

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5562673号
(P5562673)

(45) 発行日 平成26年7月30日 (2014. 7. 30)

(24) 登録日 平成26年6月20日 (2014. 6. 20)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 21/8246 (2006. 01)

H O 1 L 27/10 4 4 4 C

H O 1 L 27/105 (2006. 01)

H O 1 L 41/187

H O 1 L 41/187 (2006. 01)

請求項の数 12 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2010-29509 (P2010-29509)
 (22) 出願日 平成22年2月12日 (2010. 2. 12)
 (65) 公開番号 特開2010-219509 (P2010-219509A)
 (43) 公開日 平成22年9月30日 (2010. 9. 30)
 審査請求日 平成25年2月8日 (2013. 2. 8)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-35839 (P2009-35839)
 (32) 優先日 平成21年2月18日 (2009. 2. 18)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(出願人による申告) 平成20年度文部科学省元素戦略
 プロジェクトの委託研究の成果で、産業技術力強化法第
 19条の適用を受ける特許出願

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (73) 特許権者 803000115
 学校法人東京理科大学
 東京都新宿区神楽坂一丁目3番地
 (74) 代理人 100094112
 弁理士 岡部 譲
 (74) 代理人 100106183
 弁理士 吉澤 弘司
 (74) 代理人 100160967
 弁理士 ▲濱▼口 岳久
 (74) 代理人 100174230
 弁理士 田中 尚文

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強誘電体材料、強誘電体薄膜、強誘電体材料の製造方法および強誘電体素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ペロブスカイト結晶構造を有する金属酸化物よりなる強誘電体材料であって、前記金属酸化物は、マンガンを含む鉄酸ビスマスと、銅酸化物および/またはニッケル酸化物を含む、前記鉄酸ビスマスのマンガンの含有量は、鉄およびマンガンの合計量に対して0.5 at. %以上20 at. %以下であり、かつ銅酸化物および/またはニッケル酸化物の添加量が、前記マンガンを含む鉄酸ビスマスに対して1モル%以上5モル%以下であることを特徴とする強誘電体材料。

【請求項 2】

前記マンガンの含有量が鉄およびマンガンの合計量に対して1 at. %以上5 at. %以下であることを特徴とする請求項1に記載の強誘電体材料。

10

【請求項 3】

前記マンガンが四価のマンガンを含んでいることを特徴とする請求項1または2に記載の強誘電体材料。

【請求項 4】

前記金属酸化物が多結晶体であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の強誘電体材料。

【請求項 5】

請求項1～4のいずれか一項に記載の強誘電体材料からなることを特徴とする強誘電体薄膜。

20

【請求項 6】

前記強誘電体材料を膜表面から観測したときの結晶粒の平均粒子径が 50 nm 以上 120 nm 以下であることを特徴とする請求項 5 に記載の強誘電体薄膜。

【請求項 7】

膜厚が 50 nm 以上 4000 nm 以下であることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の強誘電体薄膜。

【請求項 8】

金属酸化物からなる強誘電体材料の製造方法であって、前記金属酸化物は、マンガンを含む鉄酸ビスマスと、銅酸化物および / またはニッケル酸化物を含有し、前記鉄酸ビスマスのマンガンの含有量は、鉄およびマンガンの合計量に対して 0.5 at. % 以上 20 at. % 以下であり、かつ銅酸化物および / またはニッケル酸化物の添加量が、前記鉄酸ビスマスに対して 1 モル % 以上 5 モル % 以下であり、前記強誘電体材料は薄膜であり、ビスマス、鉄、マンガン、銅および / またはニッケルの金属塩の混合溶液を用いて化学溶液堆積法により薄膜を形成することを特徴とする金属酸化物からなる強誘電体材料の製造方法。

10

【請求項 9】

前記金属塩が 2 - エチルヘキサン酸塩である請求項 8 に記載の強誘電体材料の製造方法。

【請求項 10】

前記金属塩の混合溶液における鉄とマンガンの合計量と、ビスマスの含有量の差異が 1 at. % 以下である請求項 8 に記載の強誘電体材料の製造方法。

20

【請求項 11】

前記化学溶液堆積法が多層コーティングによるものであり、1 層あたりのコーティング膜厚が 10 nm 以上 50 nm 以下である請求項 8 に記載の強誘電体材料の製造方法。

【請求項 12】

強誘電体薄膜と、該強誘電体薄膜に接して設けられた一対の電極とを基板上に有する強誘電体素子であって、前記強誘電体薄膜が請求項 5 ~ 7 のいずれか一項に記載の強誘電体薄膜であることを特徴とする強誘電体素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は強誘電体材料、強誘電体薄膜、強誘電体薄膜の製造方法および強誘電体素子に関する。特に非鉛金属酸化物よりなる新規な強誘電体材料に関する。

【背景技術】

【0002】

強誘電体素子は、通常、下部電極および上部電極とこれらの電極によって挟持された膜状の強誘電体材料により構成されている。強誘電体材料は、チタン酸ジルコニウム酸鉛（以下「PZT」という）のような鉛系のセラミックスが一般的である。

【0003】

しかしながら、PZT は A サイト元素として鉛を含有するために、環境に対する影響が問題視されている。このため、鉛を含有しないペロブスカイト型金属酸化物を用いた強誘電体材料の提案がなされている。

40

【0004】

例えば、鉛を含有しないペロブスカイト型金属酸化物からなる強誘電体材料として鉄酸ビスマス (Bismuth ferrite) すなわち BiFeO_3 （以下「BFO」という）を主成分とした強誘電体材料の提案がなされている。

【0005】

例えば、特許文献 1 には A サイトにランタンを含有する BFO 系材料が開示されている。BFO は、良好な強誘電体材料であり、残留分極量も低温測定で高い値が報告されている。しかし BFO は、その絶縁性が低いために印加電圧を大きくできない、室温環境下で使用し難いという問題がある。

50

【 0 0 0 6 】

そこで特許文献 2 では、B F O の B サイト元素の鉄をマンガンで置換して絶縁性を向上させることでリーク電流の増大を抑制するという方法が提案されている。しかしながら、鉄をマンガンで一部置換した B F O には、強誘電体材料としての性能が低下する問題があった。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 7 - 2 8 7 7 3 9 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 7 - 2 2 1 0 6 6 号公報

10

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

本発明は、このような課題に対処するためになされたもので、強誘電特性が良好で、絶縁性の良い強誘電体材料を提供するものである。

また、本発明は、上記の強誘電体材料からなる強誘電体薄膜、強誘電体材料の製造方法および強誘電体素子を提供するものである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

上記課題を解決するための本発明の強誘電体材料は、ペロブスカイト結晶構造を有する金属酸化物よりなる強誘電体材料であって、前記金属酸化物は、鉄がマンガンで置換された鉄酸ビスマスと、銅酸化物および / またはニッケル酸化物を含有し、前記鉄酸ビスマスのマンガンの置換量は、鉄およびマンガンの合計量に対して 0 . 5 a t . % 以上 2 0 a t . % 以下であり、かつ銅酸化物および / またはニッケル酸化物の添加量が、鉄がマンガンで置換された鉄酸ビスマスに対して 0 . 5 モル % 以上 2 0 モル % 以下であることを特徴とする強誘電体材料である。

20

【 0 0 1 0 】

上記の課題を解決する強誘電体薄膜は、上記の強誘電体材料からなることを特徴とする強誘電体薄膜である。

上記の課題を解決する強誘電体材料の製造方法は、金属酸化物からなる強誘電体材料の製造方法であって、前記金属酸化物は、鉄がマンガンで置換された鉄酸ビスマスと、銅酸化物および / またはニッケル酸化物を含有し、前記鉄酸ビスマスのマンガンの置換量は、鉄およびマンガンの合計量に対して 0 . 5 a t . % 以上 2 0 a t . % 以下であり、かつ銅酸化物および / またはニッケル酸化物の添加量が、鉄がマンガンで置換された鉄酸ビスマスに対して 0 . 5 モル % 以上 2 0 モル % 以下であり、前記強誘電体材料は薄膜であり、ビスマス、鉄、マンガン、銅および / またはニッケルの金属塩の混合溶液を用いて化学溶液堆積法により薄膜を形成することを特徴とする金属酸化物からなる強誘電体材料の製造方法である。

30

【 0 0 1 1 】

上記の課題を解決する強誘電体素子は、強誘電体薄膜と、該強誘電体薄膜に接して設けられた一対の電極とを基板上に有する強誘電体素子であって、前記強誘電体薄膜が上記の強誘電体薄膜であることを特徴とする強誘電体素子である。

40

【 発明の効果 】

【 0 0 1 2 】

本発明によれば、強誘電特性が良好で、絶縁性の良い強誘電体材料を提供することができる。また、本発明は、上記の強誘電体材料からなる強誘電体薄膜、強誘電体材料の製造方法および強誘電体素子を提供することができる。

【 0 0 1 3 】

さらに、本発明の強誘電体材料は、鉛を使用していないために環境に対する影響がなく、またアルカリ金属を使用していないために、強誘電体素子に使用した際に、耐久性の面

50

でも有利となる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明の強誘電体素子の実施形態の1例を示す縦断面模式図である。

【図2】実施例1で作製した本発明の強誘電体素子および比較例2で作製した素子のP-Eヒステリシス曲線の一例を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

本発明は、鉄酸ビスマス进行ベースとして、絶縁性と強誘電特性の良好な新規強誘電体材料を提供するものである。

10

【0016】

本発明に係る強誘電体材料は、ペロブスカイト結晶構造を有する金属酸化物よりなる強誘電体材料であって、前記金属酸化物は、鉄がマンガンで置換された鉄酸ビスマスと、銅酸化物および/またはニッケル酸化物を含有し、前記鉄酸ビスマスのマンガンの置換量は、鉄およびマンガンの合計量に対して0.5at.%以上20at.%以下であり、かつ銅酸化物および/またはニッケル酸化物の添加量が、鉄がマンガンで置換された鉄酸ビスマスに対して0.5モル%以上20モル%以下であることを特徴とする。

【0017】

本発明において「鉄酸ビスマス」とは、ビスマスと鉄とが固溶した複合酸化物を表しており、「ビスマス鉄酸化物(Bismuth iron oxide)」とも言い換えられる。特にペロブスカイト結晶構造を有する鉄酸ビスマスは、一般式 BiFeO_3 で表される。

20

【0018】

本発明において「モル%」とは、鉄がマンガンで一部置換された鉄酸ビスマス1モルに対して、 CuO もしくは NiO が何モル添加されているかを表わす場合に用いられる。

例えば、実施例1の $\text{Bi}/\text{Fe}/\text{Mn}/\text{Cu}=1.00/0.97/0.03/0.03$ (モル)の組成の金属酸化物の化学式は、 $\text{BiFe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3+0.03\text{CuO}$ で表される。「 $+0.03\text{CuO}$ 」は、1モルの $\text{BiFe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ に対して CuO が0.03モルの割合で添加されていることを表わすものとする。

30

【0019】

ペロブスカイト結晶構造を有する金属酸化物は、一般に ABO_3 の化学式で表現される。ペロブスカイト型金属酸化物において、元素A、Bは各タイオンの形でAサイト、Bサイトと呼ばれる単位格子の特定の位置を占める。例えば、立方晶系の単位結晶格子であれば、A元素は立方体の頂点、B元素は体心に位置する。O元素は酸素の陰イオンとして面心位置を占める。

【0020】

鉄酸ビスマスにおいて、ビスマスは主にAサイトに位置する金属元素であり、鉄は主にBサイトに位置する元素である。

AサイトとBサイトを占有する金属数は同じであることが理想的である。Aサイト金属の個数がBサイトに対して過剰であったり不足したりすると、過剰分が結晶粒界に析出したり不足分が欠陥サイトとなったりするため、例えば絶縁性に悪影響が出ることがある。Bサイトに対するAサイト金属量のモル比の許容範囲は、例えば、Aサイト/Bサイト=0.95以上1.20以下である。A、Bサイト金属量が前記の範囲を逸脱すると、絶縁性だけでなく強誘電性も著しく低下する。

40

【0021】

本発明の金属酸化物は鉄酸ビスマス进行主成分とすることで、強誘電性を示す。本明細書において「主成分」とは、最も重量の大きい成分、かつこの主たる特性を失われない程度の存在量を占めている状態を意味しており、例えば金属酸化物に対して、鉄酸ビスマスが51重量%以上100重量%以下の含有量を有するものである。

50

【0022】

本発明の金属酸化物は、主成分の鉄酸ピスマスを構成する鉄の一部がマンガンで置換されている。この置換により、鉄酸ピスマスのリーク電流量が抑制される。

本明細書において「置換」とは、結晶格子を形成している格子中の元素に対して同量の別の元素が取って代わって結晶格子を形成している状態を意味している。すなわち、本発明においては、ベースとなる鉄酸ピスマスのBサイトを多量の鉄と少量のマンガンが占めている。ただし、金属酸化物に含まれる全てのマンガンがBサイトに位置する状態でなくとも、本発明の効果は得られる。

【0023】

鉄酸ピスマスにおける鉄の一部がマンガンで置換されていると単位結晶格子の体積が変化する。よって、置換の発生はエックス線回折測定(XRD)などの格子長を特定できる手法によって判別可能である。また、金属酸化物におけるマンガンの存在および含有量はエネルギー分散型エックス線分光分析(EDX)、蛍光エックス線分析(XRF)、ICP発光分光分析などの元素分析手法により確認できる。

【0024】

無置換の鉄酸ピスマスには、印加される電界強度の増大に従って絶縁性が低下するという問題がある。また、産業上の実用温度である室温付近で絶縁性が低いという問題もある。そこで、本発明は、鉄の一部をマンガンで置換すると結晶粒の緻密化と酸素欠損の補填のために絶縁性が向上する効果が得られる。

【0025】

本発明において、金属酸化物における前記鉄酸ピスマスのマンガンの置換量は、鉄およびマンガンの合計量に対して0.5at.%以上20at.%以下、好ましくは1at.%以上5at.%以下である。置換率が0.5at.%未満であると、絶縁性向上の効果が十分に得られない。一方、置換率が20at.%を超えるとペロブスカイト骨格を維持できず強誘電性を逸するおそれがある。

【0026】

さらに、前記マンガンの置換率が1at.%以上5at.%以下であると、本発明の強誘電体材料は鉄酸ピスマス固有の強誘電性をさして損なうことなく絶縁性を大幅に向上させることができる。

【0027】

本発明における金属酸化物には、銅酸化物および/またはニッケル酸化物が「添加」により含有される。

本明細書において「添加」とは、銅やニッケルがベースとなる鉄酸ピスマスの結晶格子(サイト)を置換するのではなく、独立した酸化物または酸化物イオンの状態で本発明の強誘電体材料に含まれていることを意味する。添加された銅やニッケルの酸化物は主として鉄酸ピスマスの結晶粒界に存在していると思われる。なお、添加された銅やニッケルの酸化物の一部が鉄酸ピスマスの結晶格子に含まれていても、本発明の効果は得られる。

【0028】

添加された銅やニッケルの酸化物の殆どが、サイトを置換せずに結晶粒界に存在していることは、結晶の格子長が添加の有無で変化しないことにより確認できる。結晶の格子長はXRD測定などより導き出せる。あるいは、結晶格子を構成するピスマスと鉄の電子状態が添加の有無で変化しないことによっても確認可能である。ピスマスと鉄の電子状態は、エックス線光電子分析(XPS)から得られる各金属の結合エネルギーより確認可能である。

【0029】

また、金属酸化物に対する銅やニッケルの酸化物の添加量は、EDX、XRF、ICP発光分光分析などにより定量できる。

本発明における金属酸化物に銅酸化物および/またはニッケル酸化物を添加すると、前記マンガンの置換によって生じる残留分極の減少を補償する効果が得られる。すなわち、絶縁性と強誘電体特性の両立が達成される。この効果のメカニズムは明らかではないが、

10

20

30

40

50

以下のような仮説が考えられる。

【0030】

鉄酸ビスマスの鉄の一部をマンガンで置換すると、各々の結晶粒は緻密化かつ密接化する。その結果として、材料全体の絶縁性は向上するが結晶粒間の束縛エネルギーも増大してしまう。そのために外部電場に対して分極が容易に進まず、残留分極の減少や抗電界の増加といった問題を生じる。そこで、本発明のように結晶粒界に銅および/またはニッケルのイオンあるいは酸化物を存在させると結晶粒の過度の緻密化を抑える効果が得られる。加えて、粒界の酸化物が電荷の保持および伝達の役割を担うために無添加の状態より優れた分極性を得られるといったメカニズムが考えられる。

【0031】

本発明において、金属酸化物における銅酸化物および/またはニッケル酸化物の添加量は、鉄がマンガンで置換された鉄酸ビスマスに対して0.5モル%以上20モル%以下、好ましくは1モル%以上5モル%以下である。ここで言う鉄酸ビスマスとは鉄の一部がマンガンで置換されたものを指す。酸化物の添加量が0.5モル%未満であると、強誘電性向上の効果が十分に得られない。一方、添加量が20モル%を超えると、鉄酸ビスマスの結晶格子に置換される銅成分やニッケル成分が増大して絶縁性が低下する。

【0032】

さらに前記銅酸化物および/またはニッケル酸化物の添加量が1モル%以上5モル%以下であると、鉄酸ビスマスの粒界に酸化物が効果的に配置されるために好ましい。

さらに前記、置換されたマンガンは、四価のマンガンを含んでいることが好ましい。鉄酸ビスマスを構成する鉄はイオン電荷が3価(Fe^{3+})の状態に加え、2価(Fe^{2+})の状態が共存する。ここに、鉄よりもイオン電荷の大きい、四価のマンガンが置換されることで酸素欠損に起因する電流リークを抑制することができる。置換されたマンガンの四価のものを含んでいるかどうかは、XPSによる結合エネルギーの解析により判別できる。

【0033】

さらに前記金属酸化物は多結晶体であることが好ましい。

本発明の効果は小さな粒径の銅酸化物やニッケル酸化物がマンガン置換された鉄酸ビスマスの粒界に析出して得られるものと考えられる。そのため、析出すべき粒界を均質に有する多結晶体において、本発明の効果は十分に発現する。

【0034】

次に本発明の強誘電体薄膜について説明する。

本発明に係る強誘電体薄膜は、上記の強誘電体材料からなることを特徴とする。強誘電体薄膜は、ペロブスカイト結晶構造を有する金属酸化物よりなる強誘電体材料を主成分とする薄膜であって、前記金属酸化物の主成分が鉄酸ビスマスであり、かつ前記金属酸化物の鉄の一部がマンガンで置換されており、かつ前記金属酸化物に銅酸化物および/またはニッケル酸化物が添加されていることを特徴とする。本明細書における「薄膜」とは、例えば膜厚100 μm 以下の膜を表す。基板の一面を被覆した形態であっても良いし、独立して箔状に凝集している形態であっても良い。さらに、前記強誘電体薄膜の膜厚は50nm以上4000nm以下、より好ましくは100nm以上1000nm以下であることが望ましい。

【0035】

さらに前記強誘電体薄膜を膜表面から観測したときの結晶粒の平均粒子径は50nm以上120nm以下、好ましくは50nm以上90nm以下であることが望ましい。前記結晶粒の平均粒子径が50nm未満であると、結晶粒の微細化のために十分な強誘電特性が得られない。一方、前記結晶粒の平均粒子径が200nmを超えると、過度の粗大化した結晶粒により微細加工性が低下する。また、粒界の幅が大きくなってしまいうために絶縁性も低下する。

【0036】

平均粒子径は、走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)、原子間力

10

20

30

40

50

顕微鏡（AFM）などにより得た表面像より算出することができる。例えば、2万倍から5万倍程度に拡大して撮影した顕微鏡写真画像について、画像処理ソフトウェアを用いて結晶粒の投影面積と同面積を有する真円の直径（投影面積円相当径）を平均粒子径として用いることができる。

【0037】

膜の形状が平坦でなく膜厚を一つの値に決められない場合は、素子化したときに強誘電体材料として実質的に機能する二電極間における厚みの平均値を上記範囲の値となるようにすればよい。本発明の強誘電体薄膜の膜厚を50nm以上とすると、強誘電体素子として必要とされる分極量が得られるとともに、1000nm以下とすると素子化した際の高密度化を期待できる。また、上記膜厚の範囲で、本発明の効果は大きくなる。

10

【0038】

次に、本発明の強誘電体材料の製造方法について説明する。

本発明に係る強誘電体材料の製造方法は、金属酸化物からなる強誘電体材料の製造方法であって、前記金属酸化物は、鉄がマンガンで置換された鉄酸ビスマスと、銅酸化物および/またはニッケル酸化物を含有し、前記鉄酸ビスマスのマンガンの置換量は、鉄およびマンガンの合計量に対して0.5at.%以上20at.%以下であり、かつ銅酸化物および/またはニッケル酸化物の添加量が、鉄がマンガンを置換された鉄酸ビスマスに対して0.5mol%以上20mol%以下であり、前記強誘電体材料は薄膜であり、ビスマス、鉄、マンガン、銅および/またはニッケルの金属塩の混合溶液を用いて化学溶液堆積法により薄膜を形成することを特徴とする。

20

【0039】

本特徴を実現する限りにおいて薄膜の製造方法は特に制限されない。製法を例示すると、化学溶液堆積法（CSD法）、有機金属化合物化学的気相堆積法（MOCVD法）、スパッタリング法、パルスレーザデポジション法（PLD法）、水熱合成法、エアロゾルデポジション法（AD法）などが挙げられる。

【0040】

このうち、もっとも好ましい積層方法は化学溶液堆積法（CSD法）である。本発明において化学溶液堆積法とは、基板上へ目的とする金属酸化物の前駆体溶液を塗布した後に加熱して結晶化させることで目的とする金属酸化物を得る成膜方法の総称を指す。一般に、Chemical Solution Deposition法、ゾルゲル法、有機金属分解法と呼ばれている成膜方法を以下CSD法と総称する。CSD法は、金属組成の精密制御に優れた成膜方法である。

30

【0041】

化学溶液堆積法で用いる金属化合物の前駆体の例として、加水分解性または熱分解性の有機金属化合物が挙げられる。このうち、本発明における前駆体として好ましいのは、塩状の金属化合物である。金属塩を塗布用の混合溶液に用いると、異種の金属間での溶解性の差が小さいために基板上への析出速度が揃って、結果として均質な強誘電体薄膜が得られる。

【0042】

すなわち、本発明に係る強誘電体薄膜は、ビスマス、鉄、マンガン、および銅またはニッケルの金属塩の混合溶液を用いた化学溶液堆積法により形成されることが好ましい。

40

さらに前記金属塩は、2-エチルヘキサン酸塩であると金属間の加水分解反応が容易に進むので密度が高く均質な強誘電体薄膜を得ることができる。

【0043】

さらに前記金属塩の混合溶液における鉄とマンガンの合計量と、ビスマスの含有量の差異が1at.%以下であることが好ましい。これはすなわち、ペロブスカイト結晶格子のAサイトに位置すべきビスマスとBサイトに位置すべき鉄とマンガンの仕込み量を同程度にしておくという意図である。そうすることで、最終的に得られる強誘電体薄膜への置換が精度良く行われる。これは、結晶化前の中間状態での金属原子配列が結晶化後の金属原子配列に影響を与えるというCSD法の特徴によるものである。

50

【0044】

さらに、前記化学溶液堆積法は多層コーティングにより行なわれ、その1層あたりのコーティング膜厚が10nm以上50nm以下であると、本発明の強誘電体薄膜の製造方法としてより好ましい。多層とは、2層以上400層以下、好ましくは2から100の層を表す。CSD法により得られる金属酸化物薄膜のミクロ構造は1層あたりのコーティング膜厚に多大な影響を受ける。本発明においては、前記コーティング膜厚を上記の範囲として積層構造の膜とすることで、膜質が緻密かつ均質となり置換と添加の効果がより大きく得られる。

【0045】

本発明の強誘電体薄膜の製造方法において、混合溶液はビスマス、鉄、マンガン、銅および/またはニッケルの各金属塩を用いるため、割合を容易に調整できる。

次に本発明の強誘電体素子について説明する。

【0046】

本発明に係る強誘電体素子は、強誘電体薄膜と、該強誘電体薄膜に接して設けられた一対の電極とを基板上に有する強誘電体素子であって、前記強誘電体薄膜が上記の強誘電体薄膜であることを特徴とする。

【0047】

図1は、本発明に係る強誘電体素子の実施形態の一例を示す縦断面模式図である。図中の1は基板、2は下部電極、3は本発明の強誘電体薄膜、4は上部電極を示す。

基板1の材質は特に限定されないが、通常700以下で行われる焼成工程において変形、溶融しない材質が好ましい。例えば、酸化マグネシウムやチタン酸ストロンチウムなどからなる単結晶基板や、ジルコニアやアルミナ、シリカなどのセラミック基板や、シリコン(Si)やタンゲステン(W)などからなる半導体基板や、耐熱ステンレス(SUS)基板が好ましく用いられる。これらの材料を複数種類組み合わせてもよいし、積層して多層構成として用いても良い。圧電素子の一方の電極を兼ねる目的で、導電性金属や導電性金属酸化物を基板中にドーピングしたり、基板表面に積層したりして用いても良い。

【0048】

これらの基板の中でも表面に導電層を有するシリコン基板が好ましい。表面に導電層を有するシリコン基板を用いることで、多結晶体の強誘電体薄膜が得られる。多結晶体はランダムに分散した粒界を多数有するので添加された銅やニッケルの酸化物の効果を高める。

【0049】

下部電極2、上部電極4は5から2000nm程度の層厚を有する導電層よりなる。その材料は特に限定されず、強誘電体素子に通常用いられているものであればよく、例えば、Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Niなどの金属およびこれらの酸化物を挙げることができる。下部電極2、上部電極4は、これらのうちの1種からなるものであっても、あるいはこれらの2種以上を積層してなるものであってもよい。

【0050】

これらの金属、酸化物は基板上にCSD法などにより塗布、焼成して形成しても良いし、スパッタ、蒸着などにより形成してもよい。また下部電極、上部電極とも所望の形状にパターンニングして用いても良い。

【0051】

同様に強誘電体薄膜3も所望の形状にパターンニングして素子に用いても良い。本発明の強誘電体素子は、強誘電メモリ、キャパシタ、圧電センサ、超音波振動子、圧電アクチュエータ、インクジェットヘッドといったデバイスに用いることができる。

【実施例1】

【0052】

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例により限定されるものではない。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 3 】

(原料混合溶液の製造例 1 から 9)

本発明の強誘電体材料を形成するための原料液として表 1 に示す金属モル比の混合溶液を調製した。ビスマス、鉄、マンガン、銅、ニッケルの原料化合物としては、各金属の 2 - エチルヘキサン酸塩溶液を用いた。前記溶液は各金属の 2 - エチルヘキサン酸塩をキシレンに溶解させたものであり、前記溶液の濃度は金属酸化物換算で 0 . 2 モル / リットルである。これらの金属塩溶液を表 1 の比率で混合させて、常温で 2 時間攪拌させた。

本製造例 1 から 9 の混合溶液は、いずれも鉄およびマンガン成分の合計濃度とビスマスの濃度の差異が 1 a t . % 以下であった。

【 0 0 5 4 】

(原料混合溶液の製造例 1 0 から 1 6)

本発明との比較用に表 1 に金属組成の原料混合溶液を製造例 1 と同様にして調製した。

【 0 0 5 5 】

【表 1】

	Bi(モル)	Fe(モル)	Mn(モル)	Cu(モル)	Ni(モル)
製造例 1	100	97	3	3	0
製造例 2	100	99	1	0	1
製造例 3	100	96	4	3	1
製造例 4	100	99.5	0.5	0.5	0
製造例 5	100	95	5	0	5
製造例 6	100	99	1	2	0
製造例 7	110	90	10	10	0
製造例 8	100	88	12	15	2
製造例 9	100	80	20	0	3
製造例 10	100	100	0	0	0
製造例 11	100	97	3	0	0
製造例 12	100	100	0	3	0
製造例 13	100	100	0	0	1
製造例 14	110	99.7	0.3	0.3	0
製造例 15	100	97	3	22	0
製造例 16	100	75	25	0	0

【 0 0 5 6 】

(注 1) 表中の (モル) は、鉄とマンガンの合計した物質質量 (モル) を 1 0 0 に換算した値を表す。

【 0 0 5 7 】

実施例 1

前記製造例 1 の原料混合溶液を用いた化学溶液体積法により、基板上に金属酸化物薄膜を形成した。

【 0 0 5 8 】

薄膜を形成する基板には、下部電極として膜厚約 1 0 0 n m の白金チタン合金を成膜面に有する酸化膜付きシリコン基板を用いた。

まず、上記基板上に原料混合溶液 1 をスピンコータ (6 0 0 0 r p m) により塗布した。この塗布層を大気雰囲気下で熱処理した。熱処理プロセスは 1 5 0 1 分、 3 5 0 3

分の二段階でホットプレートを用いて行った。

【0059】

以降同様にして、塗布工程と熱処理工程を繰り返して、2層目から6層目を形成した。最後に、基板全体を650℃で5分熱処理して膜を結晶化させることにより本発明の強誘電体薄膜を得た。なお、上記熱処理には赤外線アニール炉を用いた。

【0060】

この強誘電体薄膜は、X線回折測定(XRD)により菱面体晶型のペロブスカイト結晶構造を有していることがわかった。接触式段差計による強誘電体薄膜の膜厚は210nmであった。すなわち、1層あたりのコーティング膜厚は35nmとなる。

【0061】

この強誘電体薄膜の表面を原子間力顕微鏡(AFM)でスキャンして結晶粒の像を得た。この像より算出した円相当の平均粒子径は85nmであった。

次に蛍光エックス線分析(XRF)により、強誘電体薄膜に含まれる金属元素の含有量を測定した。鉄とマンガンの合計モル量が1となるように規格化すると、含有比率Bi/Fe/Mn/Cu = 1.00/0.97/0.03/0.03であることがわかった。

【0062】

さらにエックス線光電子分光測定(XPS)で深さ50nmにおける電子の結合エネルギーを観測した。その結果、マンガン2p軌道に相当する結合エネルギー状態が分裂しており、強誘電体薄膜に四価のマンガンが含まれることがわかった。その結果は表1に示す。

【0063】

実施例2から9

前記製造例2から9の原料混合溶液を用いて、コーティング層数を除いて、その他は実施例1と同様にして強誘電体薄膜を基板上に形成した。

【0064】

これらの強誘電体薄膜はいずれも、XRDにより菱面体晶型のペロブスカイト結晶構造を有していることがわかった。

その他、各薄膜のコーティング層数、接触式段差計による膜厚、AFMによる平均粒子径、XRFによる金属元素の存在比率、四価のマンガンの有無について評価を行った。その結果は表2に示す通りである。

【0065】

比較例1から7

前記製造例10から16の原料混合溶液を用いて、実施例1を同様にして比較用の金属酸化物薄膜を基板上に形成した。

【0066】

XRD測定によると、前記製造例10、11、12、13、14の原料混合溶液による金属酸化物薄膜は菱面体晶型のペロブスカイト結晶構造を有していたが、製造例15と16の原料混合溶液による膜については異相が多いためにペロブスカイト結晶構造主体であるとは言い難かった。

【0067】

その他、各薄膜のコーティング層数、接触式段差計による膜厚、AFMによる平均粒子径、XRFによる金属元素の存在比率、四価のマンガンの有無について評価を行った。その結果は表2に示す通りである。

【0068】

10

20

30

40

【表 2】

	原料液	コート層数	膜厚 (nm)	平均 粒子径 (nm)	Bi (モル)	Fe (モル)	Mn (モル)	Cu (モル)	Ni (モル)	四価の マンガ
実施例 1	製造例 1	6	210	85	1.00	0.97	0.03	0.03	0.00	有り
実施例 2	製造例 2	5	190	50	1.00	0.99	0.01	0.00	0.01	有り
実施例 3	製造例 3	10	380	90	1.01	0.96	0.04	0.03	0.01	有り
実施例 4	製造例 4	20	820	100	0.99	0.99	0.005	0.005	0.00	有り
実施例 5	製造例 5	3	105	120	1.00	0.95	0.05	0.00	0.05	有り
実施例 6	製造例 6	6	220	75	1.00	0.99	0.01	0.02	0.00	有り
実施例 7	製造例 7	5	170	105	1.10	0.90	0.10	0.10	0.00	有り
実施例 8	製造例 8	5	165	115	1.01	0.88	0.12	0.15	0.02	有り
実施例 9	製造例 9	6	200	120	1.00	0.80	0.20	0.00	0.03	有り
比較例 1	製造例 10	6	200	60	1.00	1.00	0.00	0.00	0.00	無し
比較例 2	製造例 11	6	195	40	1.00	0.97	0.03	0.00	0.00	有り
比較例 3	製造例 12	6	205	110	1.00	1.00	0.00	0.03	0.00	無し
比較例 4	製造例 13	6	210	60	0.99	1.00	0.00	0.00	0.01	無し
比較例 5	製造例 14	6	195	55	1.10	1.00	<0.001	0.003	0.00	無し
比較例 6	製造例 15	6	190	150	1.00	0.97	0.03	0.21	0.00	有り
比較例 7	製造例 16	6	評価不可	評価不可	1.10	0.76	0.24	0.00	0.00	無し

【0069】

(注2) 表中の実施例 1 から 9、比較例 1 から 7 の金属酸化物の化学式を以下に示す。
 化学式で表示すると $\text{Bi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_3 + y\text{CuO} + z\text{NiO}$ で、実施例 1 から 9 は、 $0.005 \leq x \leq 0.20$ 、 $0.005 \leq y + z \leq 0.20$ であり、比較例 1 から 7 は上記範囲外のものである。なお、前述のように「 $+y\text{CuO}$ 」及び「 $+z\text{NiO}$ 」は CuO または NiO が添加されていることを表わす。

【0070】

(実施例 1 から 3、9 の素子化)

前記実施例 1、2、3、9 に相当する本発明の強誘電体薄膜の表面に $370\text{ }\mu\text{m}$ の白金電極をスパッタリング法で設けて、本発明の強誘電体素子を作製した。

【0071】

(比較例 1、2、5)

前記比較例 1、2、5 に相当する比較用の金属酸化物薄膜の表面に $370\text{ }\mu\text{m}$ の白金電極をスパッタリング法で設けて、比較用の素子を作製した。

前記比較例 3、4、6、7 の金属酸化物薄膜は、膜の段階でテスターリークしていたので素子化しなかった。

【0072】

(電気測定による評価)

前記実施例 1、2、3、9 の強誘電体素子と比較例 1、2、5 の素子について電気測定を行った結果を表 3 に示す。測定項目は、各々室温 (25) でのリーク電流、残留分極、抗電界、誘電率、誘電損失といった強誘電体材料の特性を表す値である。

【0073】

リーク電流値は、電極に挟まれた薄膜の膜厚あたりの印加電圧が $\pm 1000\text{ kV/cm}$ となる範囲内での漏れ電流値を測定して、最大の漏れ電流値を記録して求めた。電圧の印加は掃引式ではなくパルス式で行った。

【0074】

残留分極と抗電界の値は、P - E ヒステリシス測定により求めた。すなわち、本発明の強誘電体素子に印加する外部電場の大きさを正負に変化させることにより自発分極が反転するという強誘電体材料に特有の履歴曲線を観測した。強誘電性が見られなかった場合には、×印を記載した。強誘電性が観測された場合には、履歴曲線から読み取った残留分極値 P_r と抗電界値 E_c を記載した。

例えば強誘電体メモリのような用途において、 P_r 値は大きいこと、 E_c 値は小さいことが望まれている。

【0075】

誘電率および誘電損失の測定はインピーダンスアナライザにより行なった。表 3 に記載の誘電率および誘電損失は 1 kHz での数値を用いた。本明細に記載の誘電率は、すべて真空の誘電率との比である比誘電率の値を記載した。又、他の実施例についても同様に特性評価を行い、比較例と比べ良好な特性を確認した。

【0076】

10

20

30

【表 3】

	リーク電流 (A/cm ²)	残留分極Pr (μ C/cm ²)	抗電界Ec (kV/cm)	誘電率	誘電損失
実施例1	5.0×10^{-3}	74	270	180	0.02
実施例2	4.1×10^{-3}	65	250	170	0.04
実施例3	7.0×10^{-3}	80	230	270	0.06
実施例9	7.2×10^{-3}	34	350	120	0.09
比較例1	2.0×10^0	×	×	150	0.21
比較例2	4.5×10^{-3}	26	400	80	0.03
比較例5	1.7×10^0	×	×	160	0.17

10

20

【0077】

表3によると、本発明の強誘電体素子はすべて強誘電性を示しているが、比較例1、5の素子は絶縁性に乏しくて強誘電特性を観測できなかった。

【0078】

図2には実施例1の強誘電体素子と比較例2の素子に最大 ± 1000 kV/cmの電界を印加した時のP-Eヒステリシス曲線を示す。図2によると、本発明の強誘電体素子は残留分極が大きく、抗電界が小さいことから、例えばメモリ素子として優れた性能を有することが分かる。

30

【産業上の利用可能性】

【0079】

本発明の強誘電体材料は、MEMS技術にも応用可能で、環境に対してもクリーンなので、強誘電体メモリ、薄膜圧電式インクジェットヘッド、超音波モータ等の強誘電体材料を多く用いる機器に利用することができる。

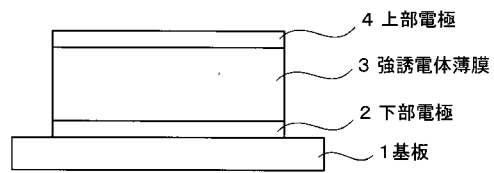
【符号の説明】

【0080】

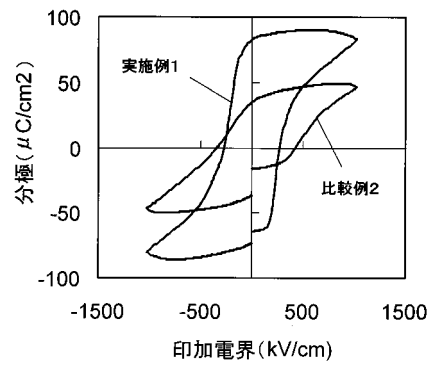
- 1 基板
- 2 下部電極
- 3 強誘電体薄膜
- 4 上部電極

40

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (74)代理人 100096943
弁理士 臼井 伸一
- (74)代理人 100101498
弁理士 越智 隆夫
- (74)代理人 100096688
弁理士 本宮 照久
- (74)代理人 100104352
弁理士 朝日 伸光
- (74)代理人 100107401
弁理士 高橋 誠一郎
- (74)代理人 100128668
弁理士 齋藤 正巳
- (74)代理人 100134393
弁理士 木村 克彦
- (72)発明者 高 嶋 健二
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 久保田 純
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 岡村 総一郎
東京都新宿区神楽坂1-3 学校法人東京理科大学 理学部内
- (72)発明者 中嶋 宇史
東京都新宿区神楽坂1-3 学校法人東京理科大学 理学部内
- (72)発明者 大久保 智聡
東京都新宿区神楽坂1-3 学校法人東京理科大学 理学部内
- (72)発明者 井上 洋介
東京都新宿区神楽坂1-3 学校法人東京理科大学 理学部内

審査官 上田 智志

- (56)参考文献 特開2007-221066(JP,A)
特開2005-011931(JP,A)
特開2005-039166(JP,A)
特開2005-191154(JP,A)
特開2000-159574(JP,A)
特開平11-060334(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/8242,
27/105,
41/187