

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4110952号
(P4110952)

(45) 発行日 平成20年7月2日(2008.7.2)

(24) 登録日 平成20年4月18日(2008.4.18)

(51) Int.Cl.	F 1	
C 2 3 C 16/40 (2006.01)	C 2 3 C	16/40
H O 1 B 19/00 (2006.01)	H O 1 B	19/00 3 2 1
H O 1 G 4/12 (2006.01)	H O 1 G	4/12 4 0 0
H O 1 G 13/00 (2006.01)	H O 1 G	13/00 3 9 1 C
H O 1 L 21/316 (2006.01)	H O 1 L	21/316 B
請求項の数 12 (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-349874 (P2002-349874)	(73) 特許権者	000006231 株式会社村田製作所
(22) 出願日	平成14年12月2日(2002.12.2)		京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(65) 公開番号	特開2003-277932 (P2003-277932A)	(74) 代理人	100092071 弁理士 西澤 均
(43) 公開日	平成15年10月2日(2003.10.2)		
審査請求日	平成16年5月10日(2004.5.10)	(72) 発明者	西田 晃一 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内
(31) 優先権主張番号	特願2002-7170 (P2002-7170)	(72) 発明者	竹島 裕 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内
(32) 優先日	平成14年1月16日(2002.1.16)	(72) 発明者	渋谷 光樹 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 誘電体薄膜の形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 誘電体薄膜の出発原料を溶剤に溶解させた溶液原料を、減圧下で、不活性ガスを用いた二流体法により霧化して、加熱された基板に噴霧することにより、基板上に薄膜を形成する成膜工程と、

(b) 前記薄膜を酸化雰囲気下で熱処理する熱処理工程とを具備し、

前記成膜工程で溶液原料を基板に噴霧するにあたって、基板に到達した溶液原料の液滴に含まれる溶剤の大部分が直ちに蒸発するような条件で溶液原料を基板に噴霧することを特徴とする誘電体薄膜の形成方法。

【請求項2】

前記成膜工程と前記熱処理工程を同一基板に対して合計で2回以上となるように繰り返して実施することを特徴とする請求項1記載の誘電体薄膜の形成方法。

【請求項3】

前記溶液原料中の溶剤が2-メトキシエタノールであることを特徴とする請求項1又は2記載の誘電体薄膜の形成方法。

【請求項4】

前記溶液原料が金属原子を0.01mol/L以下の割合で含有するものであることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の誘電体薄膜の形成方法。

【請求項5】

(a)誘電体薄膜の出発原料を溶剤に溶解させた溶液原料を、減圧下で、不活性ガスを用いた2流体法によって霧化し、加熱された基板に噴霧することにより、前記溶液原料を液滴の状態に到達させて基板上に薄膜を形成するにあたって、前記基板上に形成される薄膜からの前記溶剤の蒸発速度よりも大きい供給速度で前記溶剤が供給されるように前記溶液原料を供給することにより、基板上に薄膜を形成する成膜工程と、

(b)基板上への溶液原料の供給を止め、薄膜中の残留溶剤を気化させる溶剤気化工程と、

(c)残留溶剤を気化させた後の薄膜を酸化雰囲気中で熱処理する熱処理工程とを具備し、

前記(a)の成膜工程及び(b)の溶剤気化工程を1回以上繰り返した後、前記(c)の熱処理工程を実施すること

を特徴とする誘電体薄膜の形成方法。

【請求項6】

前記溶液原料中の溶剤が2-メトキシエタノールであることを特徴とする請求項5記載の誘電体薄膜の形成方法。

【請求項7】

前記成膜工程における操作圧力が13.3kPa(100Torr)以下であることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の誘電体薄膜の形成方法。

【請求項8】

前記(a)の成膜工程において、一度に形成する薄膜の膜厚が50nm以下であることを特徴とする請求項5~7記載の誘電体薄膜の形成方法。

【請求項9】

前記(b)の溶剤気化工程の操作圧力を前記(a)の成膜工程の操作圧力よりも低くすることを特徴とする請求項5~8のいずれかに記載の誘電体薄膜の形成方法。

【請求項10】

前記成膜工程における基板加熱温度が100~300であることを特徴とする請求項1~9のいずれかに記載の誘電体薄膜の形成方法。

【請求項11】

前記熱処理工程における熱処理温度が500以上であることを特徴とする請求項1~10のいずれかに記載の誘電体薄膜の形成方法。

【請求項12】

前記溶液原料が、

(a)チタン及びバリウム、

(b)チタン及びストロンチウム

のいずれかを含有するものであることを特徴とする請求項1~11のいずれかに記載の誘電体薄膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本願発明は、誘電体薄膜の形成方法に関し、詳しくは、誘電体薄膜の出発原料を溶剤に溶解させた溶液原料を用いて形成される誘電体薄膜及び誘電体薄膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、溶液原料を用いた誘電体薄膜の形成方法には、

(1)有機金属原料を均一に溶かした溶液を気化させ、その蒸気を基板上で反応させることによって酸化物薄膜を形成するLSCVD法(溶液気化CVD)、

(2)有機金属原料を均一に溶かした溶液を基板上に塗布し、乾燥、仮焼及び焼成を行うことにより酸化物薄膜を形成するMOD法、

(3)溶液原料を噴霧して、溶液のまま基板上に堆積させ、乾燥・焼成することにより酸化物薄膜を形成するスプレー式成膜法(例えば、溶液を超音波噴霧するプロセスを経て基

10

20

30

40

50

板に付着させ、加熱乾燥及び熱処理を行って薄膜を形成する方法（例えば、特許文献 1 参照））

などの方法がある。

【 0 0 0 3 】

【特許文献 1】

特開平 9 - 2 1 3 6 4 3 号公報

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記(1)の L S C V D 法には、基板上に原材料を気相で供給することが必要になるため、原材料として、蒸気圧の高い高価な化合物を用いなければならず、コストの増大を招くという問題点がある。

【 0 0 0 5 】

また、上記(2)の M O D 法、及び上記(3)のスプレー式成膜法（特許文献 1 の製膜法）においては、誘電体薄膜の原材料を溶解させた溶液原料が、液体のままに基板上に塗布されるため、気化の容易性を見地から原材料の蒸気圧が問題になることはないが、基板上に溶液原料を塗布した後、乾燥させるプロセスにおいて、塗膜（溶液原料膜）から溶剤が蒸発して塗膜中を通過するため、塗膜（誘電体薄膜）に気孔が形成されてしまい、膜厚が薄い場合には、表裏両面に電極を形成した場合に、電極間のショートを引き起こすという問題点があり、十分な信頼性を備えた誘電体薄膜を形成することは必ずしも容易ではないのが実情である。

【 0 0 0 6 】

本願発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、膜厚が薄い場合にも信頼性の高い誘電体膜を形成することが可能な誘電体薄膜の形成方法及び該誘電体薄膜の形成方法により形成される信頼性の高い誘電体薄膜を提供することを目的とする。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本願発明（請求項 1）の誘電体薄膜の形成方法は、

(a) 誘電体薄膜の出発原料を溶剤に溶解させた溶液原料を、減圧下で、不活性ガスを用いた二流体法により霧化して、加熱された基板に噴霧することにより、基板上に薄膜を形成する成膜工程と、

(b) 前記薄膜を酸化雰囲気下で熱処理する熱処理工程とを具備し、

前記成膜工程で溶液原料を基板に噴霧するにあたって、基板に到達した溶液原料の液滴に含まれる溶剤の大部分が直ちに蒸発するような条件で溶液原料を基板に噴霧することを特徴としている。

【 0 0 0 8 】

本願発明（請求項 1）の誘電体薄膜の形成方法においては、成膜工程で、溶液原料を、減圧下で、不活性ガスを用いた二流体法により霧化して、加熱された基板に噴霧するとともに、溶液原料を基板に噴霧するにあたって、基板に到達した溶液原料の液滴に含まれる溶剤の大部分が直ちに蒸発するような条件で噴霧することにより、基板上に薄膜を形成するようにしているので、従来の M O D 法やスプレー式成膜法などにおいては必要となる乾燥及び仮焼の工程が不要になり、塗膜からの溶剤の蒸発により、薄膜に気孔（溶剤蒸気の抜け穴）が形成されることを防止して、表裏両面に電極を形成した場合にも、電極間のショートの発生を抑制することが可能な信頼性の高い誘電体薄膜を確実に形成することができるようになる。

また、成膜工程で溶液原料を基板に噴霧するにあたって、基板に到達した溶液原料中の溶剤の大部分が直ちに蒸発するような条件で溶液原料を基板に噴霧するようにしているので、塗膜からの溶剤の蒸発により、薄膜に気孔が形成されてしまうことを防止して、信頼性の高い誘電体薄膜を形成することが可能になる。

なお、本願発明の誘電体薄膜の形成方法においては、得られる誘電体薄膜の特性が、熱

10

20

30

40

50

処理条件よりも、熱処理を行う前の成膜工程における条件（成膜条件）に依存する傾向が大きく、成膜条件を適切に選択することにより、信頼性の高い誘電体薄膜を効率よく形成することが可能になる。

また、本願発明（請求項1）の誘電体薄膜の形成方法においては、成膜工程で形成された薄膜を、熱処理工程において、酸化雰囲気下で熱処理することにより、溶液原料に含まれる有機金属化合物を構成する有機物質などを確実に燃焼、除去して、緻密で信頼性の高い誘電体薄膜を得ることができる。

【0009】

すなわち、本願発明（請求項1）の誘電体薄膜の形成方法のように、溶液原料を二流体法を用いて霧化し、減圧下において、加熱された基板に噴霧して誘電体薄膜を形成するよう
10
にした場合、噴霧された液滴に含まれる溶剤が、基板表面に到達した直後に、速やかに蒸発して除去されるため、溶剤をほとんど含まない状態で膜を基板上に堆積させることが可能になる。

したがって、塗膜からの溶剤蒸発により、薄膜に気孔（溶剤蒸気の抜け穴）が形成されてしまうことを防止して、表裏両面に電極を形成した場合にも、電極間のショート発生を抑制、防止することが可能な信頼性の高い誘電体薄膜を形成することが可能になる。

【0010】

また、請求項2の誘電体薄膜の形成方法は、前記成膜工程と前記熱処理工程を同一基板
20
に対して合計で2回以上となるように繰り返して実施することを特徴としている。

【0011】

成膜工程と熱処理工程を同一基板に対して合計で2回以上となるように繰り返してすることにより、緻密で、ショートを引き起こすことのない信頼性の高い誘電体薄膜をさらに
20
確実に形成することが可能になる。

すなわち、本願発明においては、成膜工程で溶剤が効率よく除去されるが、その場合にも、熱処理工程において、溶液原料に有機金属化合物が含まれている場合、有機金属化合物を構成する有機成分が除去される際に、いくらかの隙間（気孔）が形成されることを避けることはできないが、成膜工程と熱処理工程を繰り返して行うことにより、ショート経路となる隙間（気孔）を塞いでショートの発生を抑制することが可能になる。

【0012】

また、請求項3の誘電体薄膜の形成方法は、前記溶液原料中の溶剤が2-メトキシエタ
30
ノールであることを特徴としている。

【0013】

溶液原料中の溶剤として2-メトキシエタノールを用いることにより、溶液原料を基板に噴霧した場合に、基板に到達した溶液原料の液滴に含まれる溶剤の大部分を直ちに蒸発させることが可能になり、本発明をより実効あらしめることができる。

【0014】

また、請求項4の誘電体薄膜の形成方法は、前記溶液原料が金属原子を0.01mol/L以下の割合で含有するものであることを特徴としている。

【0015】

溶液原料として、金属原子を0.01mol/L以下の割合で含有するものを用いることにより、基板を加熱しながら溶液原料を噴霧した場合にも、基板の表面に形成される液滴が
40
固化することにより形成される塊の大きさを小さくして、均一で膜厚の薄い誘電体薄膜を形成することが可能になる。

【0016】

すなわち、本願発明においては、基板を加熱しながら溶液原料を噴霧することによって薄膜を形成するようにしているので、溶液原料の濃度が高すぎると、噴霧された液滴が固まって形成される溶質の塊の粒径が数μm程度にまで大きくなり、この状態で成膜を行った場合には、サブミクロンレベルの膜厚の誘電体薄膜を得ることは困難である。また、表面モフォロジーも起伏が激しく、非常に悪くなる。

そこで、基板温度を300一定とし、種々の濃度の希薄な溶液原料を用いて成膜実験
50

を行い、十分な膜厚の薄い薄膜を形成することが可能な濃度を調べたところ、金属原子を 0.01 mol/L 以下の割合で含有する溶液原料を用いることにより、基板を加熱しながら溶液原料を噴霧した場合にも、基板の表面に形成される液滴による塊の大きさを小さくして、均一で膜厚の薄い誘電体薄膜を形成することが可能であることが確認された。それゆえ、溶液原料としては、金属原子を 0.01 mol/L 以下の割合で含有するものを用いることが望ましい。

【0017】

また、本願発明（請求項 5）の誘電体薄膜の形成方法は、

(a) 誘電体薄膜の出発原料を溶剤に溶解させた溶液原料を、減圧下で、不活性ガスを用いた 2 流体法によって霧化し、加熱された基板に噴霧することにより、前記溶液原料を液滴の状態で到達させて基板上に薄膜を形成するにあたって、前記基板上に形成される薄膜からの前記溶剤の蒸発速度よりも大きい供給速度で前記溶剤が供給されるように前記溶液原料を供給することにより、基板上に薄膜を形成する成膜工程と、

(b) 基板上への溶液原料の供給を止め、薄膜中の残留溶剤を気化させる溶剤気化工程と、

(c) 残留溶剤を気化させた後の薄膜を酸化雰囲気中で熱処理する熱処理工程とを具備し、

前記 (a) の成膜工程及び (b) の溶剤気化工程を 1 回以上繰り返した後、前記 (c) の熱処理工程を実施すること

を特徴としている。

【0018】

基板上に形成される薄膜からの溶剤蒸発速度よりも大きい供給速度で溶液原料を供給して基板上に薄膜を形成した後、基板上への溶液原料の供給を止めて、残留溶剤を気化させた後、基板上に形成された薄膜を酸化雰囲気中で熱処理することにより、塗膜からの溶剤の蒸発により、薄膜に気孔（溶剤蒸気の抜け穴）が形成されてしまうことを防止して、信頼性の高い誘電体薄膜を形成することが可能になる。

すなわち、請求項 5 の誘電体薄膜の形成方法は、薄膜の成膜後に、薄膜中に残留する溶剤を気化させる溶剤気化工程を備えているが、加熱された基板に成膜を行うことにより、成膜中にも積極的に溶剤を気化させるようにしているので、薄膜は成膜工程で基板に近い位置から徐々に溶剤が蒸発して乾燥することになるため、その後の溶剤気化工程においても薄膜に気孔が形成されることを効率よく防止して、信頼性の高い誘電体薄膜を形成することが可能になる。

また、この請求項 5 の誘電体薄膜の形成方法によれば、請求項 1～4 の誘電体薄膜の形成方法に比べて、成膜工程における溶液原料の供給量を多くして、成膜速度を増大させることが可能になり、例えば、請求項 1～4 の誘電体薄膜の形成方法の数倍～数十倍の成膜速度で誘電体薄膜を形成することが可能になる。

また、この請求項 5 の誘電体薄膜の形成方法によれば、溶液原料を基板上に効率よく定着させて、原料の利用効率を向上させることが可能になる。

【0019】

また、請求項 6 の誘電体薄膜の形成方法は、請求項 5 の発明の構成において、前記溶液原料中の溶剤が 2 - メトキシエタノールであることを特徴としている。

【0020】

上記請求項 5 の発明においても、溶液原料中の溶剤として 2 - メトキシエタノールを用いることにより、基板に液滴の状態で到達した溶液原料中の溶剤を、溶剤気化工程で確実に蒸発させることが可能になり、本発明をより実効あらしめることができる。

【0021】

また、請求項 7 の誘電体薄膜の形成方法は、前記成膜工程における操作圧力が 13.3 kPa (100 Torr) 以下であることを特徴としている。

【0022】

成膜工程における操作圧力を 13.3 kPa (100 Torr) 以下とすることにより、特

10

20

30

40

50

性が良好で、膜厚が薄い場合にもショートが発生が少なく、信頼性の高い誘電体薄膜を形成することが可能になる。

【0023】

また、請求項8の誘電体薄膜の形成方法は、前記(a)の成膜工程において、一度に形成する薄膜の膜厚が50nm以下であることを特徴としている。

【0024】

成膜工程において、一度に形成する薄膜の膜厚を50nm以下とすることにより、残留溶剤を気化させる溶剤気化工程や薄膜を酸化雰囲気中で熱処理する熱処理工程において、膜に気孔が形成されることを確実に抑制、防止することが可能になり、信頼性の高い誘電体薄膜を確実に形成することが可能になる。なお、一度に形成する薄膜の膜厚が50nmを超えると、薄膜中の溶剤が気化した溶剤蒸気の通過した後に気孔が形成されやすくなり好ましくない。

10

【0025】

また、請求項9の誘電体薄膜の形成方法は、前記(b)の溶剤気化工程の操作圧力を前記(a)の成膜工程の操作圧力よりも低くすることを特徴としている。

【0026】

溶剤気化工程の操作圧力を成膜工程の操作圧力よりも低くすることにより、溶剤を効率よく気化させて除去することが可能になり、本願発明をより実効あらしめることができる。

【0027】

また、請求項10の誘電体薄膜の形成方法は、前記成膜工程における基板加熱温度が100～300であることを特徴としている。

20

【0028】

成膜工程における基板加熱温度を100～300の範囲とすることにより、特性が良好で、膜厚が薄い場合にもショートが発生が少なく、信頼性の高い誘電体薄膜を形成することが可能になる。

すなわち、基板加熱温度を300より高くすると、溶剤が分解し、基板上に形成される薄膜内に分解生成物が多く含まれることになり、熱処理後も分解生成物が薄膜内に残留して、基板加熱温度が300以下の条件で形成した薄膜に比べて、特にリーク電流が大きくなるという問題点がある。したがって、基板加熱温度は300以下とすることが望ましい。

30

なお、基板加熱温度は、100近くにまで低下させても、特性に大きな影響がないことが確認されている。ただし、基板加熱温度が100未満になると、原料溶液の蒸発が遅くなるため、基板上に噴霧された膜には溶剤が多く含まれ、表面モフォロジーも非常に悪く、形成される誘電体薄膜はショート不良を生じやすくなる。したがって、基板加熱温度は、100～300の範囲とすることが望ましい。

【0029】

また、請求項11の誘電体薄膜の形成方法は、前記熱処理工程における熱処理温度が500以上であることを特徴としている。

【0030】

熱処理工程において、500以上の温度で熱処理することにより、例えば、溶液原料に含まれる有機金属化合物を構成する有機物質などを確実に燃焼、除去して、緻密で信頼性の高い誘電体薄膜を得ることが可能になる。

40

【0031】

また、請求項12の誘電体薄膜の形成方法は、

前記溶液原料が、

(a)チタン及びバリウム、

(b)チタン及びストロンチウム

のいずれかを含有するものであることを特徴としている。

【0032】

50

(a)チタン及びバリウム、(b)チタン及びストロンチウムのいずれかを含む溶液原料を用いることにより、信頼性が高く、利用分野の広いチタン酸バリウム系誘電体薄膜やチタン酸ストロンチウム系誘電体薄膜を効率よく形成することが可能になる。

【0033】

【実施例】

以下、本願発明の実施の形態を示して、その特徴とするところをさらに詳しく説明する。

図1は、本願発明の誘電体薄膜の形成方法を実施するために用いた誘電体薄膜の製造装置を示す図である。

【0034】

この装置は、誘電体薄膜を形成するための成膜チャンバAと、誘電体薄膜の出発原料を溶剤に溶解した溶液原料を供給するための原料供給系Bと、溶液原料を霧化して成膜チャンバAに供給するための2流体ノズルCと、溶液原料を霧化するのに用いられる流体である不活性ガス(この実施例ではArガス)を二流体ノズルCに供給するための不活性ガス供給系Dと、成膜チャンバAに酸素ガスを供給するための酸素ガス供給系Eと、成膜チャンバAの内部を所定の真空度になるまで吸引するとともに、成膜チャンバA内の不要ガスを系外に排出するための排気系Fとを備えている。

【0035】

成膜チャンバAの内部には、基板1が載置されるステージ2が配設されており、このステージ2は、基板1を所定の温度に加熱するためのヒータを備えている。また、成膜チャンバAには、内部の圧力を測定するための圧力計3が配設されている。

【0036】

原料供給系Bは、誘電体薄膜の出発原料である有機金属化合物を溶剤に溶解した溶液原料4を入れる原料容器5と、溶液原料4を二流体ノズルCに供給するための送液ポンプ6と、流量制御バルブ7とを備えている。

【0037】

2流体ノズルCは、不活性ガス(この実施例ではArガス)を用いて、二流体法により溶液原料4を霧化する機能を果たすものであり、その先端は、成膜チャンバA内に挿入され、霧化した溶液原料が基板1に噴霧されるように構成されている。

【0038】

この実施例で用いられている2流体ノズルCは、図2に示すように、溶液原料が通過する中心管22aと、中心管22aの外側に設けられた外側管22bとを備えており、外側管22bに設けられたガス導入口22cから導入されるガスが、中心管22aと外側管22bの間の空間を通過し、中心管22aを通過した溶液原料が、このガスと混ざり合いながら噴霧されることにより、霧状になって成膜チャンバA内に導入されるように構成されている。なお、この実施例では、中心管22aの内径が0.25mm、外径が1.59mmであり、外側管22bの内径が2.30mmの寸法となっており、溶液原料は、直径が0.25mmの円形の領域を通過し、ガスは内径が1.59mm、外径が2.30mmの環状の領域を通過するように構成されている。

【0039】

不活性ガス供給系Dは、二流体ノズルCにおいて、溶液原料を霧化するために用いられる不活性ガス(Arガス)を二流体ノズルCに供給するためのものであって、圧力調整バルブ8とマスフローコントローラ9を備えており、不活性ガスを所定の速度で二流体ノズルCに供給することができるように構成されている。

【0040】

酸素ガス供給系Eは、熱処理工程で成膜チャンバA内を酸化雰囲気とするために、酸素ガス(O₂ガス)を成膜チャンバAに供給する機能を果たすものであって、圧力調整バルブ10とマスフローコントローラ11を備えており、酸素ガスを、所定の速度で成膜チャンバAに供給することができるように構成されている。

【0041】

10

20

30

40

50

排気系 F は、成膜チャンバ A の内部を所定の真空度になるまで吸引するとともに、成膜チャンバ A 内の不要ガスを系外に排出する機能を果たすものであり、圧力調整バルブ 1 2 と、液体窒素トラップ 1 3 と、ロータリーポンプ（排気用ポンプ）1 4 を備えている。

以下、上記のように構成された装置を用いて誘電体薄膜を形成する方法について説明する。

【0042】

[実施例 1]

(1) まず、グローブボックス中に保存しておいた $TiO(acac)_2$ 、 $Ba(acac)_2 \cdot 2H_2O$ 、 $Sr(acac)_2 \cdot 2H_2O$ を、バリウムとストロンチウムの合計（バリウム + ストロンチウム）が 0.000362 モル、チタンが 0.00155 モルとなるように秤量し、溶剤である 2-メトキシエタノールに溶解して全体を 1000 mL とすることにより溶液原料を調製した。

10

【0043】

(2) 次に、ロータリーポンプ 1 4 により吸引して、成膜チャンバ A 内を 0.013 kPa (0.1 Torr) 以下の真空度にした後、基板（この実施例では、裏面側に、Ti 膜と、その上に形成された Pt 膜からなる電極を備えた Si 基板であって表面に SiO_2 層が形成された基板（Pt/Ti/ SiO_2 /Si 基板））1 が載置されたステージ 2 を 240

に加熱し、Ar ガスをマスフローコントローラ 9 を用いて 7 L/min の流量で成膜チャンバ A 内に供給し、圧力調整バルブ 1 2 を用いて成膜チャンバ A 内を 2.66 kPa (20 Torr) に保持した。

20

【0044】

(3) 次に、成膜チャンバ A 内に、送液ポンプ 6 により、上述のようにして調製した溶液原料を 2 mL/min の割合で 360 分間連続して供給することにより、Pt/Ti/ SiO_2 /Si 基板 1 上に誘電体膜を形成した。

【0045】

(4) 溶液原料の供給を停止した後、ステージ 2 の温度を室温にまで降下させ、Ar ガスでパージして成膜チャンバ A 内を大気圧に戻した。

【0046】

(5) そして、成膜チャンバ A を大気圧開放にした状態で、マスフローコントローラ 9 及び 1 1 により、Ar ガスと酸素ガス (O_2 ガス) の流量比 (Ar : O_2) が 4 : 1 になるように Ar ガスと酸素ガスの流量を調節しながら、ステージ 2 を加熱し、650 で 3 時間保持して誘電体膜を熱処理（焼成）することにより、チタン酸バリウム・ストロンチウム (BST) 系誘電体薄膜（サンプル A）を得た。

30

【0047】

このようにして得た BST 系誘電体薄膜（サンプル A）の表面の 20 箇所、スパッタにより、直径が 500 μm の Pt 電極を形成し、各 Pt 電極について、静電容量を測定した。その結果、20 箇所のうち、18 箇所ショートしていること（すなわち、ショート率が 90% であること）が確認された。

【0048】

また、ショートしなかった箇所について、1 kHz での $\tan \delta$ 、誘電体薄膜の膜厚、比誘電率、及び印加電圧 1.0 V でのリーク電流の大きさを調べた。その結果は以下の通りであった。

40

(1) 1 kHz での $\tan \delta$: 10.5%

(2) 誘電体薄膜の膜厚 : 200 nm

(3) 比誘電率 : 150

(4) 印加電圧 1.0 V でのリーク電流 : $1 \times 10^{-4} A \cdot cm^{-2}$

なお、この誘電体薄膜の組成を分析したところ、誘電体薄膜を構成する金属の原子比は、(バリウム + ストロンチウム) : チタン = 52 : 48 であった。

なお、この実施例 1 では、ショート率が 90% と高く、また、比誘電率が 150 で、印加電圧 1.0 V でのリーク電流も $1 \times 10^{-4} A \cdot cm^{-2}$ と以下の実施例 2 及び 3 の場合と比

50

べて必ずしも特性が良好であるとはいえないが、従来のMOD法やスプレー式成膜法のように、溶液原料を液体のままに基板上に塗布する場合よりも良好な結果が得られており、成膜条件や熱処理条件を適切に選択することにより、従来のMOD法やスプレー式成膜法を用いるよりも効率よく信頼性の高い誘電体薄膜を形成することが可能である。

【0049】

[実施例2]

次に、上記実施例1の場合と同じ溶液原料を用い、基板温度、真空度、Ar流量及び溶液原料の供給速度などの条件を同一にして90分間の成膜を行い、上記実施例1の場合と同一の熱処理条件で熱処理を行った後、成膜工程と熱処理工程をもう一度繰り返して行う（すなわち、（成膜工程+熱処理工程）の工程を2度行う）ことによりBST系誘電体薄膜（サンプルB）を得た。

10

【0050】

それから、このBST系誘電体薄膜（サンプルB）の表面の20箇所、スパッタにより、直径が500 μm のPt電極を形成し、各Pt電極について、静電容量を測定した。その結果、20箇所のうち、4箇所でショートしていること（すなわち、ショート率が20%であること）が確認された。

【0051】

また、ショートしなかった箇所について、1kHzでのtan δ 、誘電体薄膜の膜厚、比誘電率、及び印加電圧1.0Vでのリーク電流の大きさを調べた。その結果は以下の通りであった。

20

- (1) 1kHzでのtan δ : 4.2%
- (2) 誘電体薄膜の膜厚 : 80nm
- (3) 比誘電率 : 250
- (4) 印加電圧1.0Vでのリーク電流 : $1 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$

【0052】

上記の結果から、成膜工程と熱処理工程を繰り返して形成した誘電体薄膜（サンプルB）においては、tan δ が4.2%、比誘電率が250、リーク電流が $1 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ と、上記実施例1の誘電体薄膜（サンプルA）よりも良好な特性が得られることがわかる。

なお、この誘電体薄膜の組成を分析したところ、誘電体薄膜を構成する金属の原子比は、（バリウム+ストロンチウム）：チタン=52：48であった。

30

【0053】

[実施例3]

上記実施例1及び2の場合と同じ溶液原料を用い、基板温度、真空度、Ar流量及び、溶液原料の供給速度などの条件を同一にして、60分間の成膜を行い、上記実施例1の場合と同一の熱処理条件で熱処理を行った後、成膜工程と熱処理工程をさらに二度繰り返す（すなわち、（成膜工程+熱処理工程）の工程を3度行う）ことによりBST系誘電体薄膜（サンプルC）を得た。

【0054】

このBST系誘電体薄膜（サンプルC）の表面の20箇所に、スパッタにより、直径が500 μm のPt電極を形成し、各Pt電極について、静電容量を測定した。その結果、20箇所のうち、3箇所でショートしていること（すなわち、ショート率が15%であること）が確認された。

40

【0055】

また、ショートしなかった箇所について、1kHzでのtan δ 、誘電体薄膜の膜厚、比誘電率、及び印加電圧1.0Vでのリーク電流の大きさを調べた。その結果は以下の通りであった。

- (1) 1kHzでのtan δ : 2.7%
- (2) 誘電体薄膜の膜厚 : 90nm
- (3) 比誘電率 : 250

50

(4)印加電圧1.0Vでのリーク電流： $1 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$

【0056】

上記の結果から、成膜工程と熱処理工程を全体で3回行って形成した誘電体薄膜(サンプルC)においては、 $\tan \delta$ が2.7%、比誘電率が250、リーク電流が $1 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ と、上記実施例1及び2の誘電体薄膜(サンプルA及びB)よりもさらに良好な特性が得られていることがわかる。

なお、この誘電体薄膜の組成を分析したところ、誘電体薄膜を構成する金属の原子比は、(バリウム+ストロンチウム):チタン=52:48であった。

【0057】

なお、上記各実施例1,2,3では、溶液原料として、 $\text{TiO}(\text{acac})_2$ と、 $\text{Ba}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と、 $\text{Sr}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を、バリウム、ストロンチウム及びチタンが所定の濃度となるように2-メトキシエタノール(溶剤)に溶解したものをを用いたが、溶液原料はこれに限らず、種々の材料を用いることが可能であり、その場合にも同様の効果を得ることが可能である。

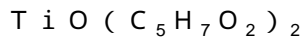
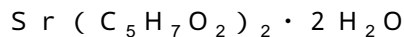
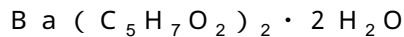
【0058】

また、上記各実施例1,2,3では、誘電体薄膜が形成される基板がPt/Ti/SiO₂/Si基板である場合を例にとって説明したが、基板の種類に特別の制約はなく、その他の種々の基板を用いることが可能である。

【0059】

[実施例4]

(1)Ba原料、Sr原料、及びTi原料として



を用意する。

【0060】

(2)そして、上記のBa原料、Sr原料、及びTi原料を、モル比1:1:3の割合で配合し、2-メトキシエタノール(常圧での沸点125℃)を添加して、マグネティックスターラーを用いて60min攪拌することにより、合計のモル濃度が0.005mol/Lになるように、2-メトキシエタノール(常圧での沸点125℃)に溶解して溶液原料を調製する。

【0061】

(3)そして、この溶液を用いて、実施例1で用いたものと同じ成膜装置(図1参照)により、表1に示すような条件、すなわち、溶剤の供給速度が基板上に形成される薄膜(誘電体薄膜)からの溶剤の蒸発速度よりも大きい条件で溶液原料を噴霧して、基板上に薄膜(誘電体薄膜)を成膜する。なお、成膜時の基板温度は300℃とした。また、噴霧ガスにはArを、基板にはサファイアR面基板上にPtを200nmの厚みでスパッタしたものをを用いた。

【0062】

【表1】

10

20

30

40

Ba 原料	$\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Sr 原料	$\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Ti 原料	$\text{TiO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$
溶剤	2-メトキシエタノール
Ba:Sr:Ti 原料モル比	1:1:3
溶液濃度	0.005mol/L
溶液供給速度	1g/min
Ar ガス流	10L/min
成膜温度	170℃
成膜チャンバ圧力	10.64kPa (80Torr)
成膜時間	30min

10

20

【0063】

30

上記条件では、成膜工程において薄膜（誘電体薄膜）中の溶剤は一部が残留するため、成膜面は濡れた状態となる。

【0064】

(4) 薄膜（誘電体薄膜）の成膜工程の終了にあわせて溶液原料の供給を停止し、基板温度を300 に保ったまま、成膜チャンバの圧力調整バルブ12（図1）を全開にして、誘電体薄膜中に残留する溶剤を気化させて除去する。このとき、誘電体薄膜中に残留する溶剤は速やかに気化して、誘電体薄膜の表面は乾燥状態になる。なお、溶剤気化工程における成膜チャンバの圧力は約2.66kPa（約20Torr）となる。

【0065】

40

(5) それから、再び、上記(3)の薄膜（誘電体薄膜）の成膜工程及び上記(4)の溶剤気化工程を複数回繰り返して実施することにより、膜厚が約500nmの誘電体薄膜を形成する。

なお、この実施例4の成膜工程及び溶剤気化工程における溶液原料の供給速度及び成膜チャンバの圧力と経過時間の関係を図3に示す。この実施例4では、成膜時間の総計は60minで、そのうち溶液原料を噴霧して成膜を行う成膜時間の総計は30minである。

上記(3)の誘電体薄膜の成膜工程及び上記(4)の溶剤気化工程を複数回繰り返して形成した膜厚が約500nmの誘電体薄膜は、顕微鏡観察においてもクラックの発生が認められなかった。

このように、溶剤の供給速度が基板上の誘電体薄膜からの溶剤の蒸発速度よりも大きい条件で溶液原料を噴霧して成膜を行うとともに、この噴霧工程と乾燥工程を繰り返して行

50

うことにより、成膜効率が高く、かつ、クラックを生じない誘電体薄膜を得ることが可能になる。

【0066】

(6)それから、この薄膜(誘電体薄膜)を酸化雰囲気中(この実施例4では空气中)で650、3時間の条件で熱処理する。これにより、高誘電率で信頼性の高い複合酸化物からなる誘電体薄膜が形成される。

【0067】

[比較例1]

上記実施例4の場合と同様の条件で、連続して30分間の成膜を行い膜厚が約500nmの薄膜(誘電体薄膜)を一度に形成した。

この比較例1のように、連続して30分間の成膜を行った場合、一度の成膜工程で膜厚が約500nmの誘電体薄膜を形成することはできたが、誘電体薄膜には200nm~2μmの幅のクラックが多数発生していた。これは、溶剤を多量に含む比較的膜厚の大きい誘電体薄膜を乾燥させる際に、溶剤の気化蒸発に伴って体積収縮が生じ、しかも、誘電体薄膜と基板上のPt成膜面の密着強度が小さいためにクラックが生じたものと考えられる。

【0068】

なお、クラックが多数生じた薄膜を酸化雰囲気中(この実施例では空气中)で650、3時間の条件で熱処理することにより誘電体薄膜を形成したが、得られた誘電体薄膜は、上記実施例4の方法で得られる誘電体薄膜に比べて、誘電率が低く、信頼性も不十分であることが確認された。

【0069】

なお、上記実施例4のように、成膜工程と溶剤気化工程を繰り返して所定の膜厚の薄膜を形成した後、熱処理して誘電体薄膜を形成した場合にも、溶液原料の供給速度が余り遅くなりすぎると、噴霧中の溶液原料からの溶剤の蒸発が多くなりすぎて、誘電体薄膜原料の基板上への付着率が著しく低下し、好ましくないことが確認されている。

【0070】

なお、上記実施例4では、溶液原料として、 $Ba(C_5H_7O_2)_2 \cdot 2H_2O$ と、 $Sr(C_5H_7O_2)_2 \cdot 2H_2O$ と、 $TiO(C_5H_7O_2)_2$ を、バリウム、ストロンチウム及びチタンが所定の濃度となるように2-メトキシエタノール(溶剤)に溶解したものをを用いたが、溶液原料はこれに限らず、種々の材料を用いることが可能であり、その場合にも同様の効果を得ることが可能である。

【0071】

また、上記実施例4では、誘電体薄膜が形成される基板がサファイアR面基板上にPtを200nmの厚みでスパッタしたものである場合を例にとって説明したが、基板の種類に特別の制約はなく、その他の種々の基板を用いることが可能である。

本願発明はさらにその他の点においても上記実施例に限定されるものではなく、成膜工程や溶剤気化工程、あるいは熱処理工程における具体的な条件などに関し、発明の範囲内において、種々の応用、変形を加えることが可能である。

【0072】

【発明の効果】

上述のように、本願発明(請求項1)の誘電体薄膜の形成方法は、成膜工程で、溶液原料を、減圧下で、不活性ガスを用いた二流体法により霧化して、加熱された基板に噴霧するとともに、溶液原料を基板に噴霧するにあたって、基板に到達した溶液原料の液滴に含まれる溶剤の大部分が直ちに蒸発するような条件で噴霧することにより、基板上に薄膜を形成するようにしているので、噴霧された液滴に含まれる溶剤が、基板表面に到達した直後に、速やかに除去されるため、従来のMOD法やスプレー式成膜法などにおいては必要とされる乾燥、仮焼の工程が不要になるとともに、塗膜からの溶剤の蒸発により、薄膜に気孔(溶剤蒸気の抜け穴)が形成されてしまうことを防止して、表裏両面に電極を形成した場合にも、電極間のショートの発生を抑制、防止することが可能な、信頼性の高い誘電体薄膜を形成することが可能になる。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 3 】

また、成膜工程で溶液原料を基板に噴霧するにあたって、基板に到達した溶液原料中の溶剤の大部分が直ちに蒸発するような条件で溶液原料を基板に噴霧するようにしているので、塗膜からの溶剤の蒸発により、薄膜に気孔が形成されてしまうことを防止して、信頼性の高い誘電体薄膜を形成することが可能になる。

【 0 0 7 4 】

また、請求項2の誘電体薄膜の形成方法のように、成膜工程と熱処理工程を同一基板に対して合計で2回以上となるように繰り返して実施することにより、緻密で、ショート不良を引き起こすことのない信頼性の高い誘電体薄膜をさらに確実に形成することが可能になる。

10

すなわち、本願発明の誘電体薄膜の形成方法においては、成膜工程で溶剤が効率よく除去されるが、その場合にも、熱処理工程において、原料である有機金属化合物に含まれる有機成分が抜ける際に、いくらかの隙間（気孔）が形成されることは避けることができないが、成膜工程と熱処理工程を繰り返して行うことにより、ショート経路となる隙間（気孔）を塞いでショートの発生を抑えることが可能になる。

【 0 0 7 5 】

また、請求項3の誘電体薄膜の形成方法のように、溶液原料中の溶剤として2 - メトキシエタノールを用いることにより、溶液原料を基板に噴霧した場合に、基板に到達した溶液原料の液滴に含まれる溶剤の大部分を直ちに蒸発させることが可能になり、本発明をより実効あらしめることができる。

20

【 0 0 7 6 】

また、請求項4の誘電体薄膜の形成方法のように、金属原子を0.01 mol/L以下の割合で含有する溶液原料を用いた場合、基板を加熱しながら溶液原料を噴霧した場合にも、基板の表面に形成される液滴による塊の大きさを小さくして、均一で膜厚の薄い誘電体薄膜を効率よく形成することが可能になる。

【 0 0 7 7 】

また、本願発明（請求項5）の誘電体薄膜の形成方法は、基板上に形成される薄膜からの溶剤蒸発速度よりも大きい供給速度で溶液原料を供給して基板上に薄膜を形成した後、基板上への溶液原料の供給を止めて、残留溶剤を気化させた後、基板上に形成された薄膜を酸化雰囲気中で熱処理するようにしているので、塗膜からの溶剤の蒸発により、薄膜に気孔（溶剤蒸気の抜け穴）が形成されてしまうことを防止して、信頼性の高い誘電体薄膜を形成することができるようになる。

30

すなわち、請求項5の誘電体薄膜の形成方法は、薄膜の成膜後に残留する溶剤を気化させる溶剤気化工程を備えているが、加熱された基板に成膜を行うことにより、成膜中にも積極的に溶剤を気化させるようにしているため、薄膜は、成膜工程で基板に近い位置から徐々に溶剤が蒸発して乾燥することになるため、その後の溶剤気化工程においても薄膜に気孔が形成されることを効率よく防止して、信頼性の高い誘電体薄膜を形成することが可能になる。

また、請求項5の誘電体薄膜の形成方法によれば、請求項1～4の誘電体薄膜の形成方法に比べて、成膜工程における溶液原料の供給量を多くして、成膜速度を増大させることが可能になり、例えば、請求項1～4の誘電体薄膜の形成方法の数倍～数十倍の成膜速度で誘電体薄膜を形成することができる。

40

また、この請求項5の誘電体薄膜の形成方法によれば、溶液原料を基板上に効率よく定着させて、原料の利用効率を向上させることができる。

【 0 0 7 8 】

また、請求項6のように溶液原料中の溶剤として2 - メトキシエタノールを用いることにより、上記請求項5の発明においても、基板に液滴の状態に到達した溶液原料中の溶剤を、溶剤気化工程で確実に蒸発させることが可能になり、本発明をより実効あらしめることができる。

【 0 0 7 9 】

50

また、請求項7の誘電体薄膜の形成方法のように、成膜工程における操作圧力を13.3 kPa (100 Torr) 以下とすることにより、特性が良好で、膜厚が薄い場合にも、ショートが発生を抑制、防止することが可能な信頼性の高い誘電体薄膜を形成することができる。

【0080】

また、請求項8の誘電体薄膜の形成方法のように、成膜工程において、一度に形成する薄膜の膜厚を50 nm以下とすることにより、残留溶剤を気化させる溶剤気化工程や薄膜を酸化雰囲気中で熱処理する熱処理工程において、膜に気孔が形成されることを抑制、防止して、信頼性の高い誘電体薄膜を確実に形成することができるようになる。

【0081】

また、請求項9の誘電体薄膜の形成方法のように、溶剤気化工程の操作圧力を成膜工程の操作圧力よりも低くすることにより、溶剤を効率よく気化させて除去することが可能になり、本願発明をより実効あらしめることができる。

【0082】

また、請求項10の誘電体薄膜の形成方法のように、成膜工程における基板加熱温度を100～300の範囲とした場合、溶液原料中の溶剤を、分解を抑制しつつ効率よく除去することが可能になり、特性が良好で、膜厚が薄い場合にもショートが発生を抑制、防止することが可能な信頼性の高い誘電体薄膜を形成することが可能になる。

【0083】

また、請求項11の誘電体薄膜の形成方法のように、熱処理工程において、500以上の温度で熱処理することにより、溶液原料に含まれる有機金属化合物を構成する有機物質などを確実に、燃焼、除去して、緻密で信頼性の高い誘電体薄膜を得ることが可能になる。

【0084】

また、請求項12の誘電体薄膜の形成方法のように、(a)チタン及びバリウム、(b)チタン及びストロンチウムのいずれかを含む溶液原料を用いることにより、信頼性が高く、利用分野の広いチタン酸バリウム系誘電体薄膜やチタン酸ストロンチウム系誘電体薄膜を効率よく形成することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本願発明の誘電体薄膜の形成方法を実施するのに用いた誘電体薄膜の製造装置の構成を示す図である。

【図2】 本願発明の一実施例にかかる誘電体薄膜の製造装置において用いられている2流体ノズルの構成を示す図である。

【図3】 本願発明の実施例4の誘電体薄膜の形成方法における成膜工程及び溶剤気化工程での溶液原料の供給速度及び成膜チャンバの圧力と経過時間の関係を示す図である。

【符号の説明】

A	成膜チャンバ
B	原料供給系
C	2流体ノズル
D	不活性ガス供給系
E	酸素ガス供給系
F	排気系
1	基板
2	ステージ
3	圧力計
4	溶液原料
5	原料容器
6	送液ポンプ
7	流量制御バルブ
8, 10, 12	圧力調整バルブ

10

20

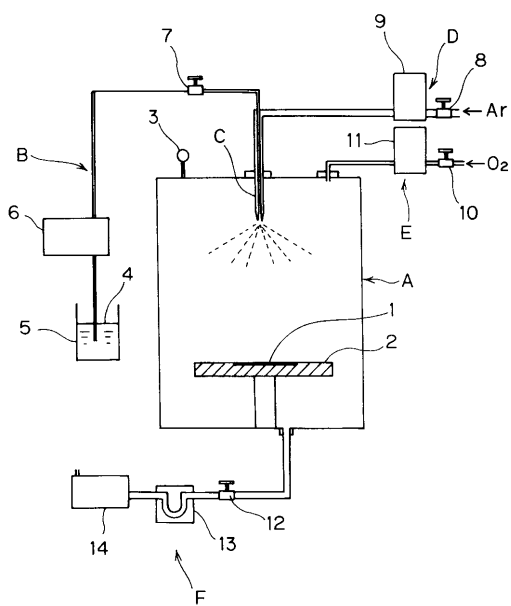
30

40

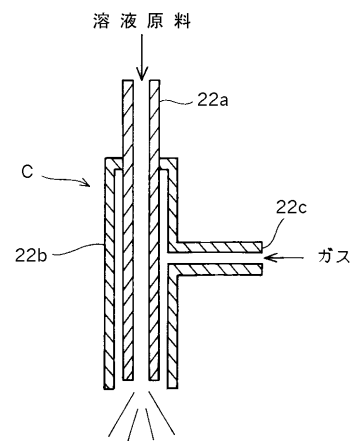
50

- 9, 11 マスフローコントローラ
- 13 液体窒素トラップ
- 14 ロータリーポンプ (排気用ポンプ)
- 22a 溶液原料が通過する中心管
- 22b 中心管の外側に設けられた外側管
- 22c 外側管に設けられたガス導入口

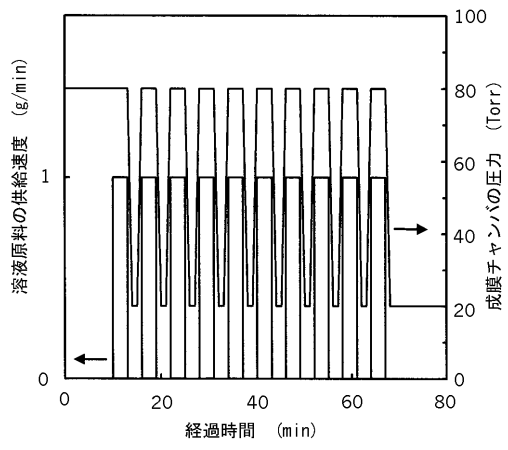
【図1】



【図2】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 21/8246 (2006.01) H 0 1 L 27/10 4 4 4 C
H 0 1 L 27/105 (2006.01)

審査官 守安 太郎

(56)参考文献 特開平06-306181(JP,A)
特開平11-087747(JP,A)
特開平08-169708(JP,A)
特開平11-209876(JP,A)
特開平10-308388(JP,A)
特開平09-036108(JP,A)
特開平03-170674(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 16/40
H01L 21/316
H01L 21/8246
H01G 4/12
H01G 13/00
H01L 27/105