

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 12 月 27 日 (27.12.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/102709 A1

(51) 国際特許分類⁷: C01B 13/14, C01G 1/00, H01B 17/60,
19/00, H01L 27/10, B32B 18/00, 9/00

特願2002-86139 2002 年 3 月 26 日 (26.03.2002) JP

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/05903

(71) 出願人: セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION) [JP/JP]; 〒163-0811 東京都 新宿区 西新宿 2 丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2002 年 6 月 13 日 (13.06.2002)

(72) 発明者: 名取 栄治 (NATORI, Eiji); 〒392-8502 長野県 諏訪市 大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP). 木島 健 (KIJIMA, Takeshi); 〒392-8502 長野県 諏訪市 大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP). 古山 晃一 (FURUYAMA, Koichi); 〒355-0036 埼玉県 東松山市 下野本 1414 番地 株式会社豊島製作所内 Saitama (JP). 田崎 雄三 (TASAKI, Yuzo); 〒355-0036 埼玉県 東松山市 下野本 1414 番地 株式会社豊島製作所内 Saitama (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

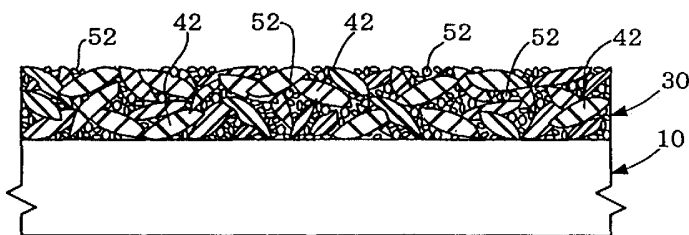
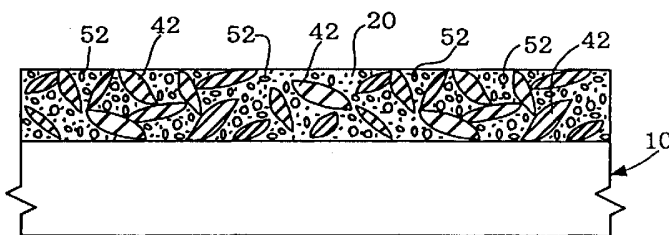
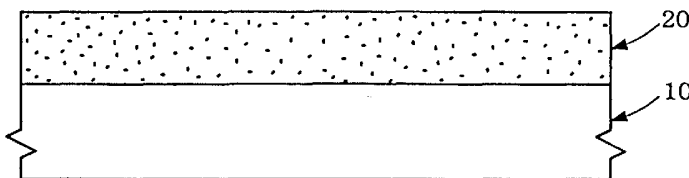
(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-178840 2001 年 6 月 13 日 (13.06.2001) JP
特願2001-193048 2001 年 6 月 26 日 (26.06.2001) JP

[続葉有]

(54) Title: CERAMICS FILM AND PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND FERROELECTRIC CAPACITOR, SEMI-CONDUCTOR DEVICE, OTHER ELEMENTS

(54) 発明の名称: セラミックス膜およびその製造方法、ならびに強誘電体キャパシタ、半導体装置、その他の素子



(57) Abstract: A method of producing a ceramics film comprising the step of forming a ceramics film by crystallizing a ceramics source solution containing a first source solution and a second source solution. The first source solution is different in category from the second source solution, the former being used to produce ferroelectrics and the latter being used to produce oxides such as ABO system, a solvent contained in the former is different in polarity from that contained in the latter, and the first source solution and the second source solution are formed into films with phases separated to thereby form first crystals consisting of the first source solution intermittently in the plane direction of the ceramics film and form second crystals consisting of the second source solution so as to intervene between the first crystals.

[続葉有]



WO 02/102709 A1



(74) 代理人: 井上 一, 外(INOUE, Hajime et al.); 〒167-0051 東京都 杉並区 荻窪 5 丁目 2 6 番 1 3 号 荻窪 T Mビル 2 階 Tokyo (JP). 添付公開書類: 国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

セラミックス膜の製造方法は、第 1 の原料液と、第 2 の原料液とを含むセラミックスの原料液を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含む。前記第 1 の原料液と前記第 2 の原料液とは、種類が異なる関係にあり、前記第 1 の原料液は、強誘電体を生成するための原料液であり、前記第 2 の原料液は、A B O 系などの酸化物を生成するための原料液であり、前記第 1 の原料液が含む溶媒と第 2 の原料液が含む溶媒とは、極性の異なる関係にあり、前記第 1 の原料液と前記第 2 の原料液が相分離した状態で成膜することにより、前記セラミックス膜の平面方向において、前記第 1 の原料液からなる第 1 の結晶が断続して形成され、前記第 2 の原料液からなる第 2 の結晶が前記第 1 の結晶相互間に介在するように形成される。

明 細 書

セラミックス膜およびその製造方法、ならびに強誘電体キャパシタ、
半導体装置、その他の素子

5

[技術分野]

本発明は、セラミックス膜およびその製造方法、ならびに強誘電体キャパシタ、半導体装置およびその他の素子に関する。

10 [背景技術]

現在、半導体装置（たとえば強誘電体メモリ（F e R A M））に適用される強誘電体膜として、層状ペロブスカイト構造を有する強誘電体膜（たとえばB i L a T i O系，B i T i O系，S r B i T a O系）が提案されている。この層状ペロブスカイト構造を有する強誘電体膜は、一般に、アモルファス状態から結晶成長を行うことにより形成される。

15

ところで、この形成方法により層状ペロブスカイト構造を有する強誘電体膜を形成した場合、強誘電体膜は、結晶構造に起因して、c 軸方向の結晶成長速度がa，b 軸方向の結晶成長速度よりも遅くなる。つまり、a，b 軸方向に結晶成長し易い。このため、上記の形成方法によると、層状ペロブスカイト構造を有する強誘電体膜は、荒れた表面モフォロジとなる。すなわち、得られる強誘電体膜の結晶間において、間隙（たとえば孔や溝）が生じる。

20

[発明の開示]

本発明の目的は、セラミックス膜の表面モフォロジを改善することができる、セラミックス膜の製造方法を提供することにある。

25

本発明の他の目的は、本発明のセラミックス膜の製造方法により得られたセラミッ

クス膜を提供することにある。

本発明の他の目的は、本発明のセラミックス膜が適用された、半導体装置および圧電素子を提供することにある。

本発明にかかる典型的なセラミックス膜は、該セラミックス膜の平面方向において、

- 5 第1の結晶が断続して形成され、第2の結晶が前記第1の結晶相互間に介在する。

本発明にかかる典型的な強誘電体キャパシタは、下部電極と、該下部電極上に形成された、第1の結晶および第2の結晶を含むセラミックス膜と、該セラミックス膜上に形成された上部電極を備えた強誘電体キャパシタであって、

- 10 前記セラミックス膜の平面方向において、前記第1の結晶が断続して形成され、前記第2の結晶が前記第1の結晶相互間に介在するように形成されている。

本発明にかかる典型的なセラミックス膜の製造方法は、第1の原料液と、第2の原料液とを含むセラミックスの原料液を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、

前記第1の原料液と前記第2の原料液とは、種類が異なる関係にあり、

- 15 前記第1の原料液は、強誘電体を生成するための原料液であり、

前記第2の原料液は、ABO系などの酸化物を生成するための原料液であり、

前記第1の原料液と前記第2の原料液が相分離した状態で成膜することにより、

前記セラミックス膜の平面方向において、前記第1の原料液からなる第1の結晶が断続して形成され、前記第2の原料液からなる第2の結晶が前記第1の結晶相互間に

- 20 介在するように形成される。

上述のように、第1の原料液と第2の原料液が相分離した状態は次の手法により得られる。

- (1) 第1の原料液と第2の原料液の極性、分子量等が異なることに起因し混合後の液状態で相分離状態が生まれる場合には、スピコート、ディッピング、LSMCD法等を用いて混合後の液を成膜することによって得られる。特に、第2の原料液の比率が第1の原料液より多い場合に顕著に相分離状態を得やすい。
- 25

(2) 混合した状態で相分離しない原料液を用いる場合はLSMCD法を用いて第

1の原料液と第2の原料液を別々にミスト化した後に同時に供給することによって、相分離状態を得ることができる。

- (3) 第1の原料液または第2の原料液のうちの一方をまず島状に成長し易い成膜法で成膜し、次に他方の原料液がその島の間に介在するように成膜することによって
- 5 も相分離状態を得ることができる。

[図面の簡単な説明]

図1A～図1Cは、実施の形態に係るセラミックスの原料液を用いたセラミックス膜の製造工程を模式的に示す断面図である。

- 10 図2は、強誘電体メモリ装置を模式的に示す断面図である。

図3は、LSMCD法により原材料体を基体の上に形成するための装置を模式的に示す断面図である。

図4Aおよび図4Bは、図3における装置により得られた原材料体の構成を模式的に示す概念図である。

- 15 図5A～図5Cは、第1の多層セラミックス膜の製造工程を模式的に示す概念図である。

図6A～図6Cは、第2の多層セラミックス膜の製造工程を模式的に示す概念図である。

- 図7A～図7Cは、第3の多層セラミックス膜の製造工程を模式的に示す概念図で
- 20 ある。

図8Aおよび図8Bは、第4の多層セラミックス膜の製造工程を模式的に示す概念図である。

図9は、成膜プロセスのフローチャートである。

- 図10は、実施例1に係る主液と副液との混合液から得た強誘電体膜の顕微鏡写真
- 25 図である。

図11は、比較例に係る強誘電体膜の顕微鏡写真図である。

図 1 2 は、実施の形態に係るセラミックス膜の製造工程を模式的に示す平面図である。

図 1 3 は、実施の形態に係るセラミックス膜を模式的に示す断面図である。

5 [発明を実施するための最良の形態]

(セラミックス膜の製造方法)

まず、本発明における、「前記第 1 の原料液と前記第 2 の原料液とは、種類が異なる関係」とはどのような関係かについて述べる。

(A) 本発明の第 1 のセラミックス膜の製造方法は、

10 原材料体を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、

前記原材料体は、種類が異なる原料を混在した状態で含み、

種類が異なる原料同士は、原料の結晶化における結晶成長条件および結晶成長機構の少なくとも一方が相互に異なる関係にある。

ここで、原料の種類が異なるとは、結晶成長条件および結晶成長機構の少なくとも
15 一方が相互に異なるような原料同士の関係をいう。つまり、原料の種類が異なるかどうかは、結晶成長条件および結晶成長機構の少なくとも一方が異なるかどうかの観点から判断される。

原料の結晶化における結晶成長条件および結晶成長機構には、たとえば、結晶化温度、結晶核の形成温度、結晶成長温度、結晶成長速度、結晶核の形成速度、結晶核の
20 大きさ、結晶化方法が含まれる。

本発明においては、原材料体は、種類が異なる原料を含む。すなわち、原材料体は、2 種類以上の原料を含む。そして、種類が異なる原料同士は、原料の結晶化における結晶成長条件および結晶成長機構の少なくとも一方が相互に異なる関係にある。このため、種々の条件を制御することにより、例えば一の原料を他の原料より先行させて
25 結晶化させ、一の原料に起因する結晶間の間隙において、他の原料を結晶化させることができる。すなわち、一の原料に起因する結晶間において生じた間隙を、他の原料

に起因する結晶によって埋めることができる。したがって、セラミックス膜の表面モフォロジを改善することができる。

また、種々の条件を制御することにより、一の原料と他の原料とを同時に結晶化させることもできる。たとえば、原料の金属元素の一部を他の元素に置換することにより、結晶化温度を調整することができる。結晶化温度を調整することができることにより、種類の異なる原料の結晶化温度同士をほぼ近い温度にすることができる。種類の異なる原料の結晶化温度同士をほぼ近い温度にできると、種類の異なる原料同士を同時に結晶化することができる。

(B) 本発明の第2のセラミックス膜の製造方法は、
10 原材料体を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、
前記原材料体は、種類が異なる原料を混在した状態で含み、
種類が異なる原料同士は、原料から得られる結晶の結晶構造が相互に異なる関係にある。

ここで、原料の種類が異なるとは、原料から得られる結晶の結晶構造が相互に異なるような原料同士の関係をいう。つまり、原料の種類が異なるかどうかは、原料によって得られた結晶の結晶構造が異なるかどうかの観点から判断される。

原料から得られる結晶の結晶構造の違いには、たとえば、原料から得られる結晶を $(B i_2 O_2)^{2+} (A_{m-1} B_m O_{3m+1})^{2-}$ と表したときの m の違いが含まれる。

本発明においては、種類が異なる原料同士は、原料に起因する結晶の結晶構造が異なるような関係にある。原料から得られる結晶の結晶構造が異なれば、原料の結晶成長条件および結晶成長機構が異なることとなる。したがって、本発明の第1のセラミックス膜の製造方法と同様の作用効果を奏することができる。

(C) 本発明の第3のセラミックス膜の製造方法は、
原材料体を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、
25 前記原材料体は、種類が異なる原料を混在した状態で含み、
種類が異なる原料同士は、少なくとも結晶化初期段階において相互に独立に結晶化される。

ここで、原料の種類が異なるとは、少なくとも結晶化初期段階において相互に独立に結晶化される原料同士の関係をいう。

本発明の第3のセラミックス膜の製造方法は、種類が異なる原料同士は、少なくとも結晶化初期段階において相互に独立に結晶化される。このため、一の原料の結晶間
5 の間隙において、他の原料の結晶を成長させることができる。その結果、結晶間において間隙が発生するのを抑えることができ、表面モフォロジが向上する。

本発明の第1～第3のセラミックス膜の製造方法は、少なくとも次のいずれかの態様をとることができる。

- (a) 前記セラミックス膜は、強誘電体である態様である。
- 10 (b) 前記セラミックス膜は、常誘電体である態様である。
- (c) 前記セラミックス膜は、強誘電体と常誘電体とが混在してなる態様である。
- (d) 種類が異なる原料同士の関係のうち、少なくとも1つの二者関係において、原料の結晶化における結晶化温度が相互に異なる態様である。
- (e) 種類が異なる原料同士の関係のうち、少なくとも1つの二者関係において、
15 原料の結晶化における結晶核の形成温度が相互に異なる態様である。
- (f) 種類が異なる原料同士の関係のうち、少なくとも1つの二者関係において、原料の結晶化における結晶成長温度が相互に異なる態様である。
- (g) 種類が異なる原料同士の関係のうち、少なくとも1つの二者関係において、原料の結晶化における結晶成長速度が相互に異なる態様である。
- 20 (h) 種類が異なる原料同士の関係のうち、少なくとも1つの二者関係において、原料の結晶化における結晶核の形成速度が相互に異なる態様である。
- (i) 種類が異なる原料同士の関係のうち、少なくとも1つの二者関係において、原料の結晶化における結晶核の大きさが相互に異なる態様である。
- (j) 種類が異なる原料同士の関係のうち、少なくとも1つの二者関係において、
25 原料の結晶化における結晶化方法が相互に異なる態様である。
- (k) 種類が異なる原料同士は、時間的にずれて、結晶化される態様である。
- (l) 種類が異なる原料同士は、原料の結晶化における結晶核が時間的にずれて形

成される態様である。

(m) 種類が異なる原料同士は、同時に結晶化される態様である。

また、種類の異なる原料同士を同時に結晶化すると、互いに他の原料に起因する結晶成長を遮断し合うことになる。その結果、得られる結晶を微結晶化させることができる。結晶が微結晶化されると、結晶間の間隙が狭くなり、表面モフォロジが改善される。

なお、種類の異なる原料同士を同時に結晶化する場合には、得られるセラミックスの結晶構造が異なる原料を用いることが好ましい。結晶構造を異ならせることで、原料の結晶化における結晶成長条件および結晶成長機構を同時に変えることができる。

10 (n) 種類が異なる原料同士は、原料から得られるセラミックスを $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ と表したとき、相互にmの値が異なる態様である。

(o) 前記原材料体は、LSMCD法により、基体の上に形成される態様である。

LSMCD法により原材料体を基体の上に形成すると、超音波によって原材料体がミスト状で基体の上に導入される。

15 前記原材料体は、種類が異なる原料を別々に供給し、基体の上に形成されることができる。

または、前記原材料体は、種類が異なる原料を同時に供給し、基体の上に形成されることもできる。

20 (p) 前記原材料体は、スピコート法またはディッピング法により、基体の上に形成される態様である。

(q) 前記原料は、ゾルゲル原料およびMOD原料の少なくとも一方である態様である。

(r) 前記原材料体は、ゾルゲル原料およびMOD原料を含む態様である。

25 また、態様(p)および(q)において、前記ゾルゲル原料は、加水分解により重縮合されている態様であることができる。

また、前記ゾルゲル原料は、該原料が結晶化された場合における結晶の結晶構造に同一又は類似の結晶構造を有する態様である。この態様によれば、ゾルゲル原料の結

晶化を容易にすることができる。

前記MOD原料は、多核錯体原料である態様であることができる。

(s) 前記原材料体は、種類の異なるゾルゲル原料を有し、

種類の異なるゾルゲル原料同士は、相互に重縮合の度合いまたは金属元素の組成が

5 異なる態様である。

(D) 本発明の第4のセラミックス膜の製造方法は、

原材料体を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、

前記原材料体の結晶化は、複数の相が形成されるように行われる。

前記セラミックス膜は、次のいずれかの態様をとることができる。

10 (a) 前記セラミックス膜は、強誘電体である態様である。

(b) 前記セラミックス膜は、常誘電体である態様である。

(c) 前記セラミックス膜は、強誘電体と常誘電体とが混在してなる態様である。

(E) 本発明の第5のセラミックス膜の製造方法は、

第1の原料液と、第2の原料液とを含むセラミックスの原料液を結晶化することに

15 より、セラミックス膜を形成する工程を含み、

前記第1の原料液と前記第2の原料液とは、種類が異なる関係にあり、

前記第1の原料液は、Bi系層状ペロブスカイト構造を有する強誘電体を生成するための原料液であり、

前記第2の原料液は、AサイトがBiであるABO系酸化物を生成するための原料

20 液である。

本発明のセラミックスの原料液によってセラミックス膜を形成することにより、たとえば、低温で所定の特性を有する強誘電体膜を形成することができる。また、本発明のセラミックスの原料液によって得られたセラミックス膜は、表面モフォロジに関して、優れている。

25 前記第1の原料液に基づいて生成される強誘電体と、前記第2の原料液に基づいて生成されるABO系酸化物とのモル比は、100:20~100:100であることが好ましい。これにより、より確実に低温で所定の特性を有する強誘電体膜を形成す

ることができる。

(F) 本発明の第6のセラミックス膜の製造方法は、

第3の原料液と、第4の原料液とを含むセラミックスの原料液を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、

5 前記第3の原料液と前記第4の原料液とは、種類が異なる関係にあり、

前記第3の原料液は、P Z T系の強誘電体を生成するための原料液であり、

前記第4の原料液は、AサイトがP bであるA B O系酸化物を生成するための原料液である。

10 本発明のセラミックスの原料液によってセラミックス膜を形成することにより、たとえば、本発明の第5のセラミックス膜の製造方法と同様の作用効果を奏することができる。

前記第3の原料液に基づいて生成される強誘電体と、前記第4の原料液に基づいて生成されるA B O系酸化物とのモル比は、1 0 0 : 2 0 ~ 1 0 0 : 1 0 0であることが好ましい。これにより、これにより、より確実に低温で所定の特性を有する強誘電体膜を形成することができる。

前記第3の原料液は、前記強誘電体の構成金属元素の、金属化合物または金属無機化合物を溶媒に溶解した溶液であり、前記第4の原料液は、前記A B O系酸化物の構成金属元素の、金属化合物または金属無機化合物を溶媒に溶解した溶液であることができる。

20 (G) 本発明の第7のセラミックス膜の製造方法は、

第5の原料液と、第6の原料液とを含むセラミックスの原料液を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、

前記第5の原料液は、B i系層状ペロプスカイト構造を有する強誘電体またはP Z T系の強誘電体を生成するための原料液であり、

25 前記第6の原料液は、BサイトがG eまたはS iであるA B O系酸化物を生成するための原料液である。

本発明のセラミックスの原料液によってセラミックス膜を形成することにより、た

たとえば、本発明の第5のセラミックス膜の製造方法と同様の作用効果を奏することができる。

前記第5の原料液に基づいて生成される強誘電体と、前記第6の原料液に基づいて生成されるABO系酸化物とのモル比は、100:20~100:100であることが好ましい。これにより、これにより、より確実に低温で所定の特性を有する強誘電体膜を形成することができる。

(H) 本発明の第8のセラミックス膜の製造方法は、
複数の原料層が積層された原料体層を形成する工程、および
前記原料体層を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、
10 前記原料体層における最上層の原料層は、該最上層の原料層と接触する下層の原料層に比べて結晶化温度が低い。

本発明によれば、最上層の原料層によって生成された結晶が、その下層の原料層の結晶化におけるシード層として機能することとなる。

前記最上層の原料層と接触する下層の原料層は、基体の上に、第1の原料層を介して設けられ、前記第1の原料層は、前記最上層の原料層と接触する下層の原料層に比べて結晶化温度が低い態様であることができる。これにより、第1の原料層に基づいて生成された結晶が、最上層の原料層と接触する下層の原料層の結晶化においてシード層として機能することとなる。

(I) 本発明の第9のセラミックス膜の製造方法は、
20 第1の原料層、第2の原料層および第3の原料層の順で積層された原料積層体を含む、原料体層を形成する工程、および

前記原料体層を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、
前記第2の原料層は、前記第1の原料層および前記第3の原料層に比べて、結晶化温度が低い。

25 本発明によれば、第2の原料層に基づいて生成された結晶が、第1の原料層および第3の原料層の結晶の結晶成長を止めるストッパーとしての役割を果たす。このため、第1の原料層および第3の原料層に基づいて生成された結晶のグレインサイズを小

さくすることができる。

前記第3の原料層の上に、さらに第4の原料層が積層され、前記第4の原料層は、前記第3の原料層に比べて結晶化温度が低い態様であることができる。この態様の場合、第4の原料層に基づいて生成された結晶が、第3の原料層の結晶化においてシー
5 ド層として機能することとなる。

(J) 本発明の第10のセラミックス膜の製造方法は、

複数の原料層が積層された原料体層を形成する工程、および

前記原料体層を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、

前記原料体層における最上層の原料層は、該最上層の原料層と接触する下層の原料

10 層に比べて、結晶化温度が高い。

本発明によれば、最上層の原料層に基づいて生成された結晶を、その下層の原料層に基づいて生成された結晶を覆うように形成することができる。

前記原料体層における最上層の原料層は、得られる結晶が層状構造を有さないことが好ましい。これにより、セラミックス膜の表面モフォロジを向上させることができ
15 る。

本発明の第1～第10のセラミックス膜の製造方法において、原材料体を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程が複数回実施されることができる。

(セラミックス膜)

本発明のセラミックス膜は、本発明のセラミックス膜の製造方法により得られる。

20 本発明のセラミックス膜は、

第1の結晶層および第2の結晶層が順次積層された積層体を含む、セラミックス膜であって、

前記第2の結晶層は、前記第1の結晶層に比べて融点が低い。

本発明は、前記第1の結晶層と前記第2の結晶層との界面付近において、前記第1
25 の結晶層の構成金属元素と、前記第2の結晶層の構成金属元素とが混在した領域が存在することができる。

本発明は、前記第1の結晶層は、基体の上に、第3の結晶層を介して設けられ、前

記第3の結晶層は、前記第1の結晶層に比べて融点が高い態様であることができる。

本発明のセラミックス膜は、

第1の結晶層、第2の結晶層および第3の結晶層の順で積層された結晶積層体を含む、セラミックス膜であって、

- 5 前記第2の結晶層は、前記第1の結晶層および前記第3の結晶層に比べて、融点が高いことができる。

- 本発明は、前記第1の結晶層と前記第2の結晶層との界面付近において、前記第1の結晶層の構成金属元素と、前記第2の結晶層の構成金属元素とが混在した領域が存在し、前記第2の結晶層と前記第3の結晶層との界面付近において、前記第2の結晶層の構成金属元素と、前記第3の結晶層の構成金属元素とが混在した領域が存在する
10 ことができる。

- 本発明は、前記第3の結晶層の上にさらに第4の結晶層が設けられ、前記第4の結晶層は、前記第3の結晶層より融点が高く、前記第3の結晶層と前記第4の結晶層との界面付近において、前記第3の結晶層の構成金属元素と、前記第4の結晶層の構成金属元素とが混在した領域が存在することができる。
15

本発明のセラミックス膜は、

第1の結晶層および第2の結晶層が順次積層された積層体を含む、セラミックス膜であって、

前記第2の結晶層は、前記第1の結晶層に比べて融点が高い。

- 20 本発明は、前記第1の結晶層と前記第2の結晶層との界面付近において、前記第1の結晶層の構成金属元素と、前記第2の結晶層の構成金属元素とが混在した領域が存在することができる。

(セラミックス膜の適用例)

本発明の半導体装置は、本発明のセラミックス膜を含むキャパシタを有する。

- 25 本発明のセラミックス膜は、半導体装置以外の各種デバイスに適用でき、例えば圧電素子の圧電体に用いることができる。

本発明は、以下の強誘電体キャパシタ、およびセラミックス膜の製造方法を含むこ

とができる。

すなわち、本発明の強誘電体キャパシタは、下部電極と、該下部電極上に形成された、第1の結晶および第2の結晶を含むセラミックス膜と、該セラミックス膜上に形成された上部電極を備えた強誘電体キャパシタであって、

5 前記第1の結晶はB i 系層状ペロブスカイト構造を有し、

前記第2の結晶はB i をAサイトに持つABO系酸化物であり、

前記セラミックス膜の平面方向において、前記第1の結晶が断続して形成され、前記第2の結晶が前記第1の結晶相互間に介在するように形成されている。

この強誘電体キャパシタを構成するセラミックス膜は、以下の第1の方法で形成で
10 きる。

この第1の方法は、第1の原料液と、第2の原料液とを含むセラミックスの原料液を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、

前記第1の原料液と前記第2の原料液とは、種類が異なる関係にあり、

前記第1の原料液は、B i 系層状ペロブスカイト構造を有する強誘電体を生成する
15 ための原料液であり、前記第2の原料液は、AサイトがB i であるABO系酸化物を生成するための原料液であり、

前記第1の原料液が含む溶媒と前記第2の原料液が含む溶媒とは、極性の異なる関係にあり、

前記第1の原料液と前記第2の原料液が相分離した状態で成膜することにより、

20 前記セラミックス膜の平面方向において、前記第1の原料液からなる第1の結晶が断続して形成され、前記第2の原料液からなる第2の結晶が前記第1の結晶相互間に介在するように形成される。

さらに、前記強誘電体キャパシタを構成するセラミックス膜は、以下の第2の方法で形成できる。

25 第2の方法は、第1の原料液と、第2の原料液とを含むセラミックスの原料液を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、

前記第1の原料液と前記第2の原料液とは、種類が異なる関係にあり、

前記第1の原料液は、B i系層状ペロブスカイト構造を有する強誘電体を生成するための原料液であり、前記第2の原料液は、AサイトがB iであるABO系酸化物を生成するための原料液であり、

5 前記第1の原料液が含む溶媒と前記第2の原料液が含む溶媒とは、極性の異なる関係にあり、

前記第1の原料液に起因するミストを基体上に散在するように形成した後、この基体上に前記第2の原料液の膜を形成することにより、

10 前記セラミックス膜の平面方向において、前記第1の原料液からなる第1の結晶が断続して形成され、前記第2の原料液からなる第2の結晶が前記第1の結晶相互間に介在するように形成される。

この第2の方法において、前記第1の原料液に起因するミストが散在する基体上に、前記第2の原料液の膜を形成する方法としては、前記第2の原料液がミスト化された状態で形成される方法、あるいは、前記第2の原料液の膜がスピンコート法によって形成される方法を用いることができる。これらの方法は、後に述べる第2の方法にお
15 いても同様である。また、第1の原料液の膜は島状に形成されていると、より相分離効果は高い。

また、上記第1および第2の方法は、以下の態様を取りうる。これらの態様は、後に述べる第1および第2の方法においても同様である。

20 (a) 前記第1の原料液が含む溶媒と第2の原料液が含む溶媒のどちらか一方が水溶性であり、他方が非水溶性である。

(b) 前記第1の原料液に基づいて生成される強誘電体と、前記第2の原料液に基づいて生成されるABO系酸化物とのモル比は、100:20~100:100である。

25 本発明の強誘電体キャパシタは、下部電極と、該下部電極上に形成された、第1の結晶および第2の結晶を含むセラミックス膜と、該セラミックス膜上に形成された上部電極を備えた強誘電体キャパシタであって、

前記第1の結晶はPZT系ペロブスカイト構造を有し、

前記第2の結晶はPbをAサイトに持つABO系酸化物であり、

前記セラミックス膜の平面方向において、前記第1の結晶が断続して形成され、前記第2の結晶が前記第1の結晶相互間に介在するように形成されている。

この強誘電体キャパシタを構成するセラミックスは、前述した第1および第2の方法と同様の方法で形成できる。

すなわち、第1の方法は、第3の原料液と、第4の原料液とを含むセラミックスの原料液を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、

前記第3の原料液と前記第4の原料液とは、種類が異なる関係にあり、

前記第3の原料液は、PZT系の強誘電体を生成するための原料液であり、

10 前記第4の原料液は、AサイトがPbであるABO系酸化物を生成するための原料液であり、

前記第3の原料液が含む溶媒と第4の原料液が含む溶媒とは、極性の異なる関係にあり、

前記第3の原料液と前記第4の原料液が相分離した状態で成膜することにより、

15 前記セラミックス膜の平面方向において、前記第3の原料液からなる第3の結晶が断続して形成され、前記第4の原料液からなる第4の結晶が前記第3の結晶相互間に介在するように形成される。

第2の方法は、第3の原料液と、第4の原料液とを含むセラミックスの原料液を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、

20 前記第3の原料液と前記第4の原料液とは、種類が異なる関係にあり、

前記第3の原料液は、PZT系強誘電体を生成するための原料液であり、前記第4の原料液は、AサイトがPbであるABO系酸化物を生成するための原料液であり、

前記第3の原料液が含む溶媒と第4の原料液が含む溶媒とは、極性の異なる関係にあり、

25 前記第3の原料液に起因するミストを基体上に散在するように形成した後、この基体上に前記第4の原料液の膜を形成することにより、

前記セラミックス膜の平面方向において、前記第3の原料液からなる第3の結晶が

断続して形成され、前記第4の原料液からなる第4の結晶が前記第3の結晶相互間に介在するように形成される。

第2の方法において、前記第3の原料液に起因するミストが散在する基体上に、前記第4の原料液の膜を形成する方法としては、前記第4の原料液がミスト化された状態
5 態で形成される方法、あるいは、前記第4の原料液の膜がスピンコート法によって形成される方法を用いることができる。また、第1の原料液の膜は島状に形成されていると、より相分離効果は高い。

また、上記第1および第2の方法は、以下の態様を取りうる。

(a) 前記第3の原料液が含む溶媒と第4の原料液が含む溶媒のどちらか一方が水
10 溶性であり、他方が非水溶性である。

(b) 前記第3の原料液に基づいて生成される強誘電体と、前記第4の原料液に基づいて生成されるABO系酸化物とのモル比は、100:20~100:100である。

さらに、本発明の強誘電体キャパシタは、下部電極と、該下部電極上に形成された、
15 第1の結晶および第2の結晶を含むセラミックス膜と、該セラミックス膜上に形成された上部電極を備えた強誘電体キャパシタであって、

前記セラミックス膜の平面方向において、前記第1の結晶が断続して形成され、前記第2の結晶が前記第1の結晶相互間に介在するように形成されている。

この強誘電体キャパシタを構成するセラミックス膜を形成する第1の方法は、第1
20 の原料液と、第2の原料液とを含むセラミックスの原料液を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、

前記第1の原料液と前記第2の原料液とは、種類が異なる関係にあり、

前記第1の原料液は、強誘電体を生成するための原料液であり、

前記第2の原料液は、ABO系酸化物を生成するための原料液であり、

25 前記第1の原料液が含む溶媒と第2の原料液が含む溶媒とは、極性の異なる関係にあり、

前記第1の原料液と前記第2の原料液が相分離した状態で成膜することにより、

前記セラミックス膜の平面方向において、前記第1の原料液からなる第1の結晶が断続して形成され、前記第2の原料液からなる第2の結晶が前記第1の結晶相互間に介在するように形成される。

また、前記強誘電体キャパシタを構成するセラミックス膜の第2の方法は、前記セラミックス膜は第1の原料液と、第2の原料液とを含むセラミックスの原料液を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、

前記第1の原料液と前記第2の原料液とは、種類が異なる関係にあり、

前記第1の原料液は、強誘電体を生成するための原料液であり、前記第2の原料液は、AサイトがP bであるABO系酸化物を生成するための原料液であり、

前記第1の原料液が含む溶媒と第2の原料液が含む溶媒とは、極性の異なる関係にあり、

前記第1の原料液に起因するミストを基体上に散在するように形成した後、この基体上に前記第2の原料液の膜を形成することにより、

前記セラミックス膜の平面方向において、前記第1の原料液からなる第1の結晶が断続して形成され、前記第2の原料液からなる第2の結晶が前記第1の結晶相互間に介在するように形成される。

ここで、第1の原料液および第2の原料液は、上記構成を有する限りにおいて特に限定されず、各種の組合せを取ることができる。すなわち、この製造方法は、前述したBi系層状ペロブスカイトあるいはPZT系ペロブスカイト構造を有する強誘電体の場合のみならず、例えば、前記第1の原料液は、Bi系層状ペロブスカイト構造を有する強誘電体またはPZT系の強誘電体を生成するための原料液であり、前記第2の原料液は、BサイトがGe, Si, Snのいずれかまたはそれらの複合であるABO系酸化物を生成するための原料液である場合にも適用できる。

上記第1および第2の方法によれば、前記第1または第3の原料液からなる第1の結晶が断続して形成され、前記第2または第4の原料液からなる第2の結晶が前記第1の結晶相互間に介在するように形成される。このことは、第1の結晶（例えば主たる強誘電体）の周囲に第2の結晶（例えば常誘電体）を配することになる。このよう

な構造では、上下電極と強誘電体とから構成された強誘電体キャパシタの強誘電体膜の膜厚方向に対して 90° の方向のドメイン（一般的には 90° ドメインと呼ばれている）の発生を抑制できる。その結果、強誘電体キャパシタのヒステリシス特性の角形性を良くすることができる。

- 5 以上述べた第1および第2の方法は、強誘電体キャパシタのセラミックス膜だけでなく、もちろん、他の用途のセラミックス膜を形成する際にも適用できる。

以下、本発明の好適な実施の形態について、さらに図面を参照しながら説明する。

〔第1の実施の形態〕

（セラミックス膜の製造方法）

- 10 以下、実施の形態に係るセラミックス膜の製造方法を説明する。図1は、実施の形態に係るセラミックス膜の製造工程を模式的に示す断面図である。特に、図1Bは、結晶化のメカニズムの概念を示す概念図である。

- （1）図1Aに示すように、基体10の上に、原材料体20を形成する。原材料体20を基体10の上に形成する方法としては、たとえば、塗布方法、LSMCD法を
15 挙げるることができる。塗布方法としては、スピンコート法、ディッピング法を挙げる
ことができる。原材料体20は、ゾルゲル原料とMOD原料とを含む。このゾルゲル
原料は、MOD原料に比べて、結晶化温度が低く、結晶核の形成速度および結晶成長
速度が速い原料が選択される。

- ゾルゲル原料は、具体的には次のようにして調製することができる。まず、炭素数
20 が4以下よりなる金属アルコキシドを混合し、加水分解および重縮合を行う。この加
水分解および重縮合によって、 $M-O-M-O\cdots$ の強固な結合ができる。このとき得
られる $M-O-M$ の結合構造は、セラミックスの結晶構造（ペロブスカイト構造）に
近い構造を有する。ここで、Mは金属元素（たとえばBi, Ti, La, Pb）であ
り、Oは酸素を示す。金属元素および金属元素の比率は、得たいセラミックスに合わ
25 せて選択されて決定される。BiLaTiO系（以下「BLT」という）のセラミッ
クスを例に挙げると、 $Bi_{3.25}La_{0.75}Ti_3O_X$ の比率となる。なお、Oは、最終的に得
る値ではないため、Xとしている。次に、加水分解および重縮合を行うことにより得

られた生成物に溶媒を加え、原料を得る。こうして、ゾルゲル原料を調製することができる。

MOD原料としては、たとえばセラミックスの構成元素同士が直接または間接的に連続して接続された多核金属錯体原料を挙げることができる。MOD原料は、具体的にはカルボン酸の金属塩を挙げることができる。カルボン酸としては、酢酸、2-エチルヘキサン酸などを挙げることができる。金属としては、たとえばBi, Ti, La, Pbである。MOD原料（多核金属錯体原料）においても、ゾルゲル原料と同様に、M-Oの結合を有する。しかし、M-O結合は、重縮合を行って得られるゾルゲル原料のように連続した結合には成っておらず、また、結合構造もリニア構造に近くペロブスカイト構造とはかけ離れている。

次に、必要に応じて、原材料体20を乾燥させる。

(2) 次に、図1Cに示すように、原材料体20を熱処理することにより、原材料体20を結晶化させてセラミックス膜30を形成する。この原材料体20の結晶化は、ゾルゲル原料およびMOD原料が、少なくとも結晶成長の初期過程において相互に独立に結晶化される条件化で行い、ゾルゲル原料に起因する第1の結晶42と、MOD原料に起因する第2の結晶52とを形成する。

具体的な、ゾルゲル原料およびMOD原料の結晶化のメカニズムの一例を説明する。ゾルゲル原料は、MOD原料に比べて、結晶化温度が低い。また、ゾルゲル原料は、MOD原料に比べて、結晶核の形成速度および結晶成長速度が速い。したがって、温度などを制御することにより、ゾルゲル原料の結晶化を、MOD原料の結晶化より先行して進ませることができる。ゾルゲル原料の結晶化がMOD原料の結晶化より先行して進むことにより、図1Bに示すようにゾルゲル原料に起因する第1の結晶42間の間隙においてMOD原料が残ることになる。このため、ゾルゲル原料に起因する第1の結晶42間の間隙においてMOD原料に起因する第2の結晶52が成長する。こうして、第1の結晶42および第2の結晶52がそれぞれ独立に結晶成長していく。つまり、第1の結晶42間の間隙を埋めるようにして、第2の結晶52が結晶成長していく。また、ゾルゲル原料とMOD原料とでは、結晶の配向し易い方向が異なる。

したがって、互いに成長を遮断し合い、微結晶化し易い。結晶が微結晶化されると、結晶間の間隙を小さくする効果がある。その結果、表面モフォロジが改善したセラミックス膜30を形成することができる。

以下、具体的な原材料体の結晶化の条件を説明する。

- 5 熱処理の方法としては、たとえば、RTAおよびFA（ファーンエス）により酸素雰囲気中でアニールする方法を挙げることができる。

より具体的な原材料体の結晶化の条件は、まず、RTAを用いて500～650℃の温度で、5～30秒と短時間のアニールを行い微結晶核を生成させる。このとき、先にゾルゲル原料よりなる結晶核が生成する。ゾルゲル原料よりなる結晶が成長して
10 いく過程で、その周囲においてMOD原料よりなる結晶核が成長する。次に、FAを用いて600～650℃で10～30分間、結晶化を促進させることによって、セラミックス膜30が得られる。

（変形例）

上記実施の形態に係るセラミックス膜の製造方法は、たとえば、次の変形が可能で
15 ある。

（1）原料の組み合わせは、上記の実施の形態に限定されず、たとえば次の組み合わせが可能である。

①重縮合の度合いの異なる複数のゾルゲル原料同士を用いることができる。同じ組成であっても重縮合の度合いが異なると、結晶成長し易い方向は、一般的に異なる。こ
20 のため、重縮合の度合いの異なる原料同士を混合させると、結晶成長し易い方位が異なるため、互いに結晶成長を遮断することになり、微結晶化を図ることができる。

②結晶構造の異なる組成の原料同士を用いることができる。たとえば、次の関係を有する原料同士を用いることができる。

原料から得られるセラミックスを $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ と表したときのm
25 が、相互に異なる原料を用いることができる。m=1の例としては Bi_2WO_6 、m=2の例としては $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 、m=3の例としては $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ が挙げられる。これらはいずれも強誘電体であるが、結晶構造が異なる。すなわち、それぞれa、b

長の差は少ないが、c 軸は、 $m=1$ が $16.4 \text{ \AA}$ (1.64 nm) であり、 $m=2$ が $25.0 \text{ \AA}$ (2.50 nm) であり、 $m=3$ が $32.8 \text{ \AA}$ (3.28 nm) である。これらは、結晶構造が異なるため、これらの結晶を生成する各原料同士は、結晶成長条件および結晶成長機構が異なることになる。

- 5 なお、結晶構造の異なる組成原料を用いる場合は、以下の理由で、B サイト元素は、異なる原料同士において共通にした方が好ましい。すなわち、結晶成長条件および結晶成長機構を異ならせて、異なる原料同士を互いに独立に結晶化させたとしても、その後の長時間のアニール工程で結晶粒界近傍において少なからず相互拡散が発生する。この場合において、B サイト元素が置換されると、セラミックスの特性が劣化する傾向があるからである。

③得られる結晶の結晶構造が $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_9$ の原料（以下「BTO 原料」という）と、得られる結晶の結晶構造が PbTiO_3 の原料（以下「PTO 原料」という）との組み合わせを挙げることができる。 PbTiO_3 はテトラゴナル構造のペロブスカイトである。しかし、PTO は a 軸と c 軸との差が少なく、結晶構造に起因する結晶成長の異
15 方性は少ない。また、PTO 原料における結晶核の形成は、比較的低温で、かつ、容易に生成される。したがって、BTO 原料に PTO 原料を少なめ例えば $10:1$ 程度の割合で混合して結晶成長させると、それぞれが他の結晶成長を遮断する。このため、得られる結晶が微結晶化される効果が奏される。この効果は、同じ層状ペロブスカイト構造を有する結晶同士よりも顕著である。

- 20 ④強誘電体の結晶を生じる原料と、常誘電体の結晶を生じる原料とを組み合わせてもよい。混合量は、所望とするセラミックス膜の特性に応じて決定される。

⑤ゾルゲル原料と MOD 原料との組み合わせであって、それぞれの原料によって生成される結晶の結晶構造が相互に異なるような原料同士の組み合わせであってもよい。

- 25 ⑥重縮合の度合いが相互に異なるゾルゲル原料同士の組み合わせであって、それぞれの原料によって生成される結晶の結晶構造が相互に異なるような原料同士の組み合わせであってもよい。

(2) 本発明のセラミックス膜の製造方法を複数回実施して、セラミックス膜を形成することができる。また、本発明のセラミックス膜の製造方法と、公知のセラミックス膜の製造方法とを組み合わせることでセラミックス膜を形成することができる。

(3) L S M C D法により、基体の上に原材料体を形成する方法は、たとえば次の方法を挙げることができる。図3は、L S M C D法により原材料体を基体の上に形成するための装置200を模式的に示す断面図である。

第1の原料210は、噴霧器230によりメッシュ240に送られる。メッシュ240を通過した第1の原料210は、ミスト250となり、基体10の上に供給される。また、第2の原料220も噴霧器232によりメッシュ240に送られ、メッシュ240を通過した第2の原料220は、ミスト250となり、基体10の上に供給される。こうして、ミスト250が基体10の上に積み重なっていくことにより、原材料体が形成される。ミスト250の粒径は、たとえば10～200nmである。

第1の原料210および第2の原料220は、同時に基体10の上に供給されることができる。または、第1の原料210および第2の原料220は、交互に供給されることもできる。

第1の原料210および第2の原料220を同時に基体10の上に供給した場合には、原材料体は、たとえば、図4Aに示すように、第1の原料210に起因する第1のミスト210aと、第2の原料220に起因する第2のミスト220aとが入りまじった状態をとる。

第1の原料210および第2の原料220を交互に供給する場合には、原材料体は、たとえば、図4Bに示すように、第1の原料210に起因する第1のミスト210aと、第2の原料220に起因する第2のミスト220aとが、それぞれ一つの層を構成することができる。すなわち、同一の層は、同一の原料に起因するミストから構成されている。

さらに、第1の原料液210および第2の原料液220を交互に供給する場合であっても、次の方法により、異なる原料に起因するミストから異なる結晶構造を同一の層に形成することが可能である。

すなわち、図3および図12に示すように、第1の原料液210に起因する第1のミスト210aを基体10の上に平面的に散在するように供給した後、第1のミストに含まれる溶媒を飛ばすための加熱を行う。この時点で、基体10上には、第1のミスト210aが平面的に散在している。

- 5 この状態で、第2の原料液220に起因する第2のミスト220aを供給することにより、第1のミスト210a相互の間に第2のミスト220aを介在させることができる。

その後、熱処理することにより、第1のミスト210aおよび第2のミスト210bを結晶化させてセラミックス膜30を形成する。セラミックス膜30は、図13
10 に示すように、第1のミスト210aに起因する第1の結晶42と、第2のミスト210bに起因する第2の結晶52とが形成される。これにより、少なくとも第1の結晶相をセラミックス膜の平面方向に断続的に備えたセラミックス膜を容易に得ることができる。

また、第2のミスト220aを形成する代わりに、基体10上に第1のミスト210aが平面的に散在している状態で、スピコート法により第2の原料液を塗布することにより、第1のミスト210a相互の間に第2の原料液を介在させることができる。この方法によっても、少なくとも第1の結晶相をセラミックス膜の平面方向に断続的に備えたセラミックス膜を容易に得ることができる。

(4) さらに、第1の実施の形態で述べた原料の組合せ、およびその変形例の項で
20 記載した上記①～⑥のいずれかの原料の組み合わせであって、原料を溶かした溶媒を異なる極性のものにしてもよい。この場合には、原料同士が相分離しやすいので、異なる原料に起因する結晶をセラミックス膜の平面方向に断続的に形成するのが容易になる。

たとえば、一方の溶媒を水溶性のものとし、他方を非水溶性のものとすることが可能である。さらに具体的には、水溶性溶媒としては、酢酸塩、硝酸塩等が挙げられ、非水溶性溶媒としてはブタノール等が利用可能である。

[第2の実施の形態]

(第1のセラミックスの原料液)

第1のセラミックスの原料液は、第1の原料液と第2の原料液とを混合して使用される原料液である。第1のセラミックスの原料液は、熱分解することによりセラミックス膜が得られるような原料液であることができる。第1の原料液と、第2の原料液とは、生成する材質の種類が異なる関係にある。第1および第2の原料液は、たとえば、1) 金属有機化合物 (たとえば金属アルコキシド、金属カルボン酸) や金属無機化合物 (たとえば金属硝酸塩、金属塩化物) を溶媒 (たとえば水、アルコール、エステル、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ケトン、エーテル、または、これらの混合物) に溶解させた液、2) 溶媒中で金属化合物を加水分解反応、縮合反応などをさせた液、3) 金属アルコキシドの加水分解により得られるゾル・ゲル液であることができる。

以下、第1の原料液と第2の原料液とを具体的に説明する。

第1の原料液は、Bi系層状ペロブスカイト構造を有する強誘電体を生成するための原料液である。Bi系層状ペロブスカイト構造を有する強誘電体としては、SrBiTaO系の強誘電体 (たとえば $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$)、BiLaTiO系の強誘電体 (たとえば $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$)、BiTiO系の強誘電体 (たとえば $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) を挙げることができる。第1の原料液には、強誘電体を構成する金属元素が含まれている。この第1の原料液に含まれる強誘電体の構成金属元素の量は、所望とする強誘電体の量、および、所望とする強誘電体中の構成金属元素の原子数の比を考慮して決定される。

第1の原料液の具体例としては、SrBiTaO系の強誘電体の場合、2-メトキシエタノール中に、ストロンチウムのアルコキシド、ビスマスのアルコキシド、タンタルのアルコキシドのそれぞれの溶液を混合した液を挙げることができる。なお、第1の原料液中において、ストロンチウムのアルコキシド、ビスマスのアルコキシド、タンタルのアルコキシドの濃度は、それぞれ、たとえば、0.05 mol/l、0.1 mol/l、1.0 mol/lであることができる。すなわち、第1の原料液1リットル当たり、0.05 molの $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ の強誘電体が生成されるように各濃度を設定するこ

とができる。

第2の原料液は、AサイトがBiであるABO系酸化物を生成するための原料液である。AサイトがBiでないと、Bi系層状ペロブスカイト構造のBiが収まるべきサイトに、Bi以外の元素が収まる場合が生じ、強誘電体膜の特性に悪影響を及ぼすことがある。AサイトがBiであるABO系酸化物としては、BiGeO系の酸化物（たとえば $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ）、BiMoO系の酸化物（ Bi_2MoO_6 ）、BiVO系の酸化物（ Bi_2VO_6 ）、BiCrO系の酸化物（ Bi_2CrO_6 ）、BiSiO系の酸化物（ $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ）、BiWO系の酸化物（ $\text{Bi}_4\text{W}_3\text{O}_{12}$ ）を挙げることができる。

これらの酸化物は1種または2種以上を用いることができる。なお、ABO系酸化物のBサイトの元素を変えることにより、第2の原料液に基づく結晶の結晶化温度を変えることができる。また、ABO系酸化物は、強誘電体であっても、常誘電体であってもよい。常誘電体の場合、BサイトはSi、Geのいずれかが好ましい。

第2の原料液には、ABO系酸化物を構成する金属元素が含まれている。この第2の原料液に含まれるABO系酸化物の構成金属元素の量は、所望とするABO系の酸化物の量、および、所望とするABO系酸化物中の構成金属元素の原子数の比を考慮して決定される。

第2の原料液の具体例としては、BiGeO系の酸化物の場合、2-メトキシエタノール中に、ビスマスのアルコキシド、ゲルマニウムのアルコキシドのそれぞれの溶液を混合した液を挙げることができる。なお、第2の原料液中において、ビスマスのアルコキシド、ゲルマニウムのアルコキシドの濃度は、それぞれ、たとえば、0.20 mol/l、0.15 mol/lであることができる。すなわち、第2の原料液1リットル当たり、0.05 molの $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ の酸化物が生成されるように、ビスマスのアルコキシド、ゲルマニウムのアルコキシドの各濃度を設定することができる。

第1の原料液と第2の原料液とは、第1の原料液に基づいて得られる強誘電体と、第2の原料液に基づいて得られるABO系酸化物とのモル比が、100:20~100:100となるように混合されることが好ましい。この理由は、実施例の項で説明する。

(セラミックス膜の製造例)

本実施の形態に係るセラミックスの原料液を利用して、たとえば、次のようにしてセラミックス膜を製造することができる。なお、セラミックス膜の製造工程を模式的に示す断面模式図として、第1の実施の形態と同様に図1を用いて、セラミックス膜

5 の製造プロセスを説明する。

(a) まず、基体10を熱処理をする。この熱処理は、基体10の表面の水分を除去するために行われる。熱処理の温度は、たとえば180℃である。

(b) 次に、セラミックスの原料液を基体10の上に塗布し、セラミックス原料体層20を形成する。この形成方法としては、スピコート法、ディッピング法、LS

10 MCD法を挙げることができる。

(c) 次に、乾燥熱処理して、セラミックス原料体層20における溶媒を蒸発させる。この溶媒の蒸発は、窒素雰囲気下で行うことができる。乾燥熱処理の温度は、たとえば160℃である。

(d) 次に、セラミックス原料体層20を、脱脂熱処理する。この熱処理によって、

15 セラミックス原料体層20における有機物を分解させることができる。この有機物の分解は、窒素雰囲気下で行うことができる。この熱処理の温度は、たとえば260℃である。

(e) 次に、セラミックス原料体層20を仮焼結させる。この仮焼結において、結晶核が形成される。仮焼結は、たとえば酸素雰囲気下で、RTAにより行われること

20 ができる。

(f) 次に、セラミックス原料体層20を焼結させる。この焼結は、たとえば、酸素雰囲気下で、FA（ファーネス）により行うことができる。

なお、工程(a)～(e)を一つのサイクルとして、このサイクルを複数回行って

もよい。

25 (作用効果)

以下、第2の実施の形態に係るセラミックスの原料液を用いて、セラミックス膜を成膜した場合の作用効果について、説明する。

(1) 第1の原料液のみからなるセラミックスの原料液を焼成して、強誘電体 (S B T) 膜を形成する場合には、一般に、700℃程度の焼成温度でなければ、強誘電体膜に必要な所望の特性 (たとえば残留分極) が得られない。

しかし、第1の原料液と第2の原料液とを混合させた状態で、第1のセラミックス
5 の原料液を焼成し、セラミックス膜を形成する場合には、後述するように、500℃
程度の焼成温度でも強誘電体膜に必要な所望の特性を得ることができる。つまり、本
実施の形態によれば、より低温度で、所望の特性を有する強誘電体膜を形成すること
ができる。

(2) 第1の原料液に基づいて生成される材質と、第2の原料液に基づいて生成さ
10 れる材質とは、異なる。このため、たとえば、第1の原料液が結晶化する結晶化温度
と、第2の原料液が結晶化する結晶化温度とが異なることとなる。その結果、一方の
原料液の結晶化を、他方の原料液の結晶化に対して先行させることができる。したが
って、図1Bに示すように、一方の原料液に基づく結晶42間に、他方の原料液に基
づく結晶52を成長させることができる。つまり、一方の原料液に基づく結晶42と、
15 他方の原料液に基づく結晶52とが独立して成長していき、一方の原料液に基づく結晶
42間を埋めるように、他方の原料液に基づく結晶52が成長していくこととなる。そ
の結果、表面モフォロジが向上したセラミックス膜を形成することができる。

(3) また、第2の原料液に基づく結晶の配向し易い方向を、第1の原料液に基づく
結晶の配向し易い方向と異ならせることにより、一方の原料液に基づく結晶の結晶
20 成長が、他方の結晶の結晶成長に遮られることとなる。このため、この場合には、得
られるセラミックス膜の結晶を微結晶化させることができる。その結果、より表面モ
フォロジが改善したセラミックス膜を形成することができる。

(変形例)

上記の第2の実施の形態は、次の変形が可能である。

25 (1) 上記のセラミックス膜の製造工程を複数回実施して、セラミックス膜を形成
することができる。また、上記のセラミックス膜の製造工程と、公知のセラミックス
の原料によりセラミックス膜を製造する工程とを組み合わせることでセラミックス膜を形

成することができる。

(2) L S M C D法により、基体の上に原材料体を形成する方法は、たとえば次の方法を挙げることができる。図3は、L S M C D法により原材料体を基体の上に形成するための装置200を模式的に示す断面図である。

- 5 第1の原料液210は、噴霧器230によりメッシュ240に送られる。メッシュ240を通過した第1の原料液210は、ミスト250となり、基体10の上に供給される。また、第2の原料液220も噴霧器232によりメッシュ240に送られ、メッシュ240を通過した第2の原料液220は、ミスト250となり、基体10の上に供給される。こうして、ミスト250が基体10の上に積み重なっていくことにより、原材料体が形成される。ミスト250の粒径は、たとえば10～200nmである。

第1の原料液210および第2の原料液220は、同時に基体10の上に供給されることができる。または、第1の原料液210および第2の原料液220は、交互に供給されることもできる。

- 15 第1の原料液210および第2の原料液220を同時に基体10の上に供給した場合には、原材料体は、たとえば、図4Aに示すように、第1の原料液210に起因する第1のミスト210aと、第2の原料液220に起因する第2のミスト220aとが入りまじった態様をとる。

- 第1の原料液210および第2の原料液220を交互に供給する場合には、原材料体は、たとえば、図4Bに示すように、第1の原料液210に起因する第1のミスト210aと、第2の原料液220に起因する第2のミスト220aとが、それぞれ一つの層を構成することができる。すなわち、同一の層は、同一の原料に起因するミストから構成されている。

- さらに、第1の原料液210および第2の原料液220を交互に供給する場合であっても、次の方法により、異なる原料に起因するミストから異なる結晶構造を同一の層に形成することが可能である。

すなわち、図3および図12に示すように、第1の原料液210に起因する第1の

ミスト 210 a を基体 10 の上に平面的に散在するように供給した後、第 1 のミストに含まれる溶媒を飛ばすための加熱を行う。この時点で、基体 10 上には、第 1 のミスト 210 a が平面的に散在している。

この状態で、第 2 の原料液 220 に起因する第 2 のミスト 220 a を供給することにより、第 1 のミスト 210 a 相互の間に第 2 のミスト 220 a を介在させることができる。

その後、熱処理することにより、第 1 のミスト 210 a および第 2 のミスト 210 b を結晶化させてセラミックス膜 30 を形成する。セラミックス膜 30 は、図 13 に示すように、第 1 のミスト 210 a に起因する第 1 の結晶 42 と、第 2 のミスト 210 b に起因する第 2 の結晶 52 とが形成される。これにより、少なくとも第 1 の結晶相をセラミックス膜の平面方向に断続的に備えたセラミックス膜を容易に得ることができる。

また、第 2 のミスト 220 a を形成する代わりに、基体 10 上に第 1 のミスト 210 a が平面的に散在している状態で、スピンコート法により第 2 の原料液を塗布することにより、第 1 のミスト 210 a 相互の間に第 2 の原料液を介在させることができる。この方法によっても、少なくとも第 1 の結晶相をセラミックス膜の平面方向に断続的に備えたセラミックス膜を容易に得ることができる。

(4) さらに、第 2 の実施の形態で述べた原料の組合せであって、原料を溶かした溶媒を異なる極性のものにしてもよい。この場合には、原料同士が相分離しやすいので、異なる原料に起因する結晶をセラミックス膜の平面方向に断続的に形成するのが容易になる。

たとえば、一方の溶媒を水溶性のものとし、他方を非水溶性のものとすることが可能である。さらに具体的には、水溶性溶媒としては、酢酸塩、硝酸塩等が挙げられ、非水溶性溶媒としてはブタノール等が利用可能である。

[第 3 の実施の形態]

(第 2 のセラミックスの原料液)

第 2 のセラミックスの原料液は、第 3 の原料液と第 4 の原料液とを混合して使用さ

れる溶液である。第2のセラミックスの原料液は、熱分解することによりセラミックス膜が得られるような原料液であることができる。第3の原料液と、第4の原料液とは、生成する材質の種類が異なる関係にある。第3および第4の原料液は、たとえば、

- 1) 金属有機化合物（たとえば金属アルコキシド、金属カルボン酸）や金属無機化合物（たとえば金属硝酸塩、金属塩化物）を溶媒（たとえば水、アルコール、エステル、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ケトン、エーテル、または、これらの混合物）に溶解させた液、
- 2) 溶媒中で金属化合物を加水分解反応、縮合反応などをさせた液、
- 3) 金属アルコキシドの加水分解により得られるゾル・ゲル液であることができる。

以下、第3の原料液と第4の原料液とを具体的に説明する。

- 10 第3の原料液は、P Z T系の強誘電体を生成するための原料液である。P Z T系の強誘電体としては、P b Z r T i O系の強誘電体（たとえば $P b Z r_y T i_{1-y} O_3$ ）、 $P b L a Z r T i O$ 系の強誘電体（たとえば $P b_{1-x} L a_x Z r_y T i_{1-y} O_3$ ）を挙げることができる。第3の原料液には、強誘電体を構成する金属元素が含まれている。この第3の原料液に含まれる強誘電体の構成金属元素の量は、所望とする強誘電体の量、
- 15 および、所望とする強誘電体中の構成金属元素の原子数の比を考慮して決定される。

- 第3の原料液の具体例としては、P b Z r T i O系の強誘電体を例にとると、酢酸鉛三水和物、ジルコニウムブトキシド、チタンイソプロポキシドが1-メトキシ-2-プロパノール中に含まれる液を挙げることができる。酢酸鉛三水和物、ジルコニウムブトキシド、チタンイソプロポキシドの使用量は、所望とする強誘電体中の構成金属元素の原子数の比や、所望とする強誘電体の量を考慮して、決定される。
- 20

- 第4の原料液は、AサイトがP bであるA B O系酸化物を生成するための原料液である。AサイトがP bでないと、P Z T系酸化物のP bが収まるべきサイトに、P b以外の元素が収まる場合が生じ、強誘電体膜の特性に悪影響を及ぼすことがある。AサイトがP bであるA B O系酸化物としては、P b G e O系の酸化物（ $P b_5 G e_3 O_{11}$ ）、 $P b M o O$ 系の酸化物（ $P b_2 M o O_5$ ）、P b V O系の酸化物（ $P b_2 V O_5$ ）、P b C r O系の酸化物（ $P b_2 C r O_5$ ）、P b S i O系の酸化物（ $P b_5 S i_3 O_{11}$ ）、P b W O系の酸化物（ $P b_2 W O_5$ ）、P b S n O系の酸化物（ $P b S n O_3$ ）、P b G
- 25

e Si O系の酸化物 ($Pb_5Ge_2SiO_{11}$) を挙げることができる。これらの酸化物は1種または2種以上を用いることができる。なお、ABO系酸化物のBサイトの元素を変えることにより、第2の原料液に基づく結晶の結晶化温度を変えることができる。また、ABO系酸化物は、強誘電体であっても、常誘電体であってもよい。常誘電体
5 の場合、BサイトはGe, Si, Snのいずれかまたはそれらの複合が好ましい。

第4の原料液の具体例としては、PbGeO系の酸化物を例にとると、1-メトキシ-2-プロパノール中に、ゲルマニウムエトキシドおよび鉛ブトキシドを溶解した液を挙げることができる。ゲルマニウムエトキシドおよび鉛ブトキシドの使用量は、所望とする酸化物の構成金属元素の原子数の比や、所望とする酸化物の量を考慮して、
10 決定される。

第3の原料液と第4の原料液とは、第3の原料液に基づいて得られる強誘電体と、第4の原料液に基づいて得られるABO系酸化物とのモル比が、100 : 20 ~ 100 : 100となるように混合されることが好ましい。

(第2のセラミックス膜の製造例)

15 第2のセラミックスの原料液の成膜方法は、第2の実施の形態で示した方法であることができる。

(作用効果)

以下、第3の実施の形態に係るセラミックスの原料液を用いて、セラミックス膜を成膜した場合の作用効果について説明する。

20 (1) 本実施の形態に係るセラミックスの原料液によれば、第3の原料液のみを焼成して強誘電体膜を形成する場合において、所定の特性をだすために必要な焼成温度よりも低い焼成温度で、所定の特性を有する強誘電体膜を形成することができる。つまり、本実施の形態によれば、より低温度で、所望の特性を有する強誘電体膜を形成することができる。

25 (2) 第3の原料液に基づいて生成される材質と、第4の原料液に基づいて生成される材質とは、異なる。このため、たとえば、第3の原料液が結晶化する結晶化温度と、第4の原料液が結晶化する結晶化温度とが異なることとなる。その結果、第2の

実施の形態と同様に、表面モフォロジが向上したセラミックス膜を形成することができる。

第3の実施の形態は、第2の実施の形態で示した変形例をとることができる。

[第4の実施の形態]

5 (第3のセラミックスの原料液)

第3のセラミックスの原料液は、第5の原料液と第6の原料液とを混合して使用される原料液である。第3のセラミックスの原料液は、熱分解することによりセラミックス膜が得られるような原料液であることができる。第5の原料液と、第6の原料液とは、生成する材質の種類が異なる関係にある。第5および第6の原料液は、たとえば、1) 金属有機化合物 (たとえば金属アルコキシド、金属カルボン酸) や金属無機化合物 (たとえば金属硝酸塩、金属塩化物) を溶媒 (たとえば水、アルコール、エステル、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ケトン、エーテル、または、これらの混合物) に溶解させた液、2) 溶媒中で金属化合物を加水分解反応、縮合反応などをさせた液、3) 金属アルコキシドの加水分解により得られるゾル・ゲル液であることができる。

以下、第5の原料液と第6の原料液とを具体的に説明する。

第5の原料液は、Bi系層状ペロブスカイト構造を有する強誘電体またはPZT系の強誘電体を生成するための原料液である。Bi系層状ペロブスカイト構造を有する強誘電体としては、第1のセラミックスの原料液で示したものを適用できる。PZT系の強誘電体としては、第1のセラミックスの原料液で示したものを適用できる。第5の原料液の具体例としては、Bi系層状ペロブスカイト構造を有する強誘電体の場合には第1の原料液 (第2の実施の形態) の具体例を適用でき、PZT系の強誘電体の場合には第3の原料液 (第3の実施の形態) の具体例を適用できる。

第6の原料液は、AGeO系の酸化物を生成するための原料液である。BサイトがGeである酸化物は、融点が700℃近傍と低いため、プロセスの低温化を図ることができる。AGeO系の酸化物におけるAサイトとしては、たとえば、アルカリ土類金属、希土類元素 (特にCe)、Zr、Sr、Biを挙げることができる。ZrGe

5 O系の酸化物としてはたとえば $ZrGeO_4$ を挙げることができ、 $SrGeO$ 系の酸化物としてはたとえば $Sr_5Ge_3O_{11}$ を挙げることができる。第6の原料液の具体例としては、 $BiGeO$ 系の酸化物の場合には、第2の原料液（第2の実施の形態）の具体例を適用できる。 $AGeO$ 系の酸化物は、常誘電体であってもよいし、強誘電体であ

第5の原料液と第6の原料液とは、第5の原料液に基づいて得られる強誘電体と、第6の原料液に基づいて得られる ABO 系酸化物とのモル比が、 $100:20\sim100:100$ となるように混合されることが好ましい。

（第3のセラミックス膜の製造例）

10 第3のセラミックスの原料液の成膜方法は、第1のセラミックスの原料液の成膜方法で示した方法であることができる。

（作用効果）

以下、第4の実施の形態に係るセラミックスの原料液を用いて、セラミックス膜を成膜した場合の作用効果について説明する。

15 （1）本実施の形態に係るセラミックスの原料液によれば、第5の原料液のみを焼成して強誘電体膜を形成する場合において、所定の特性をだすために必要な焼成温度よりも低い焼成温度で、所定の特性を有する強誘電体膜を形成することができる。つまり、本実施の形態によれば、より低温度で、所望の特性を有する強誘電体膜を形成することができる。

20 （2）第5の原料液に基づいて生成される材質と、第6の原料液に基づいて生成される材質とは、異なる。このため、たとえば、第5の原料液が結晶化する結晶化温度と、第6の原料液が結晶化する結晶化温度とが異なることとなる。その結果、第2の実施の形態と同様に、表面モフォロジが向上したセラミックス膜を形成することができる。

25 （3）また、第6の原料液に基づく結晶の配向し易い方向を、第5の原料液に基づく結晶の配向し易い方向と異ならせることにより、一方の原料液に基づく結晶の結晶成長が、他方の結晶の結晶成長に遮られることとなる。このため、この場合には、得

られるセラミックス膜の結晶を微結晶化させることができる。その結果、より表面モフォロジが改善したセラミックス膜を形成することができる。

第4の実施の形態は、第2の実施の形態で示した変形例をとることができる。

[第5の実施の形態]

5 以下、第5の実施の形態に係る多層セラミックス膜の製造例を説明する。

(第1の多層セラミックス膜の製造例)

以下、第1の多層セラミックス膜の製造例を説明する。図5は、第1の多層セラミックス膜の製造プロセスを模式的に示す断面図である。

まず、図5Aに示すように、基体10の上に、塗布法により、強誘電体を生成する
10 ための主液層312を形成する。主液層312の材料としては、第2の実施の形態における第1の原料液、第3の実施の形態における第3の原料液を挙げることができる。

次に、主液層312の上に、強誘電体または常誘電体を生成するための副液層322を形成する。なお、副液層322の材料は、主液層312の材料よりも結晶化温度が低いものが選択される。また、副液層322の材料としては、結晶化した後、層状
15 構造を有さない酸化物が生じるような材料が選択される。副液層322の材料としては、主液層312の材料によって異なるが、主液層312を結晶化させるとSBT系の強誘電体が生成される場合には、副液層322の材料は、たとえばBiGeO系、BiSiO系、SrGeO系である。

次に、熱処理をすることにより、図5Cに示すように、主液層312および副液相
20 322を結晶化させて、主結晶層310と副結晶層320とからなるセラミックス膜300を形成する。

第1の多層セラミックス膜の製造例によれば、次の作用効果が奏される。

副液層322は、主液層312に比べて結晶化温度が低い材料が選択されている。このため、結晶化の初期段階において、図5Bに示すように、副液層322は、主液
25 層312に対して優先的に結晶化が進行していく。その結果、副液層322において生じた結晶は、主液層312の結晶化においてシードとして機能する。したがって、主液層312の結晶化は、副液層322側と、基体10側とから進行していくことに

なる。このため、主液層 3 1 2 における結晶のグレインサイズを小さくすることができる。

また、副液層 3 2 2 の材料として、結晶化した後、層状構造を有さないような酸化物が生じる材料を用いられている。このため、副液層 3 2 2 において、結晶が等方的に結晶成長していく。その結果、表面が平坦な副結晶層 3 2 0 が形成され、セラミックス膜 3 0 0 の表面モフォロジを向上させることができる。

なお、図 6 A に示すように、副液層 3 3 2 を、基体 1 0 と主液層 3 1 2 との間に介在させて、主結晶層 3 1 0 と副結晶層 3 2 0, 3 3 0 とからなるセラミックス膜 3 0 0 を形成することもできる。

10 (第 2 の多層セラミックス膜の製造例)

以下、第 2 の多層セラミックス膜の製造例について説明する。図 7 は、第 2 の多層セラミックス膜の製造プロセスを模式的に示す断面図である。

第 2 の多層セラミックス膜の製造例は、主液層 4 1 2, 4 3 2 間に、副液層 4 2 2 を介在させている点で、第 1 の多層セラミックス膜の製造例と異なる。

すなわち、基体 1 0 の上に、主液層 4 1 2、副液層 4 2 2、主液層 4 3 2 および副液層 4 4 2 を順次積層させる。そして、これらの層を結晶化させることにより、主結晶層 4 1 0, 4 3 0 および副結晶層 4 2 0, 4 4 0 とからなるセラミックス膜 4 0 0 を形成する。

なお、副液層 4 2 2, 4 4 2 は、第 1 の多層セラミックス膜の製造例と同様に、主液層 4 1 2, 4 4 2 と比べて結晶化温度が低い材料から選択される。

このように主液層 4 1 2, 4 3 2 間に副液層 4 2 2 を介在させることにより、副液層 4 2 2 において生成した結晶が、主液層 4 1 2, 4 3 2 における結晶の結晶成長を止めるストッパーとしての役割を果たす。このため、副結晶層 4 2 0 の両サイドにある主結晶層 4 1 0, 4 3 0 の結晶のグレインサイズを小さくすることができる。

25 (第 3 の多層セラミックス膜の製造例)

以下、第 2 の多層セラミックス膜の製造例について説明する。図 8 は、第 3 の多層セラミックス膜の製造プロセスを模式的に示す断面図である。

第3の多層セラミックス膜の製造例は、主液層512の材料が副液層522の材料より結晶化温度の低い材料である点で、第1の多層セラミックス膜の製造例と異なる。

この場合において、主液層512の材料としては、第2の実施の形態における第1の原料液、および、第3の実施の形態における第3の原料液を挙げることができる。

- 5 主液層512の材料がPZT系の強誘電体を生成するものである場合には、副液層522の材料は、PbWO系、PbMoO系であることができる。

- この主液層512および副液層522を結晶化させることにより、表面モフォロジが向上したセラミックス膜を形成することができる。この理由は、次のとおりである。主液層512の材料は副液層522の材料より結晶化温度の低い材料からなる。このため、副液層522の結晶化は、主液層512に対して遅れて進行し、主液層512に基づいて形成された主結晶層510を覆うように、副液層522に基づいて結晶が生成することとなる。そして、この副液層522に基づいて生成した結晶は、層状構造を有していないため、副液層522に基づく結晶は等方的に成長していく。このため、表面が平坦化された副結晶層520が形成される。その結果、セラミックス膜500の表面において凹凸が少なくなるこになり、セラミックス膜500の表面モフォロジを向上させることができる。
- 10
- 15

- 上記の第1～第3の多層セラミックス膜の製造例において、主液層に基づく結晶粒と、副液層に基づく結晶粒とが、相互に異なる結晶層に拡散している場合がある。また、主液層における構成金属元素が副液層に拡散したり、また、副液層における構成金属元素が主液層に拡散したりする場合がある。このため、主液層に基づいて形成された主結晶層と、副液層に基づいて形成された副結晶層との界面は、明確となっていない場合がある。
- 20

- なお、結晶化温度は、一般に融点と相関関係がある。すなわち、一方の結晶が他方の結晶よりも結晶化温度が高い場合は、同時に、一方の結晶は他方の結晶よりも融点が高いという関係が一般的に成立している。
- 25

[第6の実施の形態]

(半導体装置)

以下、本発明のセラミックス膜の製造方法により得られたセラミックス膜が適用された半導体装置について説明する。本実施の形態においては、半導体装置として、強誘電体メモリ装置の例を示す。図2は、強誘電体メモリ装置を模式的に示す断面図である。

5 強誘電体メモリ装置5000は、CMOS領域R1と、このCMOS領域R1上に形成されたキャパシタ領域R2と、を有する。すなわち、CMOS領域R1は、半導体基板1と、この半導体基板1上に形成された素子分離領域2およびMOSトランジスタ3と、層間絶縁層4とを有する。キャパシタ領域R2は、下部電極5、強誘電体膜6および上部電極7から構成されるキャパシタC100と、下部電極5と接続され
10 た配線層8aと、上部電極7と接続された配線層8bと、絶縁層9とを有する。キャパシタC100における強誘電体膜6は、本発明のセラミックス膜の製造方法により形成されている。MOSトランジスタ3の不純物拡散層3aと、キャパシタ5を構成する下部電極5とは、ポリシリコンまたはタングステンからなるコンタクト層11によって接続されている。

15 以下、強誘電体装置の作用効果を説明する。

(1) 強誘電体膜を形成する場合には、溝や孔が生じることを考慮して、上部電極と下部電極との短絡を防ぐ必要から、強誘電体膜の厚さを厚くする必要がある。この上部電極と下部電極との短絡は、上部電極がイリジウム系の材質(Ir , IrO_2)からなるときに著しく生じる。しかし、本実施の形態においては、強誘電体装置500
20 0の強誘電体膜6は、本発明のセラミックス膜の製造方法により形成されている。このため、強誘電体膜6において表面モフォロジが改善されている。その結果、強誘電体膜6において表面モフォロジが改善された分だけ、強誘電体膜6の厚さを薄くすることができる。したがって、この強誘電体装置5000によれば、高集積化を図ることができる。さらに、図13に示すように、セラミックス膜の平面方向において、強
25 誘電体材料の結晶と常誘電体材料の結晶とが断続的に分散されていることによって、角型性の良いヒステリシス特性を得ることができる。これにより、このセラミックス膜をキャパシタ膜に用いた強誘電体メモリ装置はSN比が向上し、高速化を図ること

が可能となる。

また、本実施の形態によれば、上部電極 7 の材質としてイリジウム系の材質を適用できる、強誘電体膜 6 の膜厚の範囲を広げることができる。つまり、上部電極 7 の材質としてイリジウム系の材質を適用できる、強誘電体膜 6 の最も薄い厚さの限界を下
5 げることができる。

なお、イリジウム系の材質は、白金（Pt）に比べて、水素バリア性およびフェーティング特性に優れているという利点がある。

（2）強誘電体膜の表面において凹凸が生じた状態で強誘電体膜をエッチングすると、強誘電体膜の下地である下部電極の表面に、強誘電体膜の表面の凹凸形状が転写
10 されて、下部電極の表面モフォロジは劣化する。下部電極の表面モフォロジが劣化すると、下部電極に接続したい配線層と、下部電極との間において、コンタクト不良が発生する場合がある。

しかし、本実施の形態においては、強誘電体膜 6 の表面モフォロジが改善されている。このため、強誘電体膜 6 をエッチングした後に、下部電極 5 の表面モフォロジの
15 劣化を抑えることができる。その結果、確実に、配線層 8 a を下部電極 9 に電氣的に接続することができる。

（変形例）

本発明のセラミックス膜の製造方法により得られたセラミックス膜を適用することができる半導体装置は、強誘電体メモリに限定されず、各種半導体装置、たとえばD
20 RAMに適用することができる。具体的には、本発明のセラミックス膜は、DRAMのキャパシタにおける誘電体膜に適用することができる。この場合、誘電体膜は、キャパシタの大容量化を図る観点から、BSTのような高誘電率の常誘電体からなることができる。

また、本発明の製造方法により得られたセラミックス膜は、半導体装置への適用の
25 みではなく、他の用途、たとえば、アクチュエータに用いる圧電素子の圧電体に適用することができる。

次に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に制約されるものではない。

(実施例1)

主液は、次のようにして得た。2-エチルヘキサン酸ビスマスの濃度が0.1 mol/lのトルエン溶液1100 ml、2-エチルヘキサン酸ストロンチウムの濃度が0.1 mol/lのトルエン溶液400 ml、タンタルエトキシドの濃度が0.1 mol/lのトルエン溶液1000 ml、2-エチルヘキサン酸100 gを混合し、混合液を調製した。この混合液を、窒素雰囲気下、120℃で1時間加熱還流し、溶媒を常圧留去した。これに、 $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_x$ (SBT) としての酸化物濃度が0.1 mol/lになるようにトルエンを加え、主液を得た。

一方、副液は、次のようにして得た。2-エチルヘキサン酸ビスマスの濃度が0.1 mol/lのトルエン溶液2000 mlに、ゲルマニウムエトキシドの濃度が0.1 mol/lのトルエン溶液1500 ml、および、2-エチルヘキサン酸100 gを混合した。この溶液を、窒素雰囲気下、120℃で1時間加熱還流した後、溶媒を常圧留去した。これに、 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ としての酸化物濃度が0.1 mol/lになるようにトルエンを加え、副液を得た。

得られた主液と副液とを混合して、混合体積比が異なる7種類の混合液を得た。混合液の主液と副液との混合体積比は、100:1、100:10、100:20、100:50、100:100、100:150、100:200とした。

これら7種類の混合液および主液のみの溶液のそれぞれから、強誘電体膜を形成した。

なお、成膜方法は、図9に示す方法により行った。前処理加熱工程、溶液塗布工程、乾燥熱処理工程、脱脂熱処理工程および仮焼結工程の一連の工程を2回行った。そして、最後に焼結させて、成膜した。なお、具体的な条件を下記する。前処理加熱工程は、180℃で30秒間行った。混合液の塗布は、スピンコーター(2100 rpm)で、30秒間行った。乾燥熱処理は、窒素雰囲気下、160℃で1分間行われた。脱脂熱処理工程は、窒素雰囲気下、260℃で4分間行った。仮焼結は、酸素雰囲気下、

30秒間行った。なお、仮焼結の温度は、表1に示す焼成温度で行った。焼結は、酸素雰囲気下、60分間行った。なお、焼結の温度は、表1に示す焼成温度で行った。また、成膜された膜の厚さは、50nmであった。

それぞれの強誘電体膜のPr（残留分極値）を測定した。Prの測定結果を表1に示す。なお、Prの単位は、 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ である。

(表1)

混合体積比 (主液：副液)	焼成温度				
	400℃	450℃	500℃	600℃	700℃
主液のみ	ND	ND	ND	ND	8
100：1	ND	ND	ND	ND	9
100：10	ND	1	2	3	8
100：20	ND	3	7	9	9
100：50	ND	5	8	8	9
100：100	ND	3	7	9	8
100：150	ND	3	2	3	5
100：200	ND	2	3	3	4

「ND」は、検出不可を意味する。

SBTが強誘電体である強誘電体メモリ装置を製造する場合、焼成温度が600℃以下でないと、ある程度の集積度を有する強誘電体メモリ装置を製造することが難しい。また、強誘電体メモリ装置において、強誘電体キャパシタのPrは、7以上有することが好ましい。表1において、焼成温度が600℃以下において、Prが7以上のデータを有する混合体積比（主液：副液）は、100：20～100：100である。このため、主液と副液との混合体積比は、100：20～100：100の範囲内にあることが好ましい。

なお、主液は、 $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_x$ が主液1リットル当たり0.1mol生成するように調製されている。また、副液も、 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ が副液1リットル当たり0.1mol生成するように調製されている。このため、主液と副液との混合体積比は、同時に、主液に基づいて生成される $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_x$ と、副液に基づいて生成される $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ とのモル比を示すこととなる。したがって、主液と副液とは、主液に基づいて生成される $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_x$ と、副液に基づいて生成される $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ とのモル比が、100：20～100：100となるように混合されることが好ましい。

また、主液のみからなる場合には、焼成温度が700℃以上でないと、Prに関して所定の特性がでていない。一方、主液に副液を混合することにより、焼成温度が500℃程度でも、Prに関して所定の特性がでている。これにより、主液に副液を混合して成膜すると、低温化を図ることができることがわかる。

5 (実施例2)

主液は、次のようにして得た。2-メトキシエタノール1000ml中に、チタンイソプロポキシド85.3gおよびビスマスブトキシド139.2gを添加した。この2-メトキシエタノールを、窒素雰囲気下、125℃で1時間加熱還流した後、室温に戻した。これに、ランタンイソプロポキシド23.7gを加えて室温で2時間攪拌した。さらに、水1.3gを加えて室温で1時間攪拌した後、2-メトキシエタノールを加えて $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ としての酸化物濃度が0.07mol/lになるように調製し、主液を得た。

一方、副液は、次のようにして得た。2-メトキシエタノール1000ml中に、ゲルマニウムエトキシド75.9gとビスマスブトキシド171.3gを添加した。この2-メトキシエタノールを、窒素雰囲気下、125度で1時間加熱還流した後、室温に戻した。これに水1.3gを加えて室温で1時間攪拌した後、2-メトキシエタノールを加えて $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ としての酸化物濃度が0.07mol/lになるように調製し、副液を得た。

得られた主液と副液とを混合して、混合比が異なる7種類の混合液を得た。混合液の主液と副液との混合比は、100:1、100:10、100:20、100:50、100:100、100:150、100:200とした。

これら7種類の混合液および主液のみの溶液のそれぞれから、強誘電体膜を形成した。なお、成膜方法は、実施例1と同様である。

実施例2においても、Prに関して、実施例1と同様の傾向があった。

25 (実施例3)

主液は、次のようにして得た。キシレン100ml中に、タンタルエトキシド81.2gおよび2-エチルヘキサン酸170gを加え、これにストロンチウムイソプロポ

キシド 20.6 g を加えて 120℃ で 2 時間攪拌し、キシレン、生成したアルコール、余剰な 2-エチルヘキサン酸を 180℃ で常圧留去した。これに 2-エチルヘキサン酸ビスマスの濃度が 1.0 mol/l のキシレン溶液 200 ml を加えた。その後、SrBi₂Ta₂O_x としての酸化物濃度が 0.2 mol/l になるように、キシレンを加えて調製した。さらに、酢酸ブチルを加えて SrBi₂Ta₂O_x としての酸化物濃度が 0.1 mol/l になるように調製し、主液を得た。

副液は、次のようにして得た。2-エチルヘキサン酸ビスマスの濃度が 0.1 mol/l のキシレン溶液 1000 ml に、タングステンエトキシドの濃度が 0.1 mol/l のキシレン溶液 500 ml、2-エチルヘキサン酸 100 g を混合した。その混合液を、窒素雰囲気下、120℃ で 1 時間加熱還流した後、溶媒を常圧蒸留した。これにキシレンを加えて、Bi₂WO₆ としての酸化物濃度が 0.1 mol/l になるように調製し、副液を得た。

得られた主液と副液とを混合して、混合体積比が異なる 7 種類の混合液を得た。混合液の主液と副液との混合体積比は、100:1、100:10、100:20、100:50、100:100、100:150、100:200 とした。

これら 7 種類の混合液および主液のみの溶液のそれぞれから、強誘電体膜を形成した。なお、成膜方法は、実施例 1 と同様である。

実施例 3 においても、Pr に関して、実施例 1 と同様の傾向があった。

(実施例 4)

主液は、次のようにして得た。1-メトキシ-2-プロパノール 100 ml 中に、酢酸鉛三水和物 37.93 g、ジルコニウムブトキシド 19.95 g、チタンイソプロポキシド 13.64 g を添加し、窒素雰囲気下、120℃ で 1 時間加熱還流した。その後、アセチルアセトン 4.5 g および水 1.1 g を加えて、溶媒を常圧留去した。これに 1-メトキシ-2-プロパノールを加えて、Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ としての酸化物濃度が 0.3 mol/l となるように調製し、主液を得た。

一方、副液は、次のようにして得た。ゲルマニウムエトキシドの濃度が 0.5 mol/l の 1-メトキシ-2-プロパノール溶液 200 ml と、鉛ブトキシドの濃度が 0.

5 mol/lの1-メトキシ-2-プロパノール溶液250mlを混合した。この混合液を、窒素雰囲気下、120℃で1時間加熱還流した後、室温に戻した。その後、アセチルアセトン4.1gと水1.0gとを加えて溶媒を常圧留去した。これに、1-メトキシ-2-プロパノールを加えて、 $Pb_5Ge_3O_{11}$ としての酸化物濃度が0.15mol/lになるように調製し、副液を得た。

得られた主液と副液とを混合して、混合体積比が異なる7種類の混合液を得た。混合液の主液と副液との混合体積比は、100:1、100:10、100:20、100:50、100:100、100:150、100:200とした。

これら7種類の混合液および主液のみの溶液のそれぞれから、強誘電体膜を形成した。なお、成膜方法は、実施例1と同様である。

実施例4においても、Prに関して、実施例1と同様の傾向があった。

(表面モフォロジに関する実験例)

次に、表面モフォロジに関する実験結果を説明する。

図10は、実施例1に係る主液と副液との混合液から得た強誘電体膜の顕微鏡写真図である。図11は、比較例に係る強誘電体膜の顕微鏡写真図である。

なお、図10における実施例1に係る強誘電体膜は、主液と副液との混合体積比が、100:100の強誘電体膜である。比較例に係る強誘電体膜は、実施例1の成膜方法により、実施例1で示した主液のみの溶液を成膜することにより得た。なお、実施例および比較例ともに、強誘電体膜の厚さは50nmとした。

図10および図11に示すように、実施例に係る強誘電体膜は、比較例に係る強誘電体膜より、表面モフォロジが格段に向上していることがわかる。

本発明は、上記の実施の形態を超えない範囲で、種々の変更が可能である。

請 求 の 範 囲

1. 第1の結晶層および第2の結晶層が順次積層された積層体を含む、セラミックス膜であって、

5 前記第2の結晶層は、前記第1の結晶層に比べて融点が低い、セラミックス膜。

2. 請求項1において、

前記第1の結晶層と前記第2の結晶層との界面付近において、前記第1の結晶層の構成金属元素と、前記第2の結晶層の構成金属元素とが混在した領域が存在する、セラミックス膜。

10 3. 請求項1または2において、

前記第1の結晶層は、基体の上に、第3の結晶層を介して設けられ、

前記第3の結晶層は、前記第1の結晶層に比べて融点が低い、セラミックス膜。

4. 第1の結晶層、第2の結晶層および第3の結晶層の順で積層された結晶積層体を含む、セラミックス膜であって、

15 前記第2の結晶層は、前記第1の結晶層および前記第3の結晶層に比べて、融点が低い、セラミックス膜。

5. 請求項4において、

前記第1の結晶層と前記第2の結晶層との界面付近において、前記第1の結晶層の構成金属元素と、前記第2の結晶層の構成金属元素とが混在した領域が存在し、

20 前記第2の結晶層と前記第3の結晶層との界面付近において、前記第2の結晶層の構成金属元素と、前記第3の結晶層の構成金属元素とが混在した領域が存在する、セラミックス膜。

6. 請求項4または5において、

前記第3の結晶層の上にさらに第4の結晶層が設けられ、

25 前記第4の結晶層は、前記第3の結晶層より融点が低く、

前記第3の結晶層と前記第4の結晶層との界面付近において、前記第3の結晶層の構成金属元素と、前記第4の結晶層の構成金属元素とが混在した領域が存在する、セ

ラミックス膜。

7. 第1の結晶層および第2の結晶層が順次積層された積層体を含む、セラミックス膜であって、

前記第2の結晶層は、前記第1の結晶層に比べて融点が高い、セラミックス膜。

5 8. 請求項7において、

前記第1の結晶層と前記第2の結晶層との界面付近において、前記第1の結晶層の構成金属元素と、前記第2の結晶層の構成金属元素とが混在した領域が存在する、セラミックス膜。

9. 請求項1～8のいずれかに記載のセラミックス膜を含むキャパシタを有する、半
10 導体装置。

10. 請求項1～8のいずれかに記載のセラミックス膜を含む素子。

11. 下部電極と、該下部電極上に形成された、第1の結晶および第2の結晶を含むセラミックス膜と、該セラミックス膜上に形成された上部電極を備えた強誘電体キャパシタであって、

15 前記第1の結晶はBi系層状ペロブスカイト構造を有し、

前記第2の結晶はBiをAサイトに持つABO系酸化物であり、

前記セラミックス膜の平面方向において、前記第1の結晶が断続して形成され、前記第2の結晶が前記第1の結晶相互間に介在するように形成されたセラミックス膜を備えた強誘電体キャパシタ。

20 12. 第1の原料液と、第2の原料液とを含むセラミックスの原料液を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、

前記第1の原料液と前記第2の原料液とは、種類が異なる関係にあり、

前記第1の原料液は、Bi系層状ペロブスカイト構造を有する強誘電体を生成するための原料液であり、前記第2の原料液は、AサイトがBiであるABO系酸化物を
25 生成するための原料液であり、

前記第1の原料液が含む溶媒と前記第2の原料液が含む溶媒とは、極性の異なる関係にあり、

前記第1の原料液と前記第2の原料液が相分離した状態で成膜することにより、前記セラミックス膜の平面方向において、前記第1の原料液からなる第1の結晶が断続して形成され、前記第2の原料液からなる第2の結晶が前記第1の結晶相互間に介在するように形成される、セラミックス膜の製造方法。

5 13. 請求項12において、

前記第1の原料液が含む溶媒と第2の原料液が含む溶媒のどちらか一方が水溶性であり、他方が非水溶性である、セラミックス膜の製造方法。

14. 請求項12または13において、

10 前記第1の原料液に基づいて生成される強誘電体と、前記第2の原料液に基づいて生成されるABO系酸化物とのモル比は、100:20~100:100である、セラミックス膜の製造方法。

15. 第1の原料液と、第2の原料液とを含むセラミックスの原料液を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、

前記第1の原料液と前記第2の原料液とは、種類が異なる関係にあり、

15 前記第1の原料液は、Bi系層状ペロブスカイト構造を有する強誘電体を生成するための原料液であり、前記第2の原料液は、AサイトがBiであるABO系酸化物を生成するための原料液であり、

前記第1の原料液が含む溶媒と前記第2の原料液が含む溶媒とは、極性の異なる関係にあり、

20 前記第1の原料液に起因するミストを基体上に散在するように形成した後、この基体上に前記第2の原料液の膜を形成することにより、

前記セラミックス膜の平面方向において、前記第1の原料液からなる第1の結晶が断続して形成され、前記第2の原料液からなる第2の結晶が前記第1の結晶相互間に介在するように形成される、セラミックス膜の製造方法。

25 16. 請求項15において、

前記第1の原料液に起因するミストが散在する基体上に、前記第2の原料液の膜がミスト化された状態で形成される、セラミックス膜の製造方法。

17. 請求項15において、

前記第1の原料液に起因するミストが散在する基体上に、前記第2の原料液の膜が
スピコート法によって形成される、セラミックス膜の製造方法。

18. 下部電極と、該下部電極上に形成された、第1の結晶および第2の結晶を含む
5 セラミックス膜と、該セラミックス膜上に形成された上部電極を備えた強誘電体キャ
パシタであって、

前記第1の結晶はPZT系ペロブスカイト構造を有し、

前記第2の結晶はPbをAサイトに持つABO系酸化物であり、

前記セラミックス膜の平面方向において、前記第1の結晶が断続して形成され、前
10 記第2の結晶が前記第1の結晶相互間に介在するように形成されたセラミックス膜
を備えた強誘電体キャパシタ。

19. 第3の原料液と、第4の原料液とを含むセラミックスの原料液を結晶化すること
により、セラミックス膜を形成する工程を含み、

前記第3の原料液と前記第4の原料液とは、種類が異なる関係にあり、

15 前記第3の原料液は、PZT系の強誘電体を生成するための原料液であり、

前記第4の原料液は、AサイトがPbであるABO系酸化物を生成するための原料
液であり、

前記第3の原料液が含む溶媒と第4の原料液が含む溶媒とは、極性の異なる関係に
あり、

20 前記第3の原料液と前記第4の原料液が相分離した状態で成膜することにより、

前記セラミックス膜の平面方向において、前記第3の原料液からなる第3の結晶が
断続して形成され、前記第4の原料液からなる第4の結晶が前記第3の結晶相互間に
介在するように形成される、セラミックス膜の製造方法。

20. 請求項19において、

25 前記第3の原料液が含む溶媒と第4の原料液が含む溶媒のどちらか一方が水溶性で
あり、他方が非水溶性である、セラミックス膜の製造方法。

21. 請求項19または20において、

前記第3の原料液に基づいて生成される強誘電体と、前記第4の原料液に基づいて生成されるABO系酸化物とのモル比は、100:20~100:100である、セラミックス膜の製造方法。

22. 第3の原料液と、第4の原料液とを含むセラミックスの原料液を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、

前記第3の原料液と前記第4の原料液とは、種類が異なる関係にあり、

前記第3の原料液は、PZT系強誘電体を生成するための原料液であり、前記第4の原料液は、AサイトがPbであるABO系酸化物を生成するための原料液であり、

前記第3の原料液が含む溶媒と第4の原料液が含む溶媒とは、極性の異なる関係にあり、

前記第3の原料液に起因するミストを基体上に散在するように形成した後、この基体上に前記第4の原料液の膜を形成することにより、

前記セラミックス膜の平面方向において、前記第3の原料液からなる第3の結晶が断続して形成され、前記第4の原料液からなる第4の結晶が前記第3の結晶相互間に介在するように形成される、セラミックス膜の製造方法。

23. 請求項22において、

前記第3の原料液に起因するミストが散在する基体上に、前記第4の原料液の膜がミスト化された状態で形成される、セラミックス膜の製造方法。

24. 請求項22において、

前記第3の原料液に起因するミストが散在する基体上に、前記第4の原料液の膜がスピコート法によって形成される、セラミックス膜の製造方法。

25. 下部電極と、該下部電極上に形成された、第1の結晶および第2の結晶を含むセラミックス膜と、該セラミックス膜上に形成された上部電極を備えた強誘電体キャパシタであって、

前記セラミックス膜の平面方向において、前記第1の結晶が断続して形成され、前記第2の結晶が前記第1の結晶相互間に介在するように形成されたセラミックス膜を備えた強誘電体キャパシタ。

26. 第1の原料液と、第2の原料液とを含むセラミックスの原料液を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、

前記第1の原料液と前記第2の原料液とは、種類が異なる関係にあり、

前記第1の原料液は、強誘電体を生成するための原料液であり、

5 前記第2の原料液は、ABO系酸化物を生成するための原料液であり、

前記第1の原料液が含む溶媒と第2の原料液が含む溶媒とは、極性の異なる関係にあり、

前記第1の原料液と前記第2の原料液が相分離した状態で成膜することにより、

10 前記セラミックス膜の平面方向において、前記第1の原料液からなる第1の結晶が断続して形成され、前記第2の原料液からなる第2の結晶が前記第1の結晶相互間に介在するように形成される、セラミックス膜の製造方法。

27. 請求項26において、

前記第1の原料液が含む溶媒と第2の原料液が含む溶媒のどちらか一方が水溶性であり、他方が非水溶性である、セラミックス膜の製造方法。

15 28. 請求項26または27において、

前記第1の原料液に基づいて生成される強誘電体と、前記第2の原料液に基づいて生成されるABO系酸化物とのモル比は、100:20~100:100である、セラミックス膜の製造方法。

20 29. 第1の原料液と、第2の原料液とを含むセラミックスの原料液を結晶化することにより、セラミックス膜を形成する工程を含み、

前記第1の原料液と前記第2の原料液とは、種類が異なる関係にあり、

前記第1の原料液は、強誘電体を生成するための原料液であり、前記第2の原料液は、ABO系酸化物を生成するための原料液であり、

25 前記第1の原料液が含む溶媒と第2の原料液が含む溶媒とは、極性の異なる関係にあり、

前記第1の原料液に起因するミストを基体上に散在するように形成した後、この基体上に前記第2の原料液の膜を形成することにより、

前記セラミックス膜の平面方向において、前記第1の原料液からなる第1の結晶が断続して形成され、前記第2の原料液からなる第2の結晶が前記第1の結晶相互間に介在するように形成される、セラミックス膜の製造方法。

30. 請求項29において、

- 5 前記第1の原料液に起因するミストが散在する基体上に、前記第2の原料液の膜がミスト化された状態で形成される、セラミックス膜の製造方法。

31. 請求項29において、

前記第1の原料液に起因するミストが散在する基体上に、前記第2の原料液の膜がスピコート法によって形成される、セラミックス膜の製造方法。

- 10 32. 第1の噴射器を用いて第1の原料液をミスト化する工程と、

第2の噴射器を用いて第2の原料液をミスト化する工程と、

前記ミスト化された第1の原料液と前記ミスト化された第2の原料液を基体上に同時に散在させる工程とを備え、

- 15 前記第1の原料液と前記第2の原料液に起因して形成されるセラミックス膜の平面方向において、前記第1の原料液に起因する結晶が断続して形成される、セラミックス膜の製造方法。

33. 下部電極と、該下部電極上に形成された、第1の結晶および第2の結晶を含むセラミックス膜と、該セラミックス膜上に形成された上部電極を備えた強誘電体キャパシタであって、

- 20 前記第1の結晶はPZT系のペロブスカイト構造を有し、

前記第2の結晶はSiをBサイトに持つABO系酸化物であり、

前記セラミックス膜の平面方向において、前記第1の結晶が断続して形成され、前記第2の結晶が前記第1の結晶相互間に介在するように形成されたセラミックス膜を備えた強誘電体キャパシタ。

- 25 34. 請求項33において、

さらに、前記ABO系酸化物のBサイトにGeを含む、強誘電体キャパシタ。

35. 請求項11、18および25のいずれかに記載のキャパシタを含む、半導体装

置。

36. 請求項11, 18および25のいずれかに記載のセラミックス膜を含む素子。

37. セラミックス膜の平面方向において、第1の結晶が断続して形成され、第2の結晶が前記第1の結晶相互間に介在する、セラミックス膜。

FIG. 1A

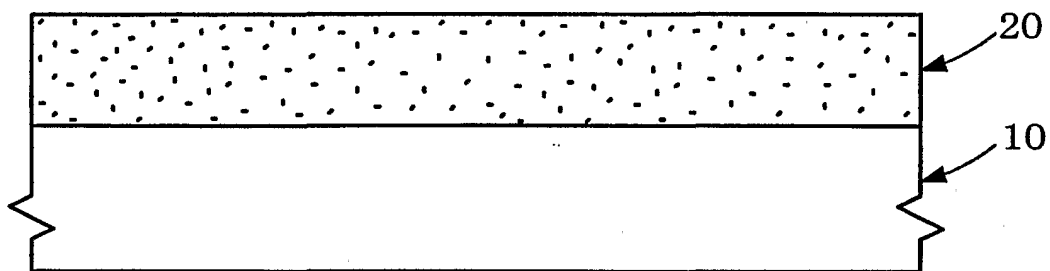


FIG. 1B

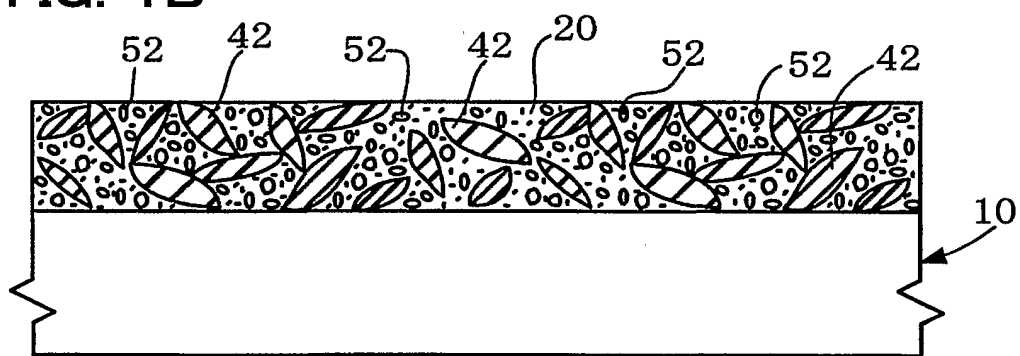


FIG. 1C

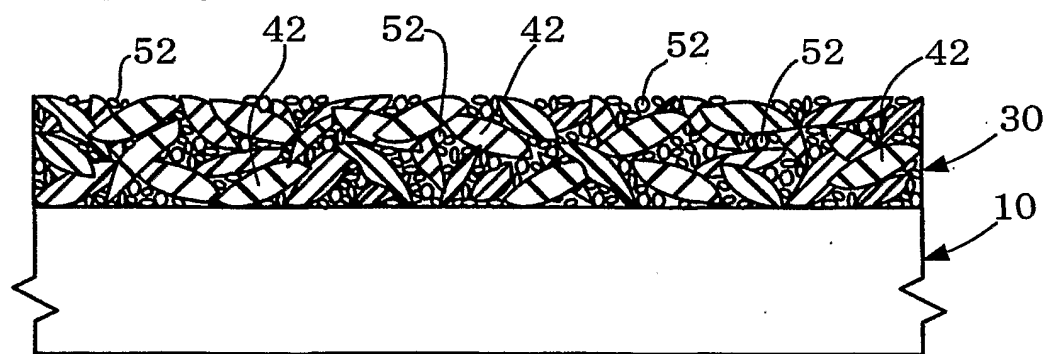


FIG. 2

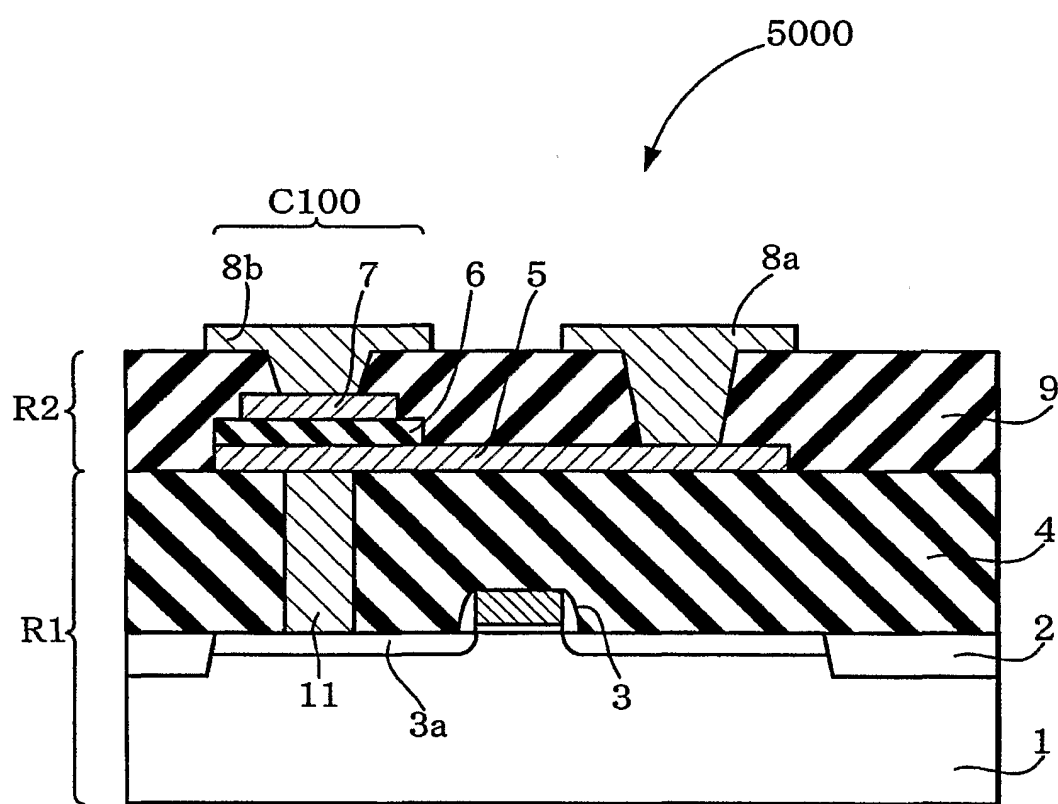


FIG. 3

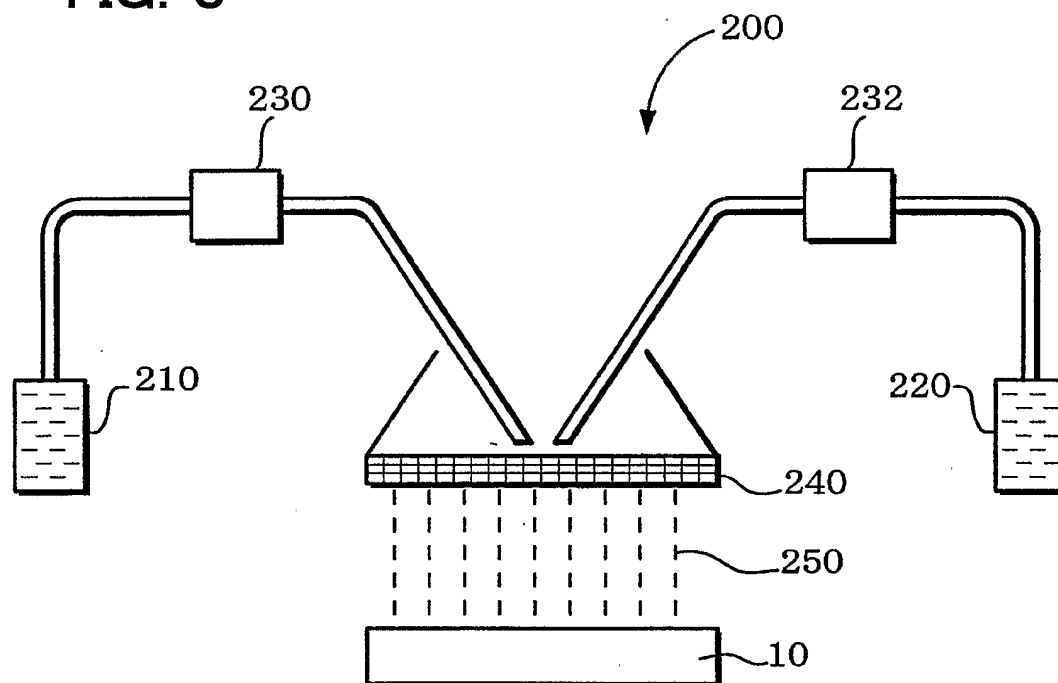


FIG. 4A

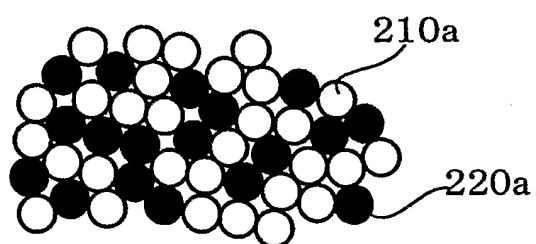


FIG. 4B

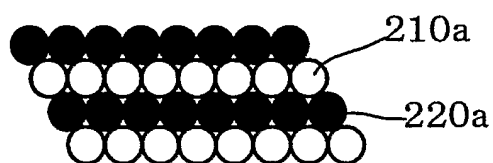


FIG. 5A

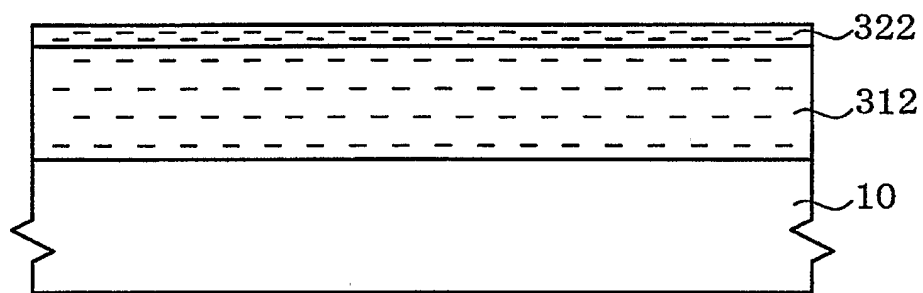


FIG. 5B

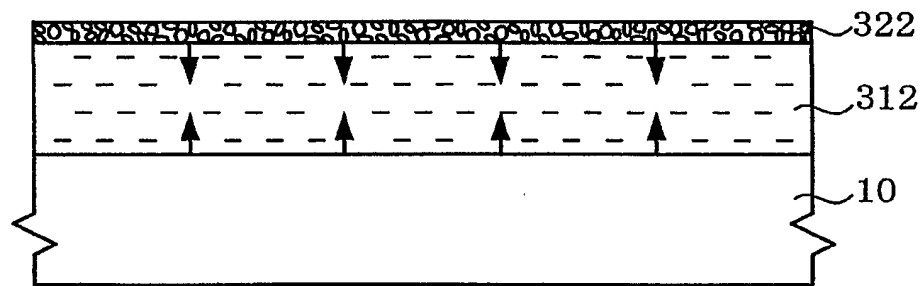


FIG. 5C

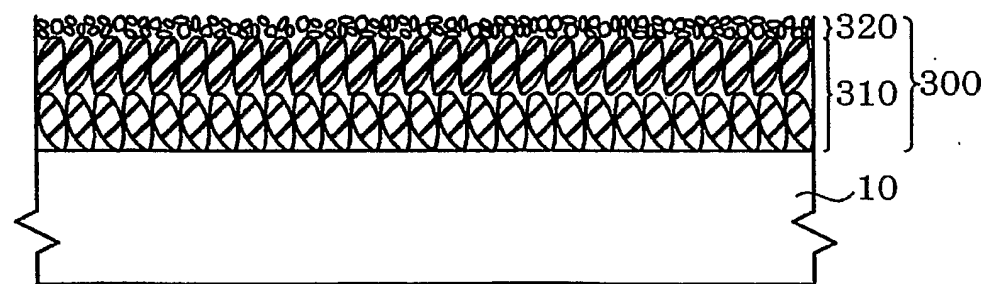


FIG. 6A

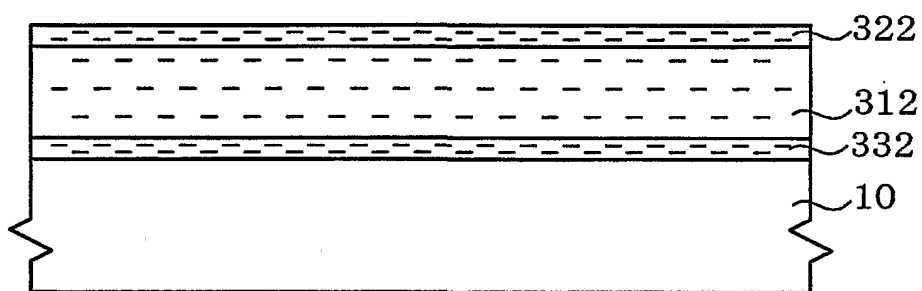


FIG. 6B

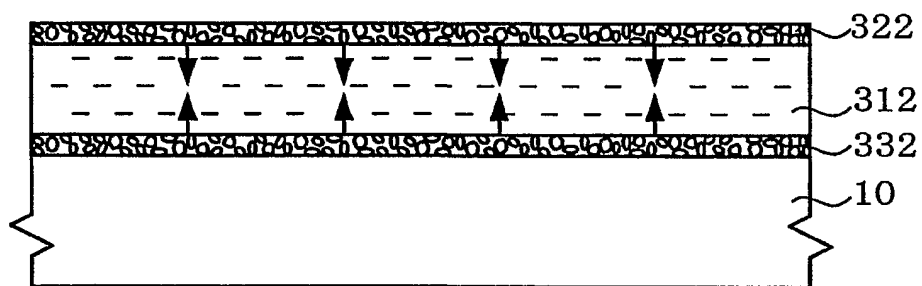


FIG. 6C

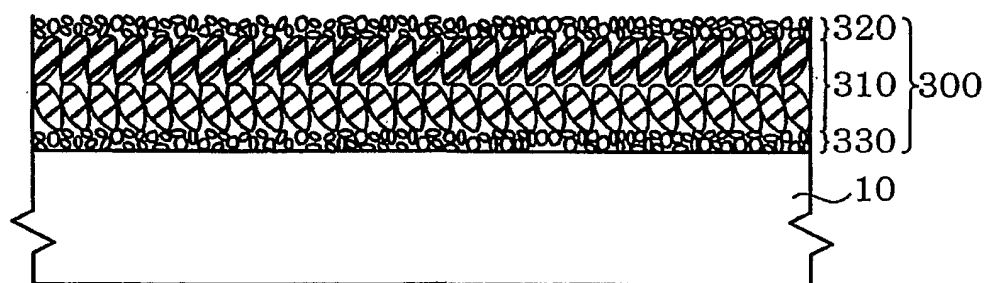


FIG. 7A

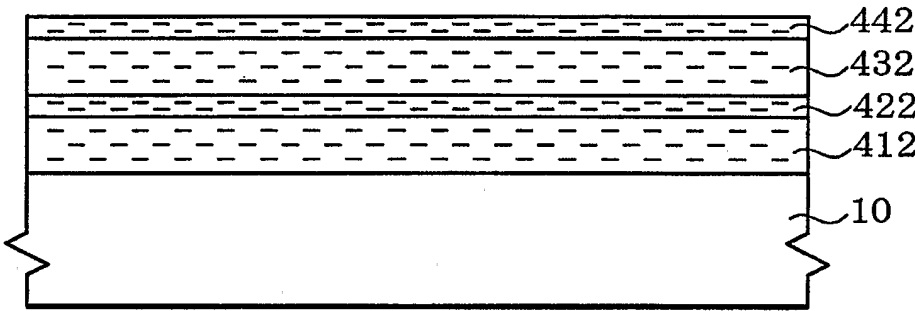


FIG. 7B

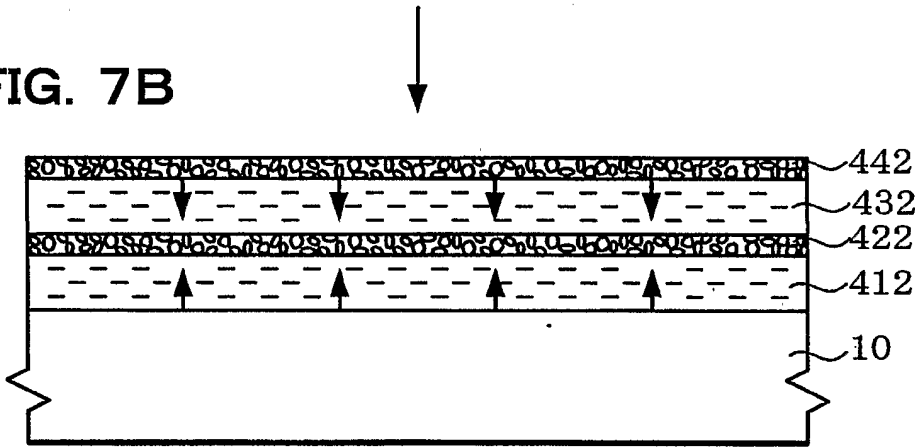


FIG. 7C

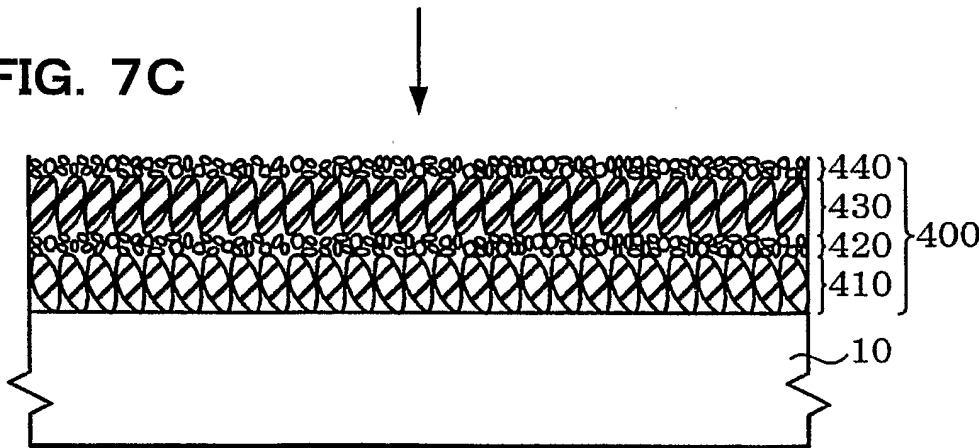


FIG. 8A

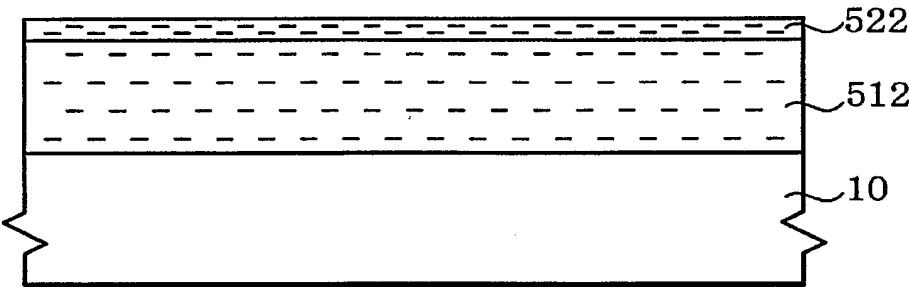


FIG. 8B

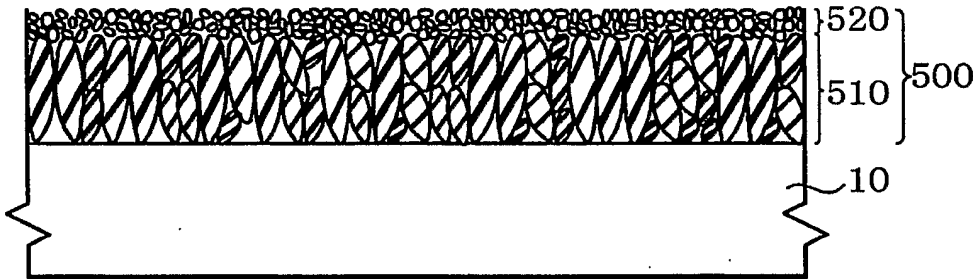


FIG. 9

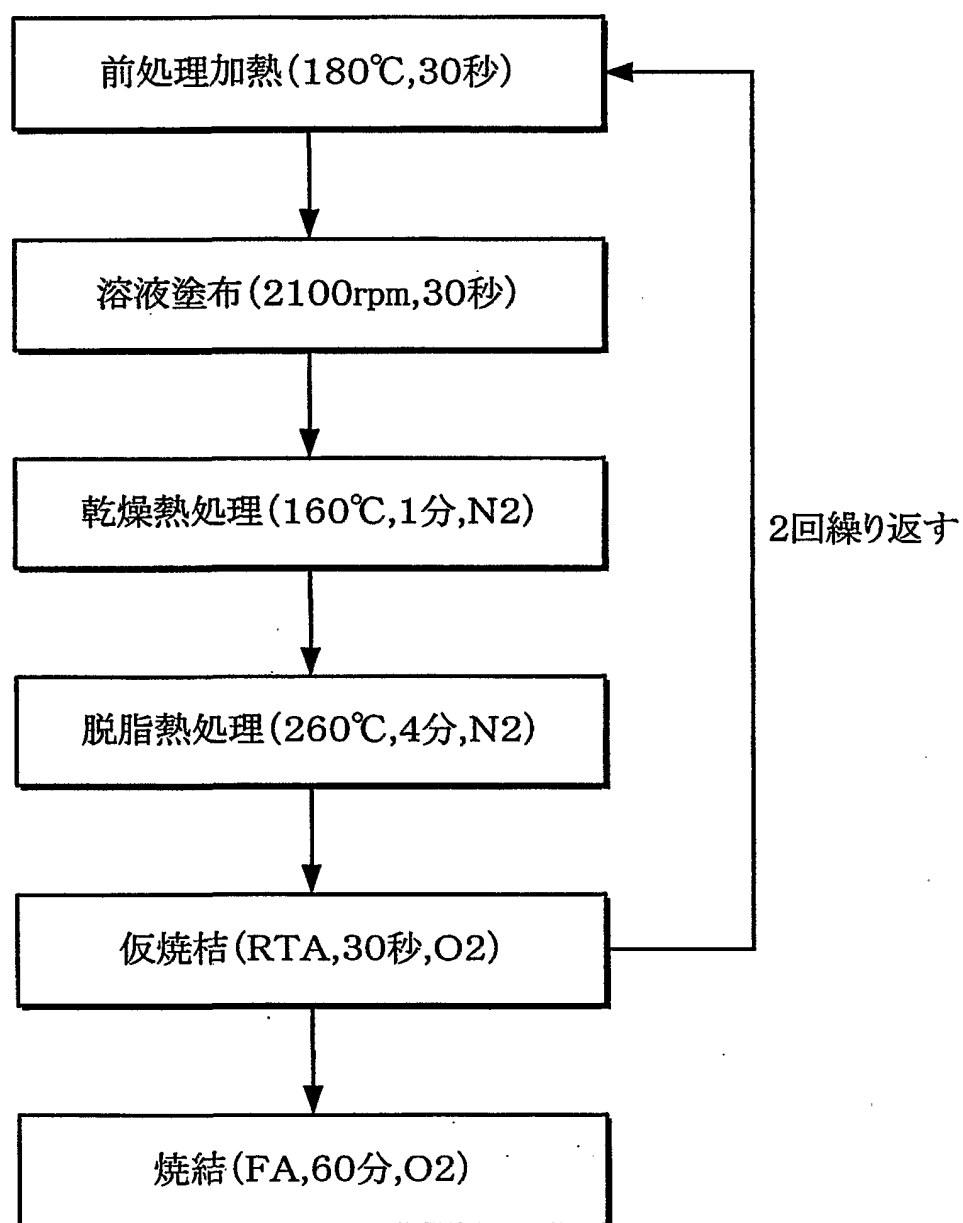


FIG. 10



FIG. 11

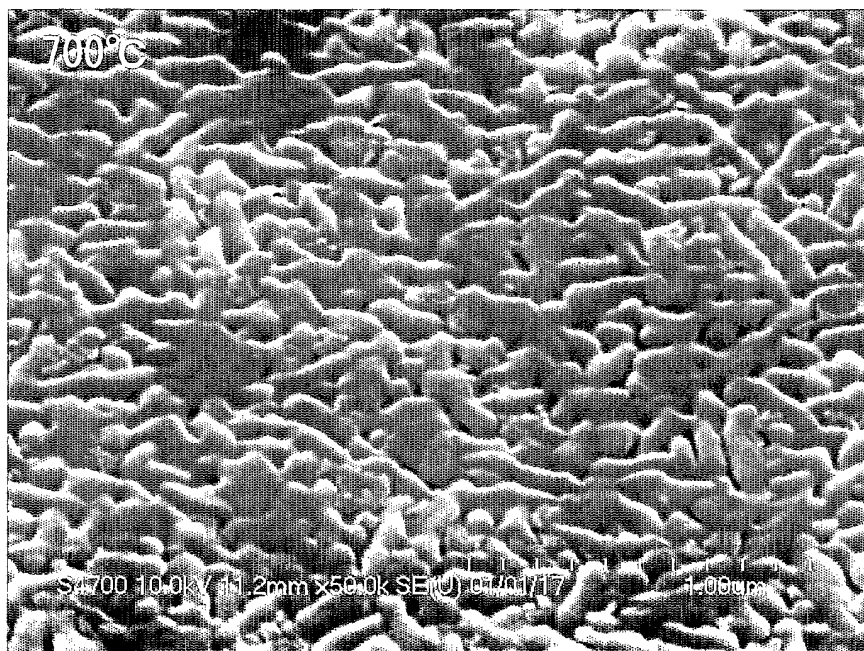


FIG. 12

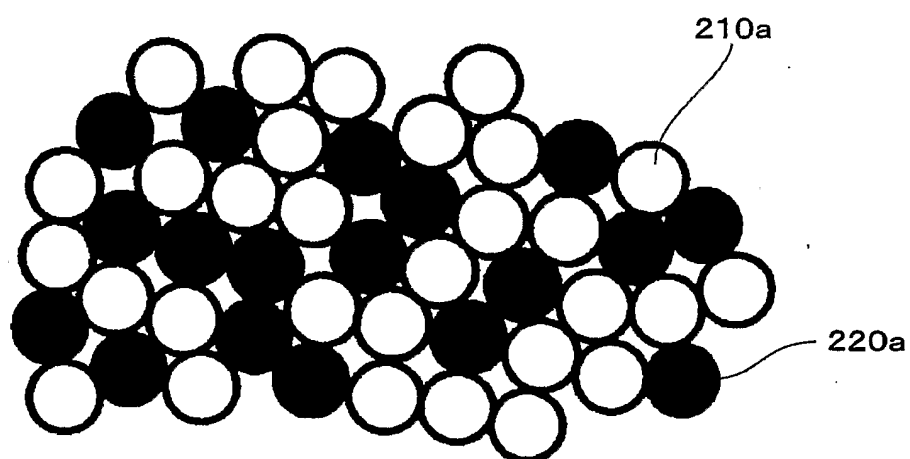
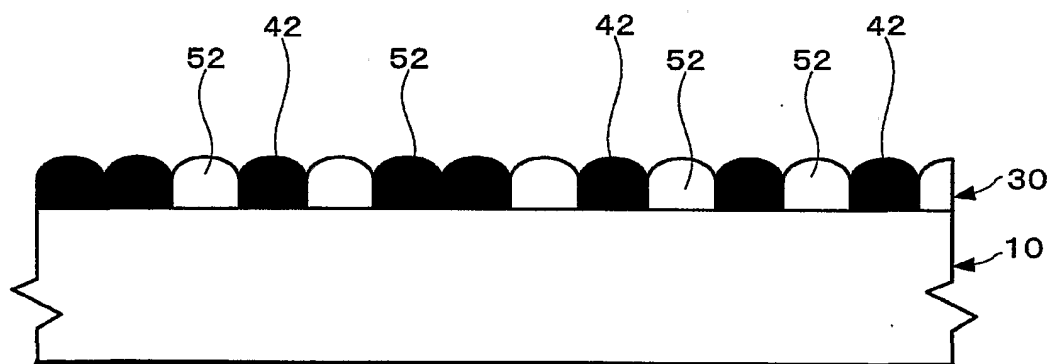


FIG. 13



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05903

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01B13/14, 13/32, C01G1/00, H01B17/60, 19/00, H01L27/10,
B32B18/00, 9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01B13/14, 13/32, C01G25/00, 29/00, 35/00, 41/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 01/98212 A1 (Seiko Epson Corp.), 27 December, 2001 (27.12.01), Abstract; Claims; drawings & JP 2002-080220 A Abstract; Claims; drawings & US 2002/0035961 A1	1-37
X	US 6001416 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 14 December, 1999 (14.12.99), Abstract; Figs. 2, 3; column 2, lines 28 to 40; Claims & JP 08-245263 A Abstract; Claims; Figs. 2, 3	37

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
27 August, 2002 (27.08.02)

Date of mailing of the international search report
10 September, 2002 (10.09.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05903

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5811153 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 22 September, 1998 (22.09.98), Abstract; Figs. 1, 2; examples; Claims & JP 09-286619 A Abstract; Claims; examples; Figs. 2, 3 & KR 97072047 A	1-37
Y A	JP 08-253324 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 01 October, 1996 (01.10.96), Abstract; Claims; examples (Family: none)	1-10, 37 11-36
Y A	JP 07-057535 A (TDK Corp.), 03 March, 1995 (03.03.95), Abstract; Claims; examples; Fig. 2 (Family: none)	1-10, 37 11-36
Y A	JP 05-085704 A (Olympus Optical Co., Ltd.), 06 April, 1993 (06.04.93), Abstract; Claims; examples; Fig. 1 (Family: none)	1-10, 37 11-36
Y A	US 5198269 A (Battelle Memorial Institute), 30 March, 1993 (30.03.93), Abstract; Claims & JP 03-069512 A Claims; examples	1-10, 37 11-36

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁷ C01B13/14, 13/32, C01G1/00, H01B17/60, 19/00, H01L27/10, B32B18/00, 9/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁷ C01B13/14, 13/32, C01G25/00, 29/00, 35/00, 41/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	WO 01/98212 A1 (セイコーエプソン株式会社) 2001. 12. 27 要約 請求の範囲 図面 & JP 2002-080220 A 要約 特許請求の範囲 図面 & US 2002/0035961 A1	1-37
X	US 6001416 A (FUJI XEROX CO., LTD.) 1999. 12. 14 Abstract; Figs. 2, 3; Column 2, lines 28 to 40; Claims & JP 08-245263 A 要約 特許請求の範囲 第2, 3図	37
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 27. 08. 02	国際調査報告の発送日 10.09.02	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 平塚 政宏 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	4G 9041

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 5811153 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 1998. 09. 22 Abstract; Figs. 1, 2; Examples; Claims & JP 09-286619 A 要約 特許請求の範囲 実施例 第2, 3図 & KR 97072047 A	1-37
Y A	JP 08-253324 A (住友金属鉱山株式会社) 1996. 10. 01 要約 特許請求の範囲 実施例 (ファミリーなし)	1-10, 37 11-36
Y A	JP 07-057535 A (ティーディーケイ株式会社) 1995. 03. 03 要約 特許請求の範囲 実施例 第2図 (ファミリーなし)	1-10, 37 11-36
Y A	JP 05-085704 A (オリンパス光学工業株式会社) 1993. 04. 06 要約 特許請求の範囲 実施例 第1図 (ファミリーなし)	1-10, 37 11-36
Y A	US 5198269 A (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 1993. 03. 30 Abstract; Claims & JP 03-069512 A 特許請求の範囲 実施例	1-10, 37 11-36