール、トリオール、高級カルボン酸、アルカノールアミン類（例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノエタノールアミン）、多価アミン等を、（安定化剤分子数）／（金属原子数）で0.2～3程度添加しても良い。

10

【0034】

本発明では、上記調製された有機金属化合物溶液を濾過処理等によって、パーティクルを除去して、粒径0.5μm以上（特に0.3μm以上とりわけ0.2μm以上）のパーティクルの個数が溶液1mL当たり50個/mL以下とするのが好ましい。

【0035】

20

有機金属化合物溶液中の粒径0.5μm以上のパーティクルの個数が50個/mLを越えると、長期保存安定性が劣るものとなる。この有機金属化合物溶液中の粒径0.5μm以上のパーティクルの個数は少ない程好ましく、特に30個/mL以下であることが好ましい。

【0036】

上記パーティクル個数となるように、調製後の有機金属化合物溶液を処理する方法は特に限定されるものではないが、例えば、次のような方法が挙げられる。第1の方法としては、市販の0.2μm孔径のメンブランフィルターを使用し、シリンジで圧送する濾過法である。第2の方法としては、市販の0.05μm孔径のメンブランフィルターと加圧タンクを組み合わせた加圧濾過法である。第3の方法としては、上記第2の方法で使用したフ

30

【0037】

いずれの方法においても、溶液圧送圧力によって、フィルターによるパーティクル捕捉率が異なる。圧力が低いほど捕捉率が高くなることは一般的に知られており、特に、第1の方法、第2の方法について、粒径0.5μm以上のパーティクルの個数を50個以下とする条件を実現するためには、溶液を低圧で非常にゆっくりとフィルターに通すのが好ましい。

【0038】

本発明の強誘電体薄膜形成用組成物を用いることで、P Z Tの複合金属酸化物Aに、S iを含む複合金属酸化物Bが混合した混合複合金属酸化物の形態をとる強誘電体薄膜を簡便に形成することができる。

40

【0039】

本発明の強誘電体薄膜形成用組成物を用いて、強誘電体薄膜を形成するには、上記組成物をスピコート、ディップコート、LSMCD（Liquid Source Mist ed Chemical Deposition）法等の塗布法により耐熱性基板上に塗布し、乾燥（仮焼成）及び本焼成を行う。

【0040】

使用される耐熱性基板の具体例としては、基板表層部に、単結晶Si、多結晶Si, Pt, Pt（最上層）/Ti, Pt（最上層）/Ta, Ru, RuO₂, Ru（最上層）/RuO₂, RuO₂（最上層）/Ru, Ir, IrO₂, Ir（最上層）/IrO₂, Pt（

50

最上層) / Ir, Pt (最上層) / IrO₂, SrRuO₃又は(La_xSr_(1-x))CoO₃等のペロブスカイト型導電性酸化物等を用いた基板が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0041】

なお、1回の塗布では、所望の膜厚が得られない場合には、塗布、乾燥の工程を複数回繰返し行った後、本焼成を行う。ここで、所望の膜厚とは、本焼成後に得られる強誘電体薄膜の厚さをいい、高容量密度の薄膜キャパシタ用途の場合、本焼成後の強誘電体薄膜の膜厚が50～500nmの範囲である。

【0042】

また、仮焼成は、溶媒を除去するとともに有機金属化合物を熱分解又は加水分解して複合酸化物に転化させるために行うことから、空气中、酸化雰囲気中、又は含水蒸気雰囲気中で行う。空气中での加熱でも、加水分解に必要な水分は空气中の湿気により十分に確保される。この加熱は、溶媒の除去のための低温加熱と、有機金属化合物の分解のための高温加熱の2段階で実施しても良い。

【0043】

本焼成は、仮焼成で得られた薄膜を結晶化温度以上の温度で焼成して結晶化させるための工程であり、これにより強誘電体薄膜が得られる。この結晶化工程の焼成雰囲気はO₂、N₂、Ar、N₂O又はH₂等或いはこれらの混合ガス等が好適である。

【0044】

仮焼成は、150～550 で5～10分間程度行われ、本焼成は450～800 で1～60分間程度行われる。本焼成は、急速加熱処理(RTA処理)で行っても良い。RTA処理で本焼成する場合、その昇温速度は10～100 /秒が好ましい。

【0045】

このようにして形成された本発明の強誘電体薄膜は、従来の強誘電体薄膜よりも低いリーク電流密度、かつ、高い絶縁耐圧が得られるため、薄膜キャパシタ用途に好適である。従って、従来の強誘電体薄膜と同程度のリーク電流密度とする場合には、更なる薄膜化が可能となり、より高い容量密度が得られ、キャパシタとしての基本的特性に優れる。また、薄膜化することによって、原材料の使用を低減することができるという別の利点も有する。また、本発明の強誘電体薄膜は、IPDとしての基本的特性にも優れる。

【0046】

また、本発明の強誘電体薄膜は、薄膜コンデンサ、キャパシタ、IPD、DRAMメモリ用コンデンサ、積層コンデンサ、トランジスタのゲート絶縁体、不揮発性メモリ、焦電型赤外線検出素子、圧電素子、電気光学素子、アクチュエータ、共振子、超音波モータ、又はLCノイズフィルタ素子の複合電子部品における構成材料として使用することができる。このうち特に100MHz以上の周波数帯域に対応したものに使用することもできる。

【実施例】

【0047】

次に本発明の実施例と参考例を比較例とともに詳しく説明する。以下に示す実施例1～9、実施例21～35、実施例46～60、実施例71～75は、実施例ではなく参考例である。

【0048】

<実施例1～5>

まず、反応容器にジルコニウムテトラn-ブトキシドと安定化剤としてアセチルアセトンを添加し、窒素雰囲気下、150 の温度で還流した。これにチタンテトライソプロポキシドと安定化剤としてアセチルアセトンを添加し、窒素雰囲気下、150 の温度で還流した。次いで、これに酢酸鉛3水和物と溶媒としてプロピレングリコールを添加し、窒素雰囲気下、150 の温度で還流した。その後、150 で減圧蒸留して副生成物を除去し、更にプロピレングリコールを添加し、濃度調整することで酸化物換算で30質量%濃度の金属化合物を含有する液を得た。更に、希釈アルコールを添加することで酸化物換

10

20

30

40

50

算で各金属比が $Pb/Zr/Ti = 110/52/48$ の 10 質量%濃度の金属化合物を含有するゾルゲル液を得た。

【0049】

次に、ゾルゲル液を5等分し、これらのゾルゲル液に外割で0.5mol%の各種シリコン化合物(2-エチルヘキサン酸シリコン、2-エチル酪酸シリコン、シリコンテトラエトキシド、シリコンテトラn-ブトキシド、テトラキス(アセチルアセトネート)シリコン)をそれぞれ添加することにより、5種類の薄膜形成用溶液を得た。

【0050】

これら5種類の薄膜形成用溶液を用いて、下記方法によりCSD法による薄膜の形成を行った。即ち、各々の溶液をスピコート法により500rpmで3秒間、その後3000rpmで15秒間の条件でPt薄膜を表面にスパッタリング法にて形成した6インチシリコン基板($Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$ 基板)上に塗布した。続いて、ホットプレートを用い、350℃で5分間加熱して仮焼成を行った。この塗布、仮焼成の工程を6回繰返した後、100%酸素雰囲気中で700℃、1分間RTA(急速加熱処理装置)で焼成して膜厚270nmの強誘電体薄膜を形成した。

10

【0051】

<実施例6~10>

ゾルゲル液に外割で1.0mol%の各種シリコン化合物を添加して薄膜形成用溶液とした以外は、実施例1~5と同様にして基板上に強誘電体薄膜を形成した。

【0052】

<実施例11~15>

ゾルゲル液に外割で3.0mol%の各種シリコン化合物を添加して薄膜形成用溶液とした以外は、実施例1~5と同様にして基板上に強誘電体薄膜を形成した。

20

【0053】

<実施例16~20>

ゾルゲル液に外割で5.0mol%の各種シリコン化合物を添加して薄膜形成用溶液とした以外は、実施例1~5と同様にして基板上に強誘電体薄膜を形成した。

【0054】

<実施例21~25>

まず、反応容器にジルコニウムテトラn-ブトキシドと安定化剤としてアセチルアセトンを添加し、窒素雰囲気下、150℃の温度で還流した。これにチタンテトライソプロポキシドと安定化剤としてアセチルアセトンを添加し、窒素雰囲気下、150℃の温度で還流した。次いで、これに酢酸鉛3水和物及び酢酸ランタン1.5水和物と溶媒としてプロピレングリコールを添加し、窒素雰囲気下、150℃の温度で還流した。その後、150℃で減圧蒸留して副生成物を除去し、更にプロピレングリコールを添加し、濃度調整することで酸化物換算で30質量%濃度の金属化合物を含有する液を得た。更に、希釈アルコールを添加することで酸化物換算で各金属比が $Pb/La/Zr/Ti = 110/3/52/48$ の 10 質量%濃度の金属化合物を含有するゾルゲル液を得た。

30

【0055】

次に、ゾルゲル液を5等分し、これらのゾルゲル液に外割で0.5mol%の各種シリコン化合物(2-エチルヘキサン酸シリコン、2-エチル酪酸シリコン、シリコンテトラエトキシド、シリコンテトラn-ブトキシド、テトラキス(アセチルアセトネート)シリコン)をそれぞれ添加することにより、5種類の薄膜形成用溶液を得た。

40

【0056】

これら5種類の薄膜形成用溶液を用いて、下記方法によりCSD法による薄膜の形成を行った。即ち、各々の溶液をスピコート法により500rpmで3秒間、その後3000rpmで15秒間の条件でPt薄膜を表面にスパッタリング法にて形成した6インチシリコン基板($Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$ 基板)上に塗布した。続いて、ホットプレートを用い、350℃で5分間加熱して仮焼成を行った。この塗布、仮焼成の工程を6回繰返した後、100%酸素雰囲気中で700℃、1分間RTA(急速加熱処理装

50

置)で焼成して膜厚270nmの強誘電体薄膜を形成した。

【0057】

<比較例1>

ゾルゲル液にシリコン化合物を添加せず、薄膜形成用溶液とした以外は、実施例1~5と同様にして基板上に強誘電体薄膜を形成した。

【0058】

<比較例2>

ゾルゲル液にシリコン化合物を添加せず、薄膜形成用溶液とした以外は、実施例21~25と同様にして基板上に強誘電体薄膜を形成した。

【0059】

<実施例26~30>

先ず、反応容器にジルコニウムテトラn-ブトキシドと安定化剤としてジエタノールアミンを添加し、窒素雰囲気下、150の温度で還流した。これにチタンテトライソプロポキシドと安定化剤としてジエタノールアミンを添加し、窒素雰囲気下、150の温度で還流した。次いで、これに酢酸鉛3水和物と溶媒としてプロピレングリコールを添加し、窒素雰囲気下、150の温度で還流した。その後、150で減圧蒸留して副生成物を除去し、更にプロピレングリコールを添加し、濃度調整することで酸化物換算で30質量%濃度の金属化合物を含有する液を得た。更に、希釈アルコールを添加することで酸化物換算で各金属比がPb/Zr/Ti=110/52/48の10質量%濃度の金属化合物を含有するゾルゲル液を得た。

【0060】

次に、ゾルゲル液を5等分し、これらのゾルゲル液に外割で0.5mol%の各種シリコン化合物(2-エチルヘキサン酸シリコン、2-エチル酪酸シリコン、シリコンテトラエトキシド、シリコンテトラn-ブトキシド、テトラキス(アセチルアセトネート)シリコン)をそれぞれ添加することにより、5種類の薄膜形成用溶液を得た。

【0061】

これら5種類の薄膜形成用溶液を用いて、下記方法によりCSD法による薄膜の形成を行った。即ち、各々の溶液をスピンコート法により500rpmで3秒間、その後3000rpmで15秒間の条件でPt薄膜を表面にスパッタリング法にて形成した6インチシリコン基板(Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100)基板)上に塗布した。続いて、ホットプレートを用い、350で5分間加熱して仮焼成を行った。この塗布、仮焼成の工程を6回繰返した後、100%酸素雰囲気中で700、1分間RTA(急速加熱処理装置)で焼成して膜厚270nmの強誘電体薄膜を形成した。

【0062】

<実施例31~35>

ゾルゲル液に外割で1.0mol%の各種シリコン化合物を添加して薄膜形成用溶液とした以外は、実施例26~30と同様にして基板上に強誘電体薄膜を形成した。

【0063】

<実施例36~40>

ゾルゲル液に外割で3.0mol%の各種シリコン化合物を添加して薄膜形成用溶液とした以外は、実施例26~30と同様にして基板上に強誘電体薄膜を形成した。

【0064】

<実施例41~45>

ゾルゲル液に外割で5.0mol%の各種シリコン化合物を添加して薄膜形成用溶液とした以外は、実施例26~30と同様にして基板上に強誘電体薄膜を形成した。

【0065】

<実施例46~50>

先ず、反応容器にジルコニウムテトラn-ブトキシドと安定化剤としてジエタノールアミンを添加し、窒素雰囲気下、150の温度で還流した。これにチタンテトライソプロポキシドと安定化剤としてジエタノールアミンを添加し、窒素雰囲気下、150の温度

10

20

30

40

50

で還流した。次いで、これに酢酸鉛 3 水和物及び酢酸ランタン 1 . 5 水和物と溶媒としてプロピレングリコールを添加し、窒素雰囲気下、1 5 0 の温度で還流した。その後、1 5 0 で減圧蒸留して副生成物を除去し、更にプロピレングリコールを添加し、濃度調整することで酸化物換算で 3 0 質量%濃度の金属化合物を含有する液を得た。更に、希釈アルコールを添加することで酸化物換算で各金属比が $Pb/La/Zr/Ti = 110/3/52/48$ の 1 0 質量%濃度の金属化合物を含有するゾルゲル液を得た。

【0066】

次に、ゾルゲル液を 5 等分し、これらのゾルゲル液に外割で 0 . 5 m o l % の各種シリコン化合物 (2 - エチルヘキサン酸シリコン、2 - エチル酪酸シリコン、シリコンテトラエトキシド、シリコンテトラ n - ブトキシド、テトラキス (アセチルアセトネート) シリコン) をそれぞれ添加することにより、5 種類の薄膜形成用溶液を得た。

10

【0067】

これら 5 種類の薄膜形成用溶液を用いて、下記方法により C S D 法による薄膜の形成を行った。即ち、各々の溶液をスピンコート法により 5 0 0 r p m で 3 秒間、その後 3 0 0 0 r p m で 1 5 秒間の条件で P t 薄膜を表面にスパッタリング法にて形成した 6 インチシリコン基板 (P t / T i O ₂ / S i O ₂ / S i (1 0 0) 基板) 上に塗布した。続いて、ホットプレートを用い、3 5 0 で 5 分間加熱して仮焼成を行った。この塗布、仮焼成の工程を 6 回繰返した後、1 0 0 % 酸素雰囲気中で 7 0 0 、1 分間 R T A (急速加熱処理装置) で焼成して膜厚 2 7 0 n m の強誘電体薄膜を形成した。

【0068】

20

< 比較例 3 >

ゾルゲル液にシリコン化合物を添加せず、薄膜形成用溶液とした以外は、実施例 2 6 ~ 3 0 と同様にして基板上に強誘電体薄膜を形成した。

【0069】

< 比較例 4 >

ゾルゲル液にシリコン化合物を添加せず、薄膜形成用溶液とした以外は、実施例 4 6 ~ 5 0 と同様にして基板上に強誘電体薄膜を形成した。

【0070】

< 実施例 5 1 ~ 5 5 >

先ず、反応容器にジルコニウムテトラ n - ブトキシドと安定化剤としてアセチルアセトンを添加し、窒素雰囲気下、1 5 0 の温度で還流した。これにチタンテトライソプロポキシドと安定化剤としてアセチルアセトンを添加し、窒素雰囲気下、1 5 0 の温度で還流した。次いで、これに酢酸鉛 3 水和物と溶媒としてプロピレングリコールを添加し、窒素雰囲気下、1 5 0 の温度で還流した。その後、1 5 0 で減圧蒸留して副生成物を除去し、更にプロピレングリコールを添加し、濃度調整することで酸化物換算で 3 0 質量%濃度の金属化合物を含有する液を得た。更に、希釈アルコールを添加することで酸化物換算で各金属比が $Pb/Zr/Ti = 110/52/48$ の 1 0 質量%濃度の金属化合物を含有するゾルゲル液を得た。

30

【0071】

次に、ゾルゲル液を 5 等分し、これらのゾルゲル液に外割で 0 . 5 m o l % の各種シリコン化合物 (2 - エチルヘキサン酸シリコン、2 - エチル酪酸シリコン、シリコンテトラエトキシド、シリコンテトラ n - ブトキシド、テトラキス (アセチルアセトネート) シリコン) をそれぞれ添加することにより、5 種類の薄膜形成用溶液を得た。

40

【0072】

これら 5 種類の薄膜形成用溶液を用いて、下記方法により C S D 法による薄膜の形成を行った。即ち、各々の溶液をスピンコート法により 5 0 0 r p m で 3 秒間、その後 3 0 0 0 r p m で 1 5 秒間の条件で P t 薄膜を表面にスパッタリング法にて形成した 6 インチシリコン基板 (P t / T i O ₂ / S i O ₂ / S i (1 0 0) 基板) 上に塗布した。続いて、ホットプレートを用い、3 5 0 で 5 分間加熱して仮焼成を行った。この塗布、仮焼成の工程を 6 回繰返した後、乾燥空気雰囲気中で 7 0 0 、1 分間 R T A (急速加熱処理装置)

50

で焼成して膜厚 270 nm の強誘電体薄膜を形成した。

【0073】

<実施例 56 ~ 60>

ゾルゲル液に外割で 1.0 mol % の各種シリコン化合物を添加して薄膜形成用溶液とした以外は、実施例 51 ~ 55 と同様にして基板上に強誘電体薄膜を形成した。

【0074】

<実施例 61 ~ 65>

ゾルゲル液に外割で 3.0 mol % の各種シリコン化合物を添加して薄膜形成用溶液とした以外は、実施例 51 ~ 55 と同様にして基板上に強誘電体薄膜を形成した。

【0075】

<実施例 66 ~ 70>

ゾルゲル液に外割で 5.0 mol % の各種シリコン化合物を添加して薄膜形成用溶液とした以外は、実施例 51 ~ 55 と同様にして基板上に強誘電体薄膜を形成した。

【0076】

<実施例 71 ~ 75>

まず、反応容器にジルコニウムテトラ n - ブトキシドと安定化剤としてアセチルアセトン添加し、窒素雰囲気下、150 °C の温度で還流した。これにチタンテトライソプロポキシドと安定化剤としてアセチルアセトンを添加し、窒素雰囲気下、150 °C の温度で還流した。次いで、これに酢酸鉛 3 水和物及び酢酸ランタン 1.5 水和物と溶媒としてプロピレングリコールを添加し、窒素雰囲気下、150 °C の温度で還流した。その後、150 °C で減圧蒸留して副生成物を除去し、更にプロピレングリコールを添加し、濃度調整することで酸化物換算で 30 質量 % 濃度の金属化合物を含有する液を得た。更に、希釈アルコールを添加することで酸化物換算で各金属比が $Pb/La/Zr/Ti = 110/3/52/48$ の 10 質量 % 濃度の金属化合物を含有するゾルゲル液を得た。

【0077】

次に、ゾルゲル液を 5 等分し、これらのゾルゲル液に外割で 0.5 mol % の各種シリコン化合物 (2 - エチルヘキサン酸シリコン、2 - エチル酪酸シリコン、シリコンテトラエトキシド、シリコンテトラ n - ブトキシド、テトラキス (アセチルアセトネート) シリコン) をそれぞれ添加することにより、5 種類の薄膜形成用溶液を得た。

【0078】

これら 5 種類の薄膜形成用溶液を用いて、下記方法により CSD 法による薄膜の形成を行った。即ち、各々の溶液をスピンコート法により 500 rpm で 3 秒間、その後 3000 rpm で 15 秒間の条件で Pt 薄膜を表面にスパッタリング法にて形成した 6 インチシリコン基板 ($Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$ 基板) 上に塗布した。続いて、ホットプレートを用い、350 °C で 5 分間加熱して仮焼成を行った。この塗布、仮焼成の工程を 6 回繰返した後、乾燥空気雰囲気中で 700 °C、1 分間 RTA (急速加熱処理装置) で焼成して膜厚 270 nm の強誘電体薄膜を形成した。

【0079】

<比較例 5>

ゾルゲル液にシリコン化合物を添加せず、薄膜形成用溶液とした以外は、実施例 51 ~ 55 と同様にして基板上に強誘電体薄膜を形成した。

【0080】

<比較例 6>

ゾルゲル液にシリコン化合物を添加せず、薄膜形成用溶液とした以外は、実施例 71 ~ 75 と同様にして基板上に強誘電体薄膜を形成した。

【0081】

<比較評価>

実施例 1 ~ 75 及び比較例 1 ~ 6 で得られた強誘電体薄膜を形成した基板について、メタルマスクを用い、表面に約 250 μm^2 の Pt 上部電極をスパッタリング法にて作製し、強誘電体薄膜直下の Pt 下部電極間にて直流電圧を印加し、I - V 特性 (リーク電流密

10

20

30

40

50

度の電圧依存性及び絶縁耐圧)を評価した。その結果を次の表1～表3にそれぞれ示す。また、実施例3, 8, 13, 18, 23及び比較例1, 2のI-V特性図を図1～図7にそれぞれ示す。なお、I-V特性の測定には、Keithley社製236SMUを用い、Bias step 0.5V、Delay time 0.1sec、Temperature 23、Hygrometry 50±10%の条件で測定した。また、「絶縁耐圧」の定義はリーク電流密度が1A/cm²を越える1つ前のBias stepでの電圧とする。なお、表1～表3中の『>99.5』は測定装置の電圧測定限界を示す。

【0082】

【表1】

	添加元素種、 添加量(mol%)	添加Si化合物 形態	添加 安定化剤	焼成 雰囲気	リーク電流密度 (A/cm ²)			絶縁 耐圧 (V)
					at 5V	at 20V	at 50V	
実施例1	PZT + Si 0.5%	2-エチルヘキサン酸塩	アセチルアセトン	酸素	6.12 × 10 ⁻⁷	3.10 × 10 ⁻⁶	2.01 × 10 ⁻⁵	77.0
実施例2	PZT + Si 0.5%	2-エチル酪酸塩	アセチルアセトン	酸素	5.84 × 10 ⁻⁷	2.86 × 10 ⁻⁶	1.86 × 10 ⁻⁵	80.0
実施例3	PZT + Si 0.5%	エトキシド	アセチルアセトン	酸素	5.77 × 10 ⁻⁷	2.99 × 10 ⁻⁶	1.97 × 10 ⁻⁵	78.0
実施例4	PZT + Si 0.5%	n-ブトキシド	アセチルアセトン	酸素	5.97 × 10 ⁻⁷	2.94 × 10 ⁻⁶	2.05 × 10 ⁻⁵	79.5
実施例5	PZT + Si 0.5%	アセチルアセトネート	アセチルアセトン	酸素	6.01 × 10 ⁻⁷	2.79 × 10 ⁻⁶	1.96 × 10 ⁻⁵	78.0
実施例6	PZT + Si 1%	2-エチルヘキサン酸塩	アセチルアセトン	酸素	3.53 × 10 ⁻⁷	6.25 × 10 ⁻⁷	3.32 × 10 ⁻⁶	88.0
実施例7	PZT + Si 1%	2-エチル酪酸塩	アセチルアセトン	酸素	4.01 × 10 ⁻⁷	6.63 × 10 ⁻⁷	3.36 × 10 ⁻⁶	89.0
実施例8	PZT + Si 1%	エトキシド	アセチルアセトン	酸素	3.74 × 10 ⁻⁷	6.50 × 10 ⁻⁷	3.43 × 10 ⁻⁶	87.5
実施例9	PZT + Si 1%	n-ブトキシド	アセチルアセトン	酸素	3.82 × 10 ⁻⁷	6.33 × 10 ⁻⁷	3.46 × 10 ⁻⁶	86.5
実施例10	PZT + Si 1%	アセチルアセトネート	アセチルアセトン	酸素	3.69 × 10 ⁻⁷	6.84 × 10 ⁻⁷	3.51 × 10 ⁻⁶	86.5
実施例11	PZT + Si 3%	2-エチルヘキサン酸塩	アセチルアセトン	酸素	2.33 × 10 ⁻⁷	4.31 × 10 ⁻⁷	1.35 × 10 ⁻⁶	94.0
実施例12	PZT + Si 3%	2-エチル酪酸塩	アセチルアセトン	酸素	2.62 × 10 ⁻⁷	4.03 × 10 ⁻⁷	1.40 × 10 ⁻⁶	97.5
実施例13	PZT + Si 3%	エトキシド	アセチルアセトン	酸素	2.49 × 10 ⁻⁷	4.16 × 10 ⁻⁷	1.31 × 10 ⁻⁶	95.0
実施例14	PZT + Si 3%	n-ブトキシド	アセチルアセトン	酸素	2.47 × 10 ⁻⁷	4.18 × 10 ⁻⁷	1.50 × 10 ⁻⁶	95.5
実施例15	PZT + Si 3%	アセチルアセトネート	アセチルアセトン	酸素	2.41 × 10 ⁻⁷	4.08 × 10 ⁻⁷	1.46 × 10 ⁻⁶	95.0
実施例16	PZT + Si 5%	2-エチルヘキサン酸塩	アセチルアセトン	酸素	2.46 × 10 ⁻⁷	2.84 × 10 ⁻⁷	7.32 × 10 ⁻⁷	>99.5
実施例17	PZT + Si 5%	2-エチル酪酸塩	アセチルアセトン	酸素	2.61 × 10 ⁻⁷	2.74 × 10 ⁻⁷	7.15 × 10 ⁻⁷	>99.5
実施例18	PZT + Si 5%	エトキシド	アセチルアセトン	酸素	2.52 × 10 ⁻⁷	2.79 × 10 ⁻⁷	7.22 × 10 ⁻⁷	>99.5
実施例19	PZT + Si 5%	n-ブトキシド	アセチルアセトン	酸素	2.42 × 10 ⁻⁷	2.75 × 10 ⁻⁷	7.32 × 10 ⁻⁷	>99.5
実施例20	PZT + Si 5%	アセチルアセトネート	アセチルアセトン	酸素	2.51 × 10 ⁻⁷	2.86 × 10 ⁻⁷	7.31 × 10 ⁻⁷	>99.5
実施例21	PLZT + Si 0.5%	2-エチルヘキサン酸塩	アセチルアセトン	酸素	7.21 × 10 ⁻⁸	2.05 × 10 ⁻⁷	1.25 × 10 ⁻⁶	84.0
実施例22	PLZT + Si 0.5%	2-エチル酪酸塩	アセチルアセトン	酸素	7.47 × 10 ⁻⁸	2.28 × 10 ⁻⁷	1.30 × 10 ⁻⁶	85.5
実施例23	PLZT + Si 0.5%	エトキシド	アセチルアセトン	酸素	7.34 × 10 ⁻⁸	2.15 × 10 ⁻⁷	1.20 × 10 ⁻⁶	83.5
実施例24	PLZT + Si 0.5%	n-ブトキシド	アセチルアセトン	酸素	7.38 × 10 ⁻⁸	2.20 × 10 ⁻⁷	1.25 × 10 ⁻⁶	84.0
実施例25	PLZT + Si 0.5%	アセチルアセトネート	アセチルアセトン	酸素	7.29 × 10 ⁻⁸	2.19 × 10 ⁻⁷	1.14 × 10 ⁻⁶	84.0
比較例1	Non dope PZT(110/52/48)	—	アセチルアセトン	酸素	8.08 × 10 ⁻⁷	1.00 × 10 ⁻⁵	2.06 × 10 ⁻⁴	70.0
比較例2	Non dope PLZT(110/3/52/48)	—	アセチルアセトン	酸素	9.57 × 10 ⁻⁸	4.73 × 10 ⁻⁷	6.43 × 10 ⁻⁶	73.5

10

20

30

40

50

【 0 0 8 3 】

【 表 2 】

	添加元素種、 添加量 (mol%)	添加Si化合物形態	添加安定化剤	焼成雰囲気	リーク電流密度 (A/cm ²)			絶縁耐圧 (V)
					at 5V	at 20V	at 50V	
実施例26	PZT + Si 0.5%	2-エチルヘキサン酸塩	ジエタノールアミン	酸素	6.03×10^{-7}	2.99×10^{-6}	1.98×10^{-5}	78.5
実施例27	PZT + Si 0.5%	2-エチル酪酸塩	ジエタノールアミン	酸素	5.73×10^{-7}	2.95×10^{-6}	1.95×10^{-5}	79.5
実施例28	PZT + Si 0.5%	イソキッド	ジエタノールアミン	酸素	5.93×10^{-7}	3.05×10^{-6}	2.00×10^{-5}	79.5
実施例29	PZT + Si 0.5%	n-ブトキッド	ジエタノールアミン	酸素	5.72×10^{-7}	2.85×10^{-6}	1.90×10^{-5}	80.0
実施例30	PZT + Si 0.5%	7セチルアセトネート	ジエタノールアミン	酸素	5.83×10^{-7}	2.88×10^{-6}	2.03×10^{-5}	80.0
実施例31	PZT + Si 1%	2-エチルヘキサン酸塩	ジエタノールアミン	酸素	3.93×10^{-7}	6.60×10^{-7}	3.61×10^{-6}	88.0
実施例32	PZT + Si 1%	2-エチル酪酸塩	ジエタノールアミン	酸素	3.62×10^{-7}	6.71×10^{-7}	3.41×10^{-6}	87.5
実施例33	PZT + Si 1%	イソキッド	ジエタノールアミン	酸素	3.71×10^{-7}	6.55×10^{-7}	3.48×10^{-6}	87.0
実施例34	PZT + Si 1%	n-ブトキッド	ジエタノールアミン	酸素	3.91×10^{-7}	6.61×10^{-7}	3.50×10^{-6}	88.0
実施例35	PZT + Si 1%	7セチルアセトネート	ジエタノールアミン	酸素	3.83×10^{-7}	6.39×10^{-7}	3.35×10^{-6}	88.5
実施例36	PZT + Si 3%	2-エチルヘキサン酸塩	ジエタノールアミン	酸素	2.41×10^{-7}	4.25×10^{-7}	1.31×10^{-6}	96.5
実施例37	PZT + Si 3%	2-エチル酪酸塩	ジエタノールアミン	酸素	2.63×10^{-7}	4.35×10^{-7}	1.28×10^{-6}	96.0
実施例38	PZT + Si 3%	イソキッド	ジエタノールアミン	酸素	2.48×10^{-7}	4.12×10^{-7}	1.35×10^{-6}	96.0
実施例39	PZT + Si 3%	n-ブトキッド	ジエタノールアミン	酸素	2.61×10^{-7}	4.23×10^{-7}	1.41×10^{-6}	95.5
実施例40	PZT + Si 3%	7セチルアセトネート	ジエタノールアミン	酸素	2.35×10^{-7}	4.08×10^{-7}	1.25×10^{-6}	97.0
実施例41	PZT + Si 5%	2-エチルヘキサン酸塩	ジエタノールアミン	酸素	2.41×10^{-7}	2.65×10^{-7}	7.31×10^{-7}	>99.5
実施例42	PZT + Si 5%	2-エチル酪酸塩	ジエタノールアミン	酸素	2.48×10^{-7}	2.75×10^{-7}	7.22×10^{-7}	>99.5
実施例43	PZT + Si 5%	イソキッド	ジエタノールアミン	酸素	2.37×10^{-7}	2.77×10^{-7}	7.20×10^{-7}	>99.5
実施例44	PZT + Si 5%	n-ブトキッド	ジエタノールアミン	酸素	2.25×10^{-7}	2.69×10^{-7}	7.40×10^{-7}	>99.5
実施例45	PZT + Si 5%	7セチルアセトネート	ジエタノールアミン	酸素	2.31×10^{-7}	2.81×10^{-7}	7.25×10^{-7}	>99.5
実施例46	PLZT + Si 0.5%	2-エチルヘキサン酸塩	ジエタノールアミン	酸素	7.38×10^{-8}	2.10×10^{-7}	1.21×10^{-6}	84.5
実施例47	PLZT + Si 0.5%	2-エチル酪酸塩	ジエタノールアミン	酸素	7.21×10^{-8}	2.31×10^{-7}	1.13×10^{-6}	85.0
実施例48	PLZT + Si 0.5%	イソキッド	ジエタノールアミン	酸素	7.35×10^{-8}	2.25×10^{-7}	1.18×10^{-6}	85.0
実施例49	PLZT + Si 0.5%	n-ブトキッド	ジエタノールアミン	酸素	7.50×10^{-8}	2.23×10^{-7}	1.25×10^{-6}	84.5
実施例50	PLZT + Si 0.5%	7セチルアセトネート	ジエタノールアミン	酸素	7.43×10^{-8}	2.18×10^{-7}	1.23×10^{-6}	84.0
比較例 3	Non dope PZT(110/52/48)	—	ジエタノールアミン	酸素	8.21×10^{-7}	1.03×10^{-5}	2.12×10^{-4}	70.5
比較例 4	Non dope PLZT(110/3/52/48)	—	ジエタノールアミン	酸素	1.02×10^{-7}	4.63×10^{-7}	6.51×10^{-6}	72.0

【 0 0 8 4 】

10

20

30

40

【表 3】

	添加元素種、 添加量 (mol%)	添加Si化合物形態	添加安定化剤	焼成雰囲気	リーク電流密度 (A/cm ²)			絶縁耐圧 (V)
					at 5V	at 20V	at 50V	
実施例51	PZT + Si 0.5%	2-エチルヘキサン酸塩	アセチルアセトン	乾燥空気	5.92×10^{-7}	2.91×10^{-6}	1.91×10^{-5}	78.0
実施例52	PZT + Si 0.5%	2-エチル酪酸塩	アセチルアセトン	乾燥空気	5.80×10^{-7}	2.88×10^{-6}	1.95×10^{-5}	80.0
実施例53	PZT + Si 0.5%	イソキンド	アセチルアセトン	乾燥空気	5.83×10^{-7}	3.01×10^{-6}	1.83×10^{-5}	78.5
実施例54	PZT + Si 0.5%	n-ブチキンド	アセチルアセトン	乾燥空気	5.85×10^{-7}	2.85×10^{-6}	1.79×10^{-5}	78.0
実施例55	PZT + Si 0.5%	アセチルアセトネート	アセチルアセトン	乾燥空気	6.00×10^{-7}	2.81×10^{-6}	1.97×10^{-5}	79.0
実施例56	PZT + Si 1%	2-エチルヘキサン酸塩	アセチルアセトン	乾燥空気	3.69×10^{-7}	6.53×10^{-7}	3.28×10^{-6}	89.0
実施例57	PZT + Si 1%	2-エチル酪酸塩	アセチルアセトン	乾燥空気	3.83×10^{-7}	6.35×10^{-7}	3.31×10^{-6}	87.5
実施例58	PZT + Si 1%	イソキンド	アセチルアセトン	乾燥空気	3.85×10^{-7}	6.41×10^{-7}	3.41×10^{-6}	88.0
実施例59	PZT + Si 1%	n-ブチキンド	アセチルアセトン	乾燥空気	3.61×10^{-7}	6.31×10^{-7}	3.35×10^{-6}	88.0
実施例60	PZT + Si 1%	アセチルアセトネート	アセチルアセトン	乾燥空気	3.75×10^{-7}	6.61×10^{-7}	3.25×10^{-6}	89.0
実施例61	PZT + Si 3%	2-エチルヘキサン酸塩	アセチルアセトン	乾燥空気	2.48×10^{-7}	4.25×10^{-7}	1.51×10^{-6}	96.0
実施例62	PZT + Si 3%	2-エチル酪酸塩	アセチルアセトン	乾燥空気	2.51×10^{-7}	4.11×10^{-7}	1.38×10^{-6}	97.0
実施例63	PZT + Si 3%	イソキンド	アセチルアセトン	乾燥空気	2.40×10^{-7}	4.08×10^{-7}	1.48×10^{-6}	95.5
実施例64	PZT + Si 3%	n-ブチキンド	アセチルアセトン	乾燥空気	2.31×10^{-7}	4.15×10^{-7}	1.43×10^{-6}	96.0
実施例65	PZT + Si 3%	アセチルアセトネート	アセチルアセトン	乾燥空気	2.43×10^{-7}	4.28×10^{-7}	1.33×10^{-6}	97.0
実施例66	PZT + Si 5%	2-エチルヘキサン酸塩	アセチルアセトン	乾燥空気	2.51×10^{-7}	2.86×10^{-7}	7.35×10^{-7}	>99.5
実施例67	PZT + Si 5%	2-エチル酪酸塩	アセチルアセトン	乾燥空気	2.53×10^{-7}	2.73×10^{-7}	7.26×10^{-7}	>99.5
実施例68	PZT + Si 5%	イソキンド	アセチルアセトン	乾燥空気	2.45×10^{-7}	2.69×10^{-7}	7.21×10^{-7}	>99.5
実施例69	PZT + Si 5%	n-ブチキンド	アセチルアセトン	乾燥空気	2.50×10^{-7}	2.80×10^{-7}	7.32×10^{-7}	>99.5
実施例70	PZT + Si 5%	アセチルアセトネート	アセチルアセトン	乾燥空気	2.61×10^{-7}	2.83×10^{-7}	7.13×10^{-7}	>99.5
実施例71	PLZT + Si 0.5%	2-エチルヘキサン酸塩	アセチルアセトン	乾燥空気	7.25×10^{-8}	2.13×10^{-7}	1.21×10^{-6}	85.0
実施例72	PLZT + Si 0.5%	2-エチル酪酸塩	アセチルアセトン	乾燥空気	7.31×10^{-8}	2.28×10^{-7}	1.26×10^{-6}	84.0
実施例73	PLZT + Si 0.5%	イソキンド	アセチルアセトン	乾燥空気	7.38×10^{-8}	2.05×10^{-7}	1.31×10^{-6}	85.0
実施例74	PLZT + Si 0.5%	n-ブチキンド	アセチルアセトン	乾燥空気	7.35×10^{-8}	2.30×10^{-7}	1.28×10^{-6}	84.5
実施例75	PLZT + Si 0.5%	アセチルアセトネート	アセチルアセトン	乾燥空気	7.40×10^{-8}	2.21×10^{-7}	1.09×10^{-6}	84.0
比較例 5	Non dope PZT(110/52/48)	—	アセチルアセトン	乾燥空気	8.52×10^{-7}	9.85×10^{-4}	2.16×10^{-4}	72.0
比較例 6	Non dope PLZT(110/3/52/48)	—	アセチルアセトン	乾燥空気	9.82×10^{-8}	4.82×10^{-7}	6.55×10^{-6}	71.5

表 1 ~ 表 3 及び図 1 ~ 図 7 から明らかなように、Si を含まない比較例 1 , 3 , 5 の P Z T 強誘電体薄膜に比べて、Si を添加した実施例 1 ~ 2 0 , 2 6 ~ 4 5 , 5 1 ~ 7 0 の P Z T 強誘電体薄膜では、リーク電流密度の低減と同時に絶縁耐圧の向上が確認された。

【 0 0 8 5 】

また、La を含む比較例 2 , 4 , 6 の P L Z T 強誘電体薄膜と、Si を La と同時に含む実施例 2 1 ~ 2 5 , 4 6 ~ 5 0 , 7 1 ~ 7 5 の P L Z T 強誘電体薄膜の比較でも、同様の傾向を示した。

【 0 0 8 6 】

これらの結果から、実施例 1 ~ 7 5 の強誘電体薄膜は、リーク電流密度と絶縁耐圧に優れた効果を有していることが判った。また、実施例 1 ~ 7 5 の強誘電体薄膜を、比較例 1

10

20

30

40

50

～ 6 の強誘電体薄膜と同程度のリーク電流密度の水準とする場合には、更なる薄膜化が可能となり、薄膜化することで、より高い比誘電率が得られるという利点を有する。また、使用する原材料を低減できるという利点も有する。

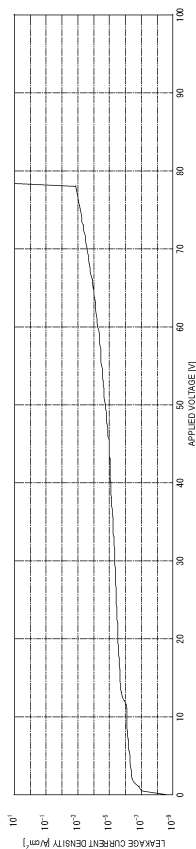
【産業上の利用可能性】

【 0 0 8 7 】

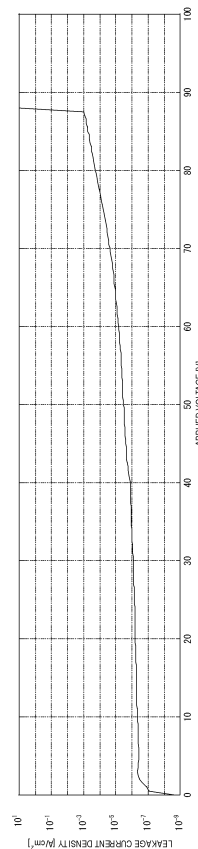
本発明の強誘電体薄膜形成用組成物、強誘電体薄膜の形成方法並びに該方法により形成された強誘電体薄膜は、キャパシタとしての基本的特性に優れ、高密度、高絶縁破壊耐圧のキャパシタに利用可能である。その他、IPDとしての基本的特性にも優れ、IPD、DRAMメモリ用コンデンサ、積層コンデンサ、トランジスタのゲート絶縁体、不揮発性メモリ、焦電型赤外線検出素子、圧電素子、電気光学素子、アクチュエータ、共振子、超音波モータ、又はLCノイズフィルタ素子等の複合電子部品に利用が可能である。

10

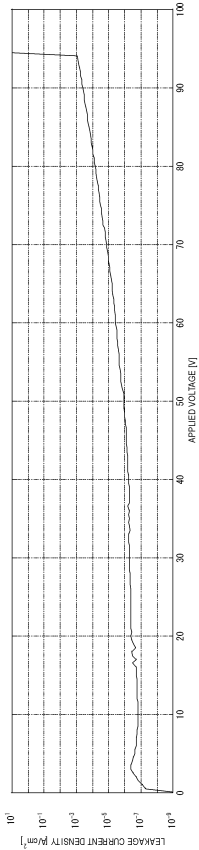
【図 1】



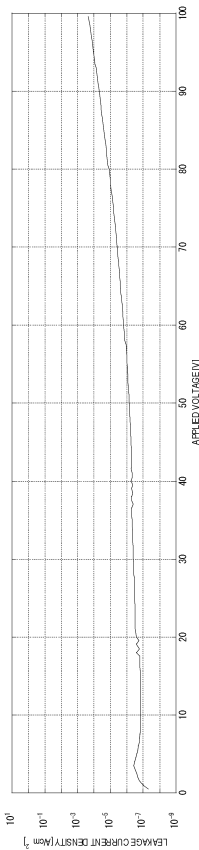
【図 2】



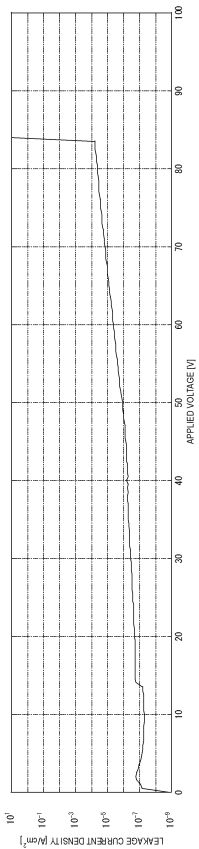
【図 3】



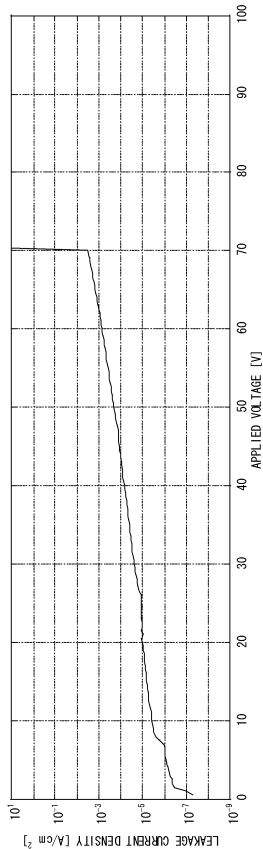
【図 4】



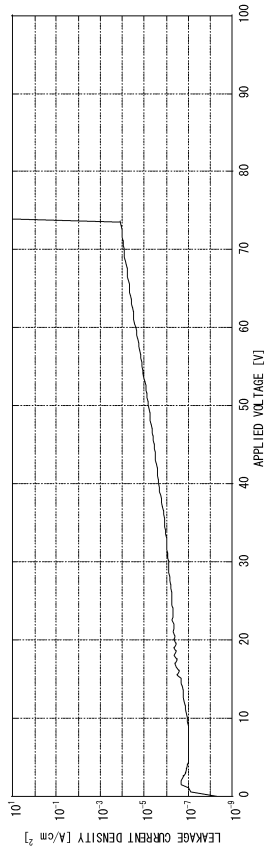
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
H 0 1 L	41/18	(2006.01)	H 0 1 L	27/04	C
H 0 1 L	41/23	(2013.01)	H 0 1 L	21/316	B
H 0 1 L	21/822	(2006.01)	H 0 1 L	21/316	P
H 0 1 L	27/04	(2006.01)	H 0 1 G	4/12	3 9 7
H 0 1 L	21/316	(2006.01)	H 0 1 G	4/06	1 0 2
H 0 1 G	4/12	(2006.01)	H 0 1 B	3/12	3 0 1
H 0 1 G	4/33	(2006.01)	H 0 1 B	3/12	3 3 6
H 0 1 B	3/12	(2006.01)	H 0 1 B	3/00	F
H 0 1 B	3/00	(2006.01)	H 0 1 B	3/12	3 0 2

(72)発明者 曾山 信幸
 兵庫県三田市テクノパーク１２－６ 三菱マテリアル株式会社 三田工場内

審査官 植前 充司

(56)参考文献 特開平０５－０８５７０４（ＪＰ，Ａ）
 特開２００３－００２６４７（ＪＰ，Ａ）
 特開２００５－１０１４９１（ＪＰ，Ａ）
 国際公開第９９／２５０１４（ＷＯ，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

C 0 1 G 2 5 / 0 0
 C 0 1 G 2 3 / 0 0
 H 0 1 B 3 / 0 0
 H 0 1 B 3 / 1 2
 H 0 1 G 4 / 1 2
 H 0 1 G 4 / 3 3
 H 0 1 L 2 1 / 3 1 6
 H 0 1 L 2 1 / 8 2 2
 H 0 1 L 2 1 / 8 2 4 2
 H 0 1 L 2 1 / 8 2 4 6
 H 0 1 L 2 7 / 0 4
 H 0 1 L 2 7 / 1 0 5
 H 0 1 L 2 7 / 1 0 8
 H 0 1 L 4 1 / 1 8
 H 0 1 L 4 1 / 2 3
 C 2 3 C 2 4 / 0 0