



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102482115 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 30

(21) 申请号 201080038913. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 09. 02

C01G 23/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C04B 35/46 (2006. 01)

2009-202474 2009. 09. 02 JP

H01G 4/12 (2006. 01)

H01G 4/33 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 03. 01

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/065059 2010. 09. 02

(87) PCT申请的公布数据

W02011/027833 JA 2011. 03. 10

(71) 申请人 三菱综合材料株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 樱井英章 渡边敏昭 曾山信幸

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 庞立志 高旭轶

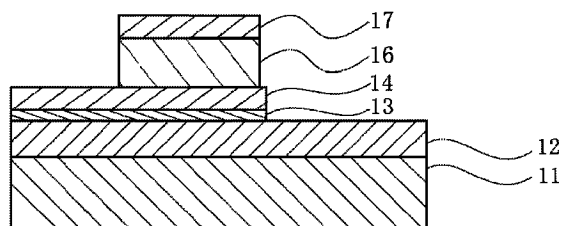
权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 3 页

(54) 发明名称

电介质薄膜的形成方法和具有该电介质薄膜的薄膜电容器

(57) 摘要

本发明的电介质薄膜的形成方法中,通过溶胶-凝胶法来形成 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_y\text{O}_3$ ($0.2 < x < 0.6$ 、 $0.9 < y < 1.1$) 的电介质薄膜时,从涂布至烧成的工序进行 2~9 次,使初次烧成后形成的薄膜的厚度为 20~80nm、使第 2 次以后的烧成后形成的各薄膜的厚度为 20~小于 200nm、初次至 2~9 次的各烧成通过在大气压气氛下、以升温速度 1~50℃/分升温至 500~800℃范围内的规定温度来进行,使电介质薄膜的总厚为 100~600nm。



1. 电介质薄膜的形成方法,其是通过将在有机溶剂中以摩尔比为 Ba :Sr :Ti = 1-x : x :y 的方式溶解有机钡化合物、有机锶化合物和钛醇盐而成的 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_y\text{O}_3$ 薄膜形成用组合物涂布于支持体上并进行干燥、在形成涂膜后对上述形成了涂膜的支持体进行烧成而形成组成为 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_y\text{O}_3$ 的电介质薄膜的方法,其特征在于,

上述从涂布至烧成的工序进行 2 ~ 9 次,

使初次烧成后形成的薄膜的厚度为 20 ~ 80nm,

使第 2 次以后的烧成后形成的各薄膜的厚度为 20 ~ 小于 200nm,

上述初次至 2 ~ 9 次的各烧成通过在大气压气氛下、以升温速度 1 ~ 50℃ / 分升温至 500 ~ 800℃ 范围内的规定温度来进行,

使上述电介质薄膜的总厚为 100 ~ 600nm,

使表示上述电介质薄膜的组成的上述 x 和 y 的值为 $0.2 < x < 0.6$ 、且 $0.9 < y < 1.1$ 。

2. 薄膜电容器,其特征在于,具有基板、形成于上述基板上的绝缘体膜、形成于上述绝缘体膜上的密合层、形成于上述密合层上的下部电极、通过权利要求 1 所述的形成方法形成于上述下部电极上的电介质薄膜、以及形成于上述电介质薄膜上的上部电极,

下式(1)所示的施加电压所致的静电电容的变化率 T 为 60% 以上,

$$T = (C_{0V} - C_{5V}) / C_{0V} \times 100 \quad (1)$$

其中,式(1)中, C_{0V} 为没有施加电压时的静电电容, C_{5V} 为施加电压为 5V 时的静电电容。

3. 电介质薄膜,其通过权利要求 1 所述的形成方法形成、且在纵截面中具有柱状晶以厚度方向为纵向而多个排列的微细组织。

4. 可调谐装置,其具备权利要求 2 所述的薄膜电容器。

电介质薄膜的形成方法和具有该电介质薄膜的薄膜电容器

技术领域

[0001] 本发明涉及形成电介质薄膜的方法,该电介质薄膜在用于薄膜电容器等时可表现高的可调谐性。另外,本发明还涉及具有通过该方法形成的电介质薄膜的高可调谐性薄膜电容器。进而,本发明还涉及具备该薄膜电容器的可调谐装置。本说明书中“可调谐(tunable)”是指静电电容可在使施加电压改变时改变,“可调谐性(tunability)”是指静电电容的可变性或变化率。

[0002] 本申请基于 2009 年 9 月 2 日在日本提出申请的专利 2009-202474 号而主张优先权,并将其内容援用于此。

背景技术

[0003] 在高频用滤波器、高频用天线、移相器等高频可调谐装置中,作为可变容量元件(可调谐元件),安装有由上部电极、下部电极以及形成于这两电极间的电介质层构成的薄膜电容器等。薄膜电容器作为随施加于两电极间的电压的改变而改变其静电电容的电容器发挥功能。构成这种薄膜电容器的电介质层中,使用下述电介质薄膜,该电介质薄膜是使用具有高介电常数的钛酸锶(SrTiO_3)、钛酸钡锶(以下,称为“BST”)、钛酸钡(BaTiO_3)等钙钛矿型氧化物形成的。作为形成电介质薄膜的方法,除了真空蒸镀法、溅射法、激光消磨法等物理气相生长法、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法等化学气相生长法之外,还可使用溶胶-凝胶法等化学溶液法(例如,参照专利文献 1)。

[0004] 并且,作为对用于这类可调谐装置中的薄膜电容器进行评价的诸特性之一,可举出静电电容相对于施加电压的可变性(可调谐性),期望在施加电压时可控制的静电电容的幅度更大的薄膜电容器、即期望高可调谐性的薄膜电容器。其原因是可调谐性越高、则通过更小的电压变化即可对应于更宽的共振频带。具体地,可调谐性在将施加电压前的静电电容设为 C_{0V} 、将施加 tV 的电压后的静电电容设为 C_{tV} 时,用 $\text{可调谐性} = (C_{0V} - C_{tV}) / C_{0V} \times 100\%$ 来表示。例如,如图 5 所示,施加 5V 的电压时,静电电容从没有施加电压时的 C_{0V} 变至 C_{5V} ,此时,从 C_{0V} 至 C_{5V} 的幅度越大则可调谐性越高、可以说是高可调谐性的薄膜电容器。作为提高这种可调谐性的技术,公开了在高频带域中使用时可以一边维持期望的阻抗、一边使用介电常数高的材料来确保高可调谐性的可调谐电容器(例如,参照专利文献 2)。该专利文献 2 中公开的可调谐电容器在第 1 电介质层与上面电极之间,以覆盖第 1 电介质层主面的一部分的方式形成介电常数比第 1 电介质层低的第 2 电介质层,从而以低容量确保高可调谐性。

[0005] 现有技术文献

专利文献

专利文献 1:日本特开昭 60-236404 号公报(第 6 页右上栏第 10 行~左下栏第 3 行)

专利文献 2:日本特开 2008-53563 号公报(段 [0004]、段 [0008])。

发明内容

[0006] 发明要解决的技术问题

但是,对于目前市场上出现的大多数薄膜电容器,即使是可调谐性较高的也才 40 ~ 50% 左右,不能说是足够的,因而从各个方向进行着用于改善可调谐特性的各种研究。

[0007] 另一方面,本发明人等反复深入研究,结果明确了薄膜电容器的可调谐特性与可见于电介质薄膜的膜截面的微细组织有很大关系。例如,如图 3 所示,膜的纵截面中具有大粒径的粒状结晶凝集而成的微细组织的电介质薄膜 26、或者如图 4 所示,具有微细的粒状结晶凝集而成的微细组织的电介质薄膜 36 则存在难以获得高可调谐性的倾向。另一方面,如图 2 所示,膜的纵截面中具有柱状晶以膜厚方向为纵向而多个排列的微细组织的电介质薄膜 16,与图 3 和图 4 所示的电介质薄膜相比,可调谐性提高,着眼于上述事实而完成了本发明。

[0008] 本发明的目的在于提供形成电介质薄膜的方法和该电介质薄膜,该电介质薄膜在用于薄膜电容器等时可表现高可调谐性。

[0009] 本发明的另一目的在于提供高可调谐性的薄膜电容器和具备该薄膜电容器的可调谐装置。

[0010] 用于解决技术问题的手段

本发明的第 1 观点是通过将在有机溶剂中以摩尔比为 $\text{Ba}:\text{Sr}:\text{Ti} = 1-x:x:y$ 的方式溶解有机钡化合物、有机锶化合物和钛醇盐而成的 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_y\text{O}_3$ 薄膜形成用组合物涂布于支持体上并进行干燥、形成涂膜后对形成了涂膜的支持体进行烧成而形成组成为 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_y\text{O}_3$ 的电介质薄膜的方法,其特征在于,对于从涂布至烧成的工序,进行 2 ~ 9 次从涂布至烧成的工序,使初次烧成后形成的薄膜的厚度为 20 ~ 80nm,使第 2 次以后的烧成后形成的各薄膜的厚度为 20 ~ 小于 200nm,初次至 2 ~ 9 次的各烧成通过在大气压气氛下、以升温速度 1 ~ 50°C / 分升温至 500 ~ 800°C 范围内的规定温度来进行,使电介质薄膜的总厚为 100 ~ 600nm,使表示电介质薄膜组成的 x 和 y 的值为 $0.2 < x < 0.6$ 、且 $0.9 < y < 1.1$ 。

[0011] 本发明的第 2 观点是薄膜电容器,其特征在于,具有基板、形成于基板上的绝缘体膜、形成于绝缘体膜上的密合层、形成于密合层上的下部电极、通过第 1 观点的形成方法形成于下部电极上的电介质薄膜、以及形成于电介质薄膜上的上部电极,并且下式(1)所示的施加电压所致的静电电容的变化率 T 为 60% 以上。

$$[0012] \quad T = (C_{0V} - C_{5V}) / C_{0V} \times 100 \quad (1)$$

其中,式(1)中, C_{0V} 为没有施加电压时的静电电容, C_{5V} 为施加电压为 5V 时的静电电容。

[0013] 本发明的第 3 观点是电介质薄膜,其通过第 1 观点的形成方法形成、且在纵截面中具有柱状晶在厚度方向上纵向多个排列的微细组织。

[0014] 本发明的第 4 观点是可调谐装置,其具备第 2 观点的薄膜电容器。

[0015] 发明效果

本发明的第 1 观点的形成方法中,进行 2 ~ 9 次从涂布至烧成的工序,使初次烧成后形成的薄膜的厚度为 20 ~ 80nm,使第 2 次以后的烧成后形成的各薄膜的厚度为 20 ~ 小于 200nm。另外,从初次至 2 ~ 9 次的各烧成通过在大气压气氛下、以升温速度 1 ~ 50°C / 分升温至 500 ~ 800°C 范围内的规定温度来进行。并且,使最终形成的电介质薄膜的总厚为 100 ~ 600nm,使组成为 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_y\text{O}_3$ ($0.2 < x < 0.6$ 、且 $0.9 < y < 1.1$)。通过这样形成电介质薄膜,可以形成在膜的纵截面中具有柱状晶以膜厚方向为纵向而多个排列的微细组

织的电介质薄膜。由此,在使用该电介质薄膜而形成的薄膜电容器等中,可表现出非常高的可调谐性。

[0016] 本发明的第 2 观点的薄膜电容器具有通过本发明的形成方法而得的电介质薄膜,因此可得到施加电压所致的静电电容的变化率为 60% 以上的非常高的可调谐性。

[0017] 本发明的第 3 观点的电介质薄膜通过本发明的形成方法而形成,因此在膜的纵截面中具有柱状晶以膜厚方向为纵向而多个排列的微细组织,在使用其形成的薄膜电容器等中,可表现出非常高的可调谐性。

[0018] 本发明的第 4 观点的可调谐装置中,由于具备作为可调谐元件的本发明的薄膜电容器,因而可得到非常高的可调谐特性。

附图说明

[0019] [图 1] 本发明实施方式的薄膜电容器的截面构成图。

[0020] [图 2] 通过本发明实施方式的形成方法形成的电介质薄膜的放大截面相片图。

[0021] [图 3] 表示通过以往形成方法形成的电介质薄膜的一例的放大截面相片图。

[0022] [图 4] 表示通过以往形成方法形成的电介质薄膜的另一例的放大截面相片图。

[0023] [图 5] 表示伴随可变容量元件中施加电压的变化的静电电容变化的说明图。

具体实施方式

[0024] 以下,基于附图来说明用于实施本发明的方式。

[0025] 本发明是使在薄膜电容器等中用作电介质层的电介质薄膜形成为期望的微细组织,由此表现出高可调谐性的发明。期望的微细组织是指,如上所述,在形成于图 2 所示的下部电极 14 上的电介质薄膜 16 的纵截面中,柱状晶以膜厚方向为纵向而多个排列的微细组织。具有这种微细组织的电介质薄膜 16,在使用其形成的薄膜电容器等中,与具有如图 3 所示的大粒径的粒状结晶凝集的微细组织的电介质薄膜 26、或具有图 4 所示的微细粒状结晶凝集的微细组织的电介质薄膜 36 相比,可表现更高的可调谐性。其原因推测是由于组织变大时,相对介电常数变大所造成的。

[0026] 本发明的微细组织是指,例如,是由各晶粒的长度方向相互大致平行、且相对于电介质薄膜的表面成垂直的多个柱状晶形成的组织。

[0027] 具有这种微细组织的电介质薄膜 16 可通过在支持体上涂布薄膜形成用组合物并进行干燥,在形成涂膜后对形成了涂膜的支持体进行烧成,即通过所谓的溶胶-凝胶法来形成。对于具体的形成方法,以下举例说明薄膜电容器的制造方法。

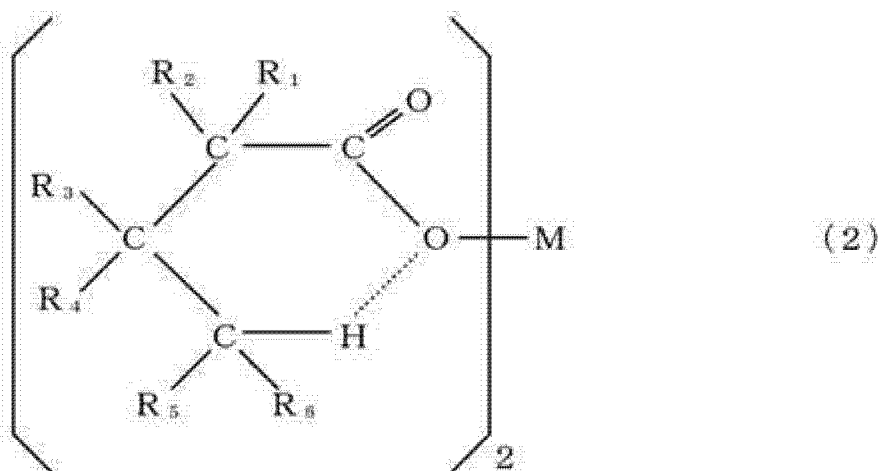
[0028] 薄膜电容器中,有如图 1 所示在基板 11 上依次层叠下部电极 14、电介质薄膜 16 以及上部电极 17 而成的 3 层层叠型的薄膜电容器、和未图示的使用比电阻小的 Si 基板等作为下部电极、并在其上层叠电介质薄膜与上部电极而成的 2 层层叠型的薄膜电容器。这里,举例说明前者的情形。

[0029] 作为基板 11,可举出 Si 基板等,作为绝缘体膜 12,例如可举出在氧化性气体气氛下、在该 Si 基板表面实施干式氧化或湿式氧化而形成的热氧化膜(SiO_2)等。另外,下部电极 14 可使用 Pt 等贵金属,该下部电极 14 可以通过溅射法、真空蒸镀法等气相生长法、或丝网印刷法等来形成。进而,为了确保绝缘体膜 12 和下部电极 14 的密合性,可以适宜设置

密合层 13。作为密合层 13, 可以使用 Ti、Ta 等氧化亲和性高的金属薄膜或它们的氧化物。这类薄膜电容器的例子中, 作为形成有电介质薄膜 16 的支持体, 具体可举出如 Pt/Ti/SiO₂/Si、Pt/IrO₂/Ir/SiO₂/Si、Pt/TiN/SiO₂/Si、Pt/Ta/SiO₂/Si、Pt/Ir/SiO₂/Si 的例子所示的、具有层叠了密合层 13 与下部电极 14 的绝缘体膜 12 的基板 11。

[0030] 另外, 作为薄膜形成用组合物, 可举出将有机钡化合物、有机锶化合物和钛醇盐以摩尔比为 Ba : Sr : Ti = 1-x : x : y 的方式溶解于有机溶剂中而成的 Ba_{1-x}Sr_xTi_yO₃ 薄膜形成用组合物。组合物中的摩尔比反映形成后的电介质薄膜中的摩尔比, 因而从后述原因出发, 使 x 值和 y 值为 0.2 < x < 0.6、且 0.9 < y < 1.1 的范围。有机钡化合物和有机锶化合物为通式 C_nH_{2n+1}COOH (其中, 3 ≤ n ≤ 7) 所示的羧酸的金属盐, 优选使用可采用下式 (2) 的结构羧酸盐。其中, 式 (2) 中 R₁ ~ R₆ 为氢、甲基或乙基, M 为 Ba 或 Sr。

[0031] [化 1]



具体地, 作为有机钡化合物, 从原料容易获得方面出发, 特别优选 2-乙基己酸 Ba 或 2-乙基丁酸 Ba。另外, 作为有机锶化合物, 从原料容易获得方面出发, 特别优选 2-乙基己酸 Sr 或 2-乙基丁酸 Sr。另一方面, 作为钛醇盐, 从原料容易获得方面出发, 特别优选异丙醇钛或丁醇钛。

[0032] 将该薄膜形成用组合物涂布于支持体、即本例中的下部电极 14 上。接着对其进行干燥, 形成涂膜后对形成了涂膜的支持体进行烧成, 由此在下部电极 14 上形成期望厚度的电介质薄膜 16。

[0033] 在下部电极 14 上形成期望厚度的电介质薄膜 16 时, 本发明中将从该涂布至烧成的工序进行 2 次以上。使初次烧成后形成的薄膜的厚度为 20 ~ 80nm, 使第 2 次以后的烧成后形成的各薄膜的厚度为 20 ~ 小于 200nm。将从涂布至烧成的工序进行 2 次以上的原因是由于以一次工序形成至期望的膜厚时, 在烧成时会由于与基板等的应力差而在电介质薄膜的表面产生龟裂、或由于后述原因而得不到上述期望的柱状晶的微细组织的缘故。使初次烧成后形成的薄膜为 80nm 以下的原因是由于在物性与薄膜不同的下部电极上一次形成厚的膜时, 在烧成时, 作为结晶生长起点的晶核不仅在电极界面形成, 也会在膜内部形成, 粒状的结晶容易以该晶核为起点而生长, 结果得不到期望的柱状晶。另一方面, 只要形成 80nm 以下, 则在烧成时, 作为结晶生长起点的晶核不会形成于膜内部, 而优先形成于与下部电极的界面附近, 从而可以制作柱状晶的微细组织。将如此在与下部电极的界面形成的初次薄膜作为种子层, 通过之后重复进行的从涂布至烧成的工序, 可以连锁地使柱状晶生长,

最终得到期望的柱状晶的微细组织。另外,使初次烧成后形成的薄膜为 20nm 以上的原因是由于小于 20nm 则在烧成时会在下部电极发生被称为突起(hillock)的 $1\mu\text{m}$ 以下左右的半球状的隆起,泄漏电流或绝缘强度的特性上出现不良状况。其中,优选使初次烧成后形成的薄膜的厚度为 25 ~ 60nm。

[0034] 如此,只要预先形成初次的薄膜作为种子层,则第 2 次以后的烧成后形成的各薄膜的厚度即便在某程度上稍厚地形成,也可以生长为期望的柱状晶的微细组织。之所以将第 2 次以后的烧成后形成的各薄膜的厚度限定在上述范围,是因为若小于下限值,则从涂布至烧成的工序数会变得过多,生产率会变差的缘故。另外,烧成次数变多会导致下部电极发生上述突起,泄漏电流或绝缘强度的特性上出现不良状况。另一方面,还因为若超过上限值,则膜内部也会形成晶核、即便预先形成种子层,也得不到柱状晶的微细组织。其中,优选使第 2 次以后的烧成后形成的各薄膜的厚度为 30 ~ 150nm。另外,上述范围中,第 2 次以后的烧成后形成的各薄膜的厚度更优选与初次烧成后形成的薄膜的膜厚为相同厚度或较其更厚。另外,基于上述理由,从涂布至烧成的工序重复进行 2 ~ 9 次、优选重复进行 3 ~ 6 次。

[0035] 对于薄膜形成用组合物的涂布,可优选使用旋涂法、浸涂法或喷涂法等以往以来的涂布法,本发明中,由于需要准确调整多次烧成后形成的薄膜的各膜厚,因而特别优选使用旋涂法。膜厚的调整通过对旋涂的旋转数或薄膜形成用组合物的粘度进行调整来进行。

[0036] 涂布于下部电极 14 上或烧成后形成的薄膜上的薄膜形成用组合物的干燥优选在大气压气氛下、在室温 ~ 350℃ 的范围进行。另外,调整涂膜的厚度以使烧成后的各薄膜的厚度各自在上述范围。对涂布的薄膜形成用组合物进行干燥,所形成涂膜的初次至 2 ~ 9 次的各次烧成通过在大气压气氛下、以升温速度 1 ~ 50℃ / 分升温至 500 ~ 800℃ 范围内的规定温度,优选保持 1 ~ 120 分来进行。之所以将升温速度限定在上述范围,是因为小于下限值则工艺会变得极长,而超过上限值则即使将烧成后的各膜厚设定于上述范围,也无法得到柱状晶的微细组织的缘故。另外,之所以将规定的温度、即烧成温度限定于上述范围,是由于小于下限值则得不到充分的结晶性,因而得不到高可调谐性,超过上限值时则可能会使电极变质的缘故。从初次至最终次的各次干燥和烧成可以分别在相同条件下进行,也可以在上述条件的范围内进行改变。

[0037] 烧成可以在与大气压气氛下同等的的气氛气压下进行,例如可使氮气气氛为大气压来进行。

[0038] 使经由上述工序形成的电介质薄膜的总厚为 100 ~ 600nm。之所以将总厚限定在 100 ~ 600nm 的范围,是因为小于下限值则泄漏电流或绝缘强度的特性会产生不良状况,若超过上限值则有可能发生可调谐性降低的不良状况的缘故。其中,优选使电介质薄膜的总厚为 250 ~ 450nm 的范围。另外,使电介质薄膜的组成、即 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_y\text{O}_3$ 所示的电介质薄膜中的 x 和 y 的值为 $0.2 < x < 0.6$ 、且 $0.9 < y < 1.1$ 。这是因为若 x 脱离上述范围,则比介电常数变小、而变得不充分的缘故。而若 y 的值脱离上述范围,则可调谐性会降低。其中,优选使 x 和 y 的值为 $0.25 \leq x \leq 0.55$ 、且 $0.95 \leq y \leq 1.05$ 。

[0039] 在形成上述电介质薄膜 16 后,在电介质薄膜 16 上层叠上部电极 17,可以得到薄膜电容器。该上部电极 17 也可与上述下部电极 14 同样地使用 Pt 等贵金属,通过溅射法、真空蒸镀法等气相生长法、或丝网印刷法等来形成。应予说明,薄膜电容器的构成并不限定于

本例所示的构成。

[0040] 以上,具有本发明电介质薄膜的薄膜电容器由于电介质薄膜在膜的纵截面中具有期望的柱状晶的微细组织,故可获得高可调谐性。例如,在图 5 中,可以使从没有施加电压时的静电电容 C_{0V} 至施加 5V 的施加电压时的静电电容 C_{5V} 的幅度、即可变量比以往更大。具体地,在下式(1)中, T 显示为 60% 以上。

$$[0041] \quad T = (C_{0V} - C_{5V}) / C_{0V} \times 100 \quad (1)$$

如此,使用本发明电介质薄膜形成的薄膜电容器的以可调谐特性为代表的各种特性优异,可适用于高频用滤波器、高频用天线、移相器等高频可调谐装置。

实施例

[0042] 以下与比较例一起详细说明本发明的实施例。

[0043] <实施例 1>

首先,如图 1 所示,准备在绝缘体膜 12 上层叠了密合层 13 和 Pt 下部电极 14 的基板 11。另外,准备作为有机钡化合物的 2-乙基己酸 Ba、作为有机锶化合物的 2-乙基己酸 Sr、以及作为钛醇盐的异丙醇钛,将它们以 Ba、Sr、Ti 的摩尔比为 45:55:100 的方式溶解于乙酸异戊基酯而制备薄膜形成用组合物。

[0044] 接着,将该薄膜形成用组合物通过旋涂法涂布到层叠于基板 11 的 Pt 下部电极 14 上,在大气中 200℃ 下干燥而形成涂膜后,在大气中以升温速度 5℃ / 分升温至 700℃,在该温度(烧成温度)下维持 60 分钟,由此形成厚度 80nm 的薄膜。接着,在与上述相同的条件下,进行包含初次的从涂布至烧成的工序共计 4 次,由此在 Pt 下部电极 14 上形成 Ba、Sr、Ti 的摩尔比为 45:55:100、总厚为 320nm 的电介质薄膜 16。应予说明,使 2 次以后的烧成后形成的各薄膜的厚度均为 80nm。

[0045] 接着,在形成的电介质薄膜 16 上使用金属掩模用溅射法形成约 $250 \times 250 \mu\text{m}$ 见方的 Pt 上部电极 17,得到薄膜电容器。将该薄膜电容器作为实施例 1。

[0046] <实施例 2>

使薄膜形成用组合物中的 Ba、Sr、Ti 的摩尔比、即形成后的电介质薄膜中的 Ba、Sr、Ti 的摩尔比为 50:50:100,除此之外与实施例 1 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为实施例 2。

[0047] <实施例 3>

使薄膜形成用组合物中的 Ba、Sr、Ti 的摩尔比、即形成后的电介质薄膜中的 Ba、Sr、Ti 的摩尔比为 70:30:100,除此之外与实施例 1 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为实施例 3。

[0048] <实施例 4>

使薄膜形成用组合物中的 Ba、Sr、Ti 的摩尔比、即形成后的电介质薄膜中的 Ba、Sr、Ti 的摩尔比为 75:25:100,除此之外与实施例 1 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为实施例 4。

[0049] <实施例 5>

使薄膜形成用组合物中的 Ba、Sr、Ti 的摩尔比、即形成后的电介质薄膜中的 Ba、Sr、Ti 的摩尔比为 70:35:95,除此之外与实施例 1 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为

实施例 5。

[0050] <实施例 6>

使薄膜形成用组合物中的 Ba、Sr、Ti 的摩尔比、即形成后的电介质薄膜中的 Ba、Sr、Ti 的摩尔比为 70 :30 :105,除此之外与实施例 1 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为实施例 6。

[0051] <实施例 7>

使初次烧成后形成的薄膜的厚度为 40nm、使 2 次以后的烧成后形成的各薄膜的厚度为 40nm、进行包含初次的从涂布至烧成的工序共计 8 次,除此之外,与实施例 3 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为实施例 7。

[0052] <实施例 8>

使初次烧成后形成的薄膜的厚度为 80nm、使 2 次以后的烧成后形成的各薄膜的厚度为 120nm、进行包含初次的从涂布至烧成的工序共计 3 次,除此之外,与实施例 3 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为实施例 8。

[0053] <实施例 9>

使初次烧成后形成的薄膜的厚度为 80nm、使第 2 次烧成后形成的薄膜的厚度为 80nm、进行包含初次的从涂布至烧成的工序共计 2 次、形成总厚为 160nm 的电介质薄膜,除此之外,与实施例 3 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为实施例 9。

[0054] <实施例 10>

使烧成时的升温速度为 30℃ / 分,除此之外,与实施例 3 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为实施例 10。

[0055] <实施例 11>

使烧成温度为 500℃,除此之外,与实施例 3 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为实施例 11。

[0056] <实施例 12>

使烧成温度为 600℃,除此之外,与实施例 3 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为实施例 12。

[0057] <实施例 13>

使烧成温度为 800℃,除此之外,与实施例 3 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为实施例 13。

[0058] <实施例 14>

使用 2- 乙基丁酸 Ba 作为有机钡化合物、使用 2- 乙基丁酸 Sr 作为有机锶化合物来制备薄膜形成用组合物,除此之外,与实施例 1 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为实施例 14。

[0059] <实施例 15>

在大气压的氮气气氛下进行烧成,除此之外,与实施例 1 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为实施例 15。

[0060] <实施例 16>

在大气压的氮气气氛下进行烧成,除此之外,与实施例 2 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为实施例 16。

[0061] <实施例 17>

在大气压的氮气气氛下进行烧成,除此之外,与实施例 3 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为实施例 17。

[0062] <实施例 18>

在大气压的氮气气氛下进行烧成,除此之外,与实施例 4 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为实施例 18。

[0063] <实施例 19>

在大气压的氮气气氛下进行烧成,除此之外,与实施例 5 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为实施例 19。

[0064] <实施例 20>

在大气压的氮气气氛下进行烧成,除此之外,与实施例 6 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为实施例 20。

[0065] <实施例 21>

在大气压的氮气气氛下进行烧成,除此之外,与实施例 7 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为实施例 21。

[0066] <实施例 22>

在大气压的氮气气氛下进行烧成,除此之外,与实施例 8 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为实施例 22。

[0067] <实施例 23>

在大气压的氮气气氛下进行烧成,除此之外,与实施例 9 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为实施例 23。

[0068] <实施例 24>

在大气压的氮气气氛下进行烧成,除此之外,与实施例 10 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为实施例 24。

[0069] <实施例 25>

在大气压的氮气气氛下进行烧成,除此之外,与实施例 11 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为实施例 25。

[0070] <实施例 26>

在大气压的氮气气氛下进行烧成,除此之外,与实施例 12 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为实施例 26。

[0071] <实施例 27>

在大气压的氮气气氛下进行烧成,除此之外,与实施例 13 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为实施例 27。

[0072] <实施例 28>

在大气压的氮气气氛下进行烧成,除此之外,与实施例 14 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为实施例 28。

[0073] <比较例 1>

使薄膜形成用组合物中的 Ba、Sr、Ti 的摩尔比、即形成后的电介质薄膜中的 Ba、Sr、Ti 的摩尔比为 10:90:100,除此之外与实施例 1 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作

为比较例 1。

[0074] <比较例 2>

使薄膜形成用组合物中的 Ba、Sr、Ti 的摩尔比、即形成后的电介质薄膜中的 Ba、Sr、Ti 的摩尔比为 30 :70 :100,除此之外与实施例 1 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为比较例 2。

[0075] <比较例 3>

使薄膜形成用组合物中的 Ba、Sr、Ti 的摩尔比、即形成后的电介质薄膜中的 Ba、Sr、Ti 的摩尔比为 90 :10 :100,除此之外与实施例 1 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为比较例 3。

[0076] <比较例 4>

使薄膜形成用组合物中的 Ba、Sr、Ti 的摩尔比、即形成后的电介质薄膜中的 Ba、Sr、Ti 的摩尔比为 100 :0 :100,除此之外与实施例 1 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为比较例 4。

[0077] <比较例 5>

使初次烧成后形成的薄膜的厚度为 10nm、使 2 次以后的烧成后形成的各薄膜的厚度为 10nm、进行包含初次的从涂布至烧成的工序共计 32 次,除此之外,与实施例 3 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为比较例 5。

[0078] <比较例 6>

使初次烧成后形成的薄膜的厚度为 160nm、使第 2 次烧成后形成的薄膜的厚度为 160nm、进行包含初次的从涂布至烧成的工序共计 2 次,除此之外,与实施例 3 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为比较例 6。

[0079] <比较例 7>

使初次烧成后形成的薄膜的厚度为 320nm、进行从涂布至烧成的工序共计 1 次,除此之外,与实施例 3 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为比较例 7。

[0080] <比较例 8>

进行包含初次的从涂布至烧成的工序共计 10 次、形成总厚为 800nm 的电介质薄膜,除此之外,与实施例 3 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为比较例 8。

[0081] <比较例 9>

使初次烧成后形成的薄膜的厚度为 80nm、进行从涂布至烧成的工序共计 1 次、形成总厚为 80nm 的电介质薄膜,除此之外,与实施例 3 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为比较例 9。

[0082] <比较例 10>

使烧成时的升温速度为 60℃ / 分,除此之外,与实施例 3 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为比较例 10。

[0083] <比较例 11>

使烧成时的升温速度为 100℃ / 分,除此之外,与实施例 3 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为比较例 11。

[0084] <比较例 12>

使烧成时的升温速度为 600℃ / 分,除此之外,与实施例 3 同样地获得薄膜电容器。将

该薄膜电容器作为比较例 12。

[0085] <比较例 13>

使烧成温度为 450℃,除此之外,与实施例 3 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为比较例 13。

[0086] <比较例 14>

使烧成温度为 900℃,除此之外,与实施例 3 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为比较例 14。

[0087] <比较例 15>

在大气压的氮气气氛下进行烧成,除此之外,与比较例 1 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为比较例 15。

[0088] <比较例 16>

在大气压的氮气气氛下进行烧成,除此之外,与比较例 2 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为比较例 16。

[0089] <比较例 17>

在大气压的氮气气氛下进行烧成,除此之外,与比较例 3 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为比较例 17。

[0090] <比较例 18>

在大气压的氮气气氛下进行烧成,除此之外,与比较例 4 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为比较例 18。

[0091] <比较例 19>

在大气压的氮气气氛下进行烧成,除此之外,与比较例 5 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为比较例 19。

[0092] <比较例 20>

在大气压的氮气气氛下进行烧成,除此之外,与比较例 6 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为比较例 20。

[0093] <比较例 21>

在大气压的氮气气氛下进行烧成,除此之外,与比较例 7 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为比较例 21。

[0094] <比较例 22>

在大气压的氮气气氛下进行烧成,除此之外,与比较例 8 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为比较例 22。

[0095] <比较例 23>

在大气压的氮气气氛下进行烧成,除此之外,与比较例 9 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为比较例 23。

[0096] <比较例 24>

在大气压的氮气气氛下进行烧成,除此之外,与比较例 10 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为比较例 24。

[0097] <比较例 25>

在大气压的氮气气氛下进行烧成,除此之外,与比较例 11 同样地获得薄膜电容器。将

该薄膜电容器作为比较例 25。

[0098] <比较例 26>

在大气压的氮气气氛下进行烧成,除此之外,与比较例 12 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为比较例 26。

[0099] <比较例 27>

在大气压的氮气气氛下进行烧成,除此之外,与比较例 13 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为比较例 27。

[0100] <比较例 28>

在大气压的氮气气氛下进行烧成,除此之外,与比较例 14 同样地获得薄膜电容器。将该薄膜电容器作为比较例 28。

[0101] <比较试验和评价>

对于实施例 1 ~ 28 和比较例 1 ~ 28 中所得的薄膜电容器,评价可调谐性。将它们的结果示于以下表 1 和表 2。

[0102] 具体地,在薄膜电容器的 Pt 下部电极与 Pt 上部电极间,以温度 23℃、频率 1MHz 施加直至 5V 的电压,对利用下式(1)由未施加电压时的静电电容 C_{0V} 、和施加 5V 的电压时的静电电容 C_{5V} 算出的静电电容的变化率 T 进行测定。应予说明,静电电容的变化率 T 是使用阻抗材料分析仪(ヒューレット パッケージ社制 型号:HP4291A)进行测定的。

[0103]
$$T = (C_{0V} - C_{5V}) / C_{0V} \times 100 \quad (1)$$

[表 1]

	电介质薄膜的成膜条件										评价
	组合物的摩尔比			烧成条件			电介质薄膜的厚度[nm]			从涂布至烧成的工序的次数	可调谐性[%]
	Ba	Sr	Ti	升温速度 [C/分]	烧成温度 [C]	气氛	初次	2次以后的各层	总厚		
实施例1	45	55	100	5	700	大气	80	80	320	4	60
实施例2	50	50	100	5	700	大气	80	80	320	4	66
实施例3	70	30	100	5	700	大气	80	80	320	4	77
实施例4	75	25	100	5	700	大气	80	80	320	4	63
实施例5	70	30	95	5	700	大气	80	80	320	4	83
实施例6	70	30	105	5	700	大气	80	80	320	4	65
实施例7	70	30	100	5	700	大气	40	40	320	8	86
实施例8	70	30	100	5	700	大气	80	120	320	3	74
实施例9	70	30	100	5	700	大气	80	80	160	2	83
实施例10	70	30	100	30	700	大气	80	80	320	4	62
实施例11	70	30	100	5	500	大气	80	80	320	4	60
实施例12	70	30	100	5	600	大气	80	80	320	4	64
实施例13	70	30	100	5	800	大气	80	80	320	4	79
实施例14	45	55	100	5	700	大气	80	80	320	4	62

[表2]

	电介质薄膜的成膜条件										评价
	组合物的摩尔比			烧成条件			电介质薄膜的厚度 [nm]			从涂布至 烧成的工 序的次数	可调谐性 [%]
	Ba	Sr	Ti	升温 速度 [℃/分]	烧成 温度 [℃]	气氛	初次	2次以 后的 各层	总厚		
实施例 15	45	55	100	5	700	大气压的 N ₂	80	80	320	4	63
实施例 16	50	50	100	5	700	大气压的 N ₂	80	80	320	4	65
实施例 17	70	30	100	5	700	大气压的 N ₂	80	80	320	4	80
实施例 18	75	25	100	5	700	大气压的 N ₂	80	80	320	4	60
实施例 19	70	30	95	5	700	大气压的 N ₂	80	80	320	4	80
实施例 20	70	30	105	5	700	大气压的 N ₂	80	80	320	4	68
实施例 21	70	30	100	5	700	大气压的 N ₂	40	40	320	8	88
实施例 22	70	30	100	5	700	大气压的 N ₂	80	120	320	3	72
实施例 23	70	30	100	5	700	大气压的 N ₂	80	80	160	2	85
实施例 24	70	30	100	30	700	大气压的 N ₂	80	80	320	4	63
实施例 25	70	30	100	5	500	大气压的 N ₂	80	80	320	4	60
实施例 26	70	30	100	5	600	大气压的 N ₂	80	80	320	4	68
实施例 27	70	30	100	5	800	大气压的 N ₂	80	80	320	4	75
实施例 28	45	55	100	5	700	大气压的 N ₂	80	80	320	4	66

[表 3]

	电介质薄膜的成膜条件										评价
	组合物的摩尔比			烧成条件			电介质薄膜的厚度 [nm]			从涂布至 烧成的工 序的次数	可调谐性 [%]
	Ba	Sr	Ti	升温 速度 [℃/分]	烧成 温度 [℃]	气氛	初次	2次以 后的 各层	总厚		
比较例 1	10	90	100	5	700	大气	80	80	320	4	12
比较例 2	30	70	100	5	700	大气	80	80	320	4	30
比较例 3	90	10	100	5	700	大气	80	80	320	4	30
比较例 4	100	0	100	5	700	大气	80	80	320	4	29
比较例 5	70	30	100	5	700	大气	10	10	320	32	—
比较例 6	70	30	100	5	700	大气	160	160	320	2	51
比较例 7	70	30	100	5	700	大气	320	—	320	1	43
比较例 8	70	30	100	5	700	大气	80	80	800	10	50
比较例 9	70	30	100	5	700	大气	80	—	80	1	—
比较例 10	70	30	100	60	700	大气	80	80	320	4	43
比较例 11	70	30	100	100	700	大气	80	80	320	4	34
比较例 12	70	30	100	600	700	大气	80	80	320	4	28
比较例 13	70	30	100	5	450	大气	80	80	320	4	32
比较例 14	70	30	100	5	900	大气	80	80	320	4	83

[表 4]

	电介质薄膜的成膜条件										评价
	组合物的摩尔比			烧成条件			电介质薄膜的厚度 [nm]			从涂布至 烧成的工 序的次数	可调谐性 [%]
	Ba	Sr	Ti	升温 速度 [℃/分]	烧成 温度 [℃]	气氛	初次	2次以 后的 各层	总厚		
比较例 15	10	90	100	5	700	大气压的 N ₂	80	80	320	4	17
比较例 16	30	70	100	5	700	大气压的 N ₂	80	80	320	4	35
比较例 17	90	10	100	5	700	大气压的 N ₂	80	80	320	4	32
比较例 18	100	0	100	5	700	大气压的 N ₂	80	80	320	4	31
比较例 19	70	30	100	5	700	大气压的 N ₂	10	10	320	32	—
比较例 20	70	30	100	5	700	大气压的 N ₂	160	160	320	2	45
比较例 21	70	30	100	5	700	大气压的 N ₂	320	—	320	1	45
比较例 22	70	30	100	5	700	大气压的 N ₂	80	80	800	10	52
比较例 23	70	30	100	5	700	大气压的 N ₂	80	—	80	1	—
比较例 24	70	30	100	60	700	大气压的 N ₂	80	80	320	4	39
比较例 25	70	30	100	100	700	大气压的 N ₂	80	80	320	4	36
比较例 26	70	30	100	600	700	大气压的 N ₂	80	80	320	4	25
比较例 27	70	30	100	5	450	大气压的 N ₂	80	80	320	4	33
比较例 28	70	30	100	5	900	大气压的 N ₂	80	80	320	4	80

由表 1 和表 3 可知, Ba、Sr、Ti 的摩尔比脱离规定范围的比较例 1 ~ 4 中未能得到充分的可调谐性。

[0104] 另外, 初次烧成后形成的薄膜的厚度小于 20nm、进行从涂布至烧成的工序超过 9 次的比较例 5 中产生了突起, 由于该突起, 未能得到充分的绝缘强度。另一方面, 初次烧成后形成的薄膜的厚度超过 80nm 的比较例 6、通过 1 次从涂布至烧成的工序而形成电介质薄膜的比较例 7 中, 未得到期望的柱状晶, 结果可调谐性低。另外, 使电介质薄膜的总厚超过 600nm 来进行的比较例 8 中, 也未得到高的比介电常数, 结果未能得到充分的可调谐性。总厚小于 100nm、且通过 1 次从涂布至烧成的工序来形成电介质薄膜的比较例 9 中, 未能得到充分的绝缘强度。

[0105] 另外, 升温速度超过 50℃ / 分来进行烧成的比较例 10 ~ 12 中, 未得到期望的柱状晶, 未能得到充分的可调谐性。

[0106] 进而, 在烧成温度小于 500℃ 的条件下进行烧成的比较例 13 中, 由于未得到充分的结晶性, 故未得到充分的可调谐性, 烧成温度超过 800℃ 来进行烧成的比较例 14 中, 尽管得到了高可调谐性, 但结果却在 Pt 下部电极产生了变质。

[0107] 另一方面, 满足各项条件的实施例 1 ~ 14 在所有项目上均显示了优异的结果。

[0108] 另外, 由表 2 和表 4 可知, 即便是在使烧成气氛为大气压的氮气气氛下进行的实施例 15 ~ 28 中, 在所有项目上也均显示了优异的结果。

[0109] 符号说明

- 11 基板
- 12 绝缘体膜
- 13 密合层
- 14 下部电极
- 16 电介质薄膜
- 17 上部电极

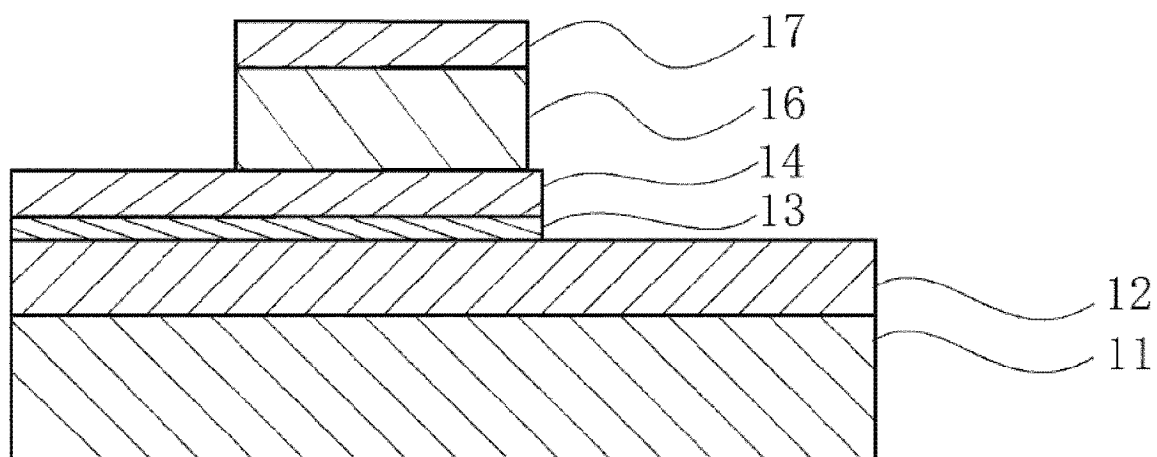


图 1

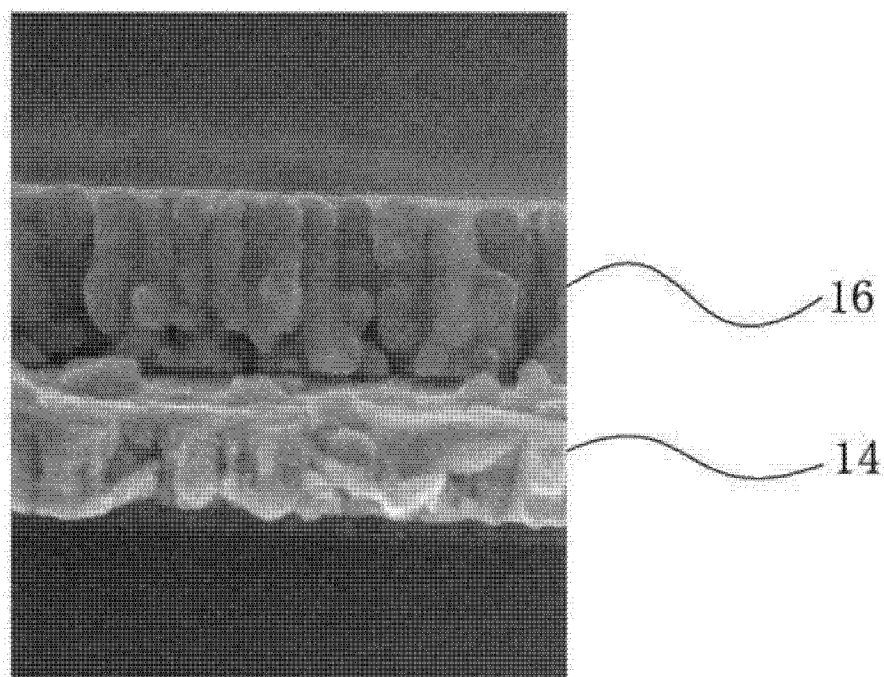


图 2

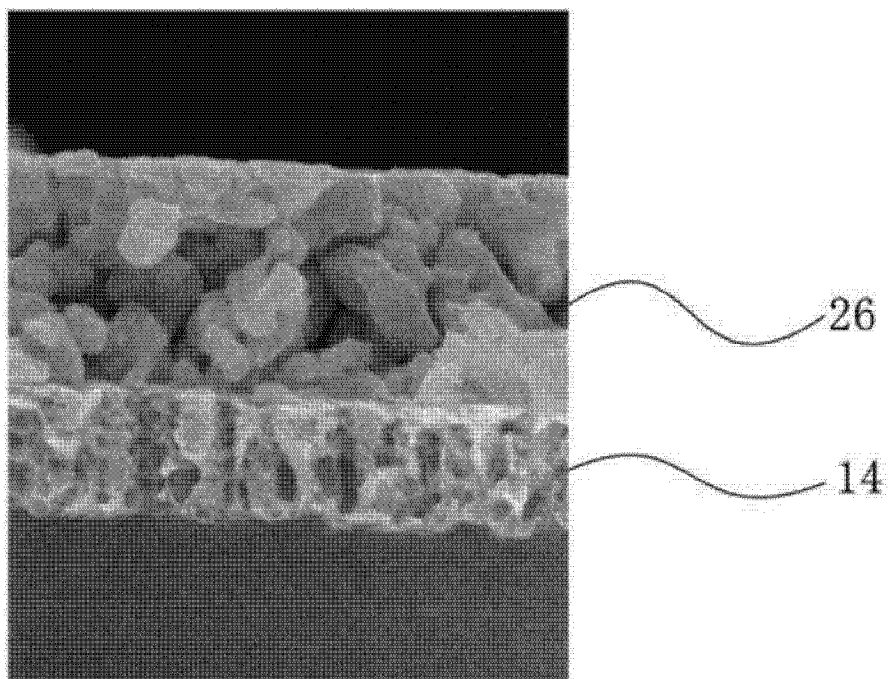


图 3

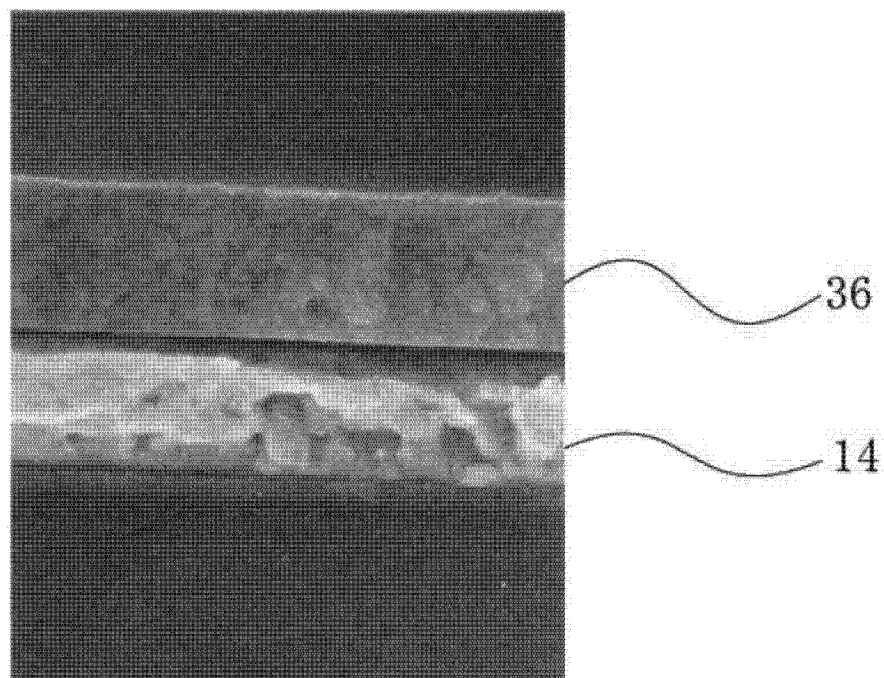


图 4

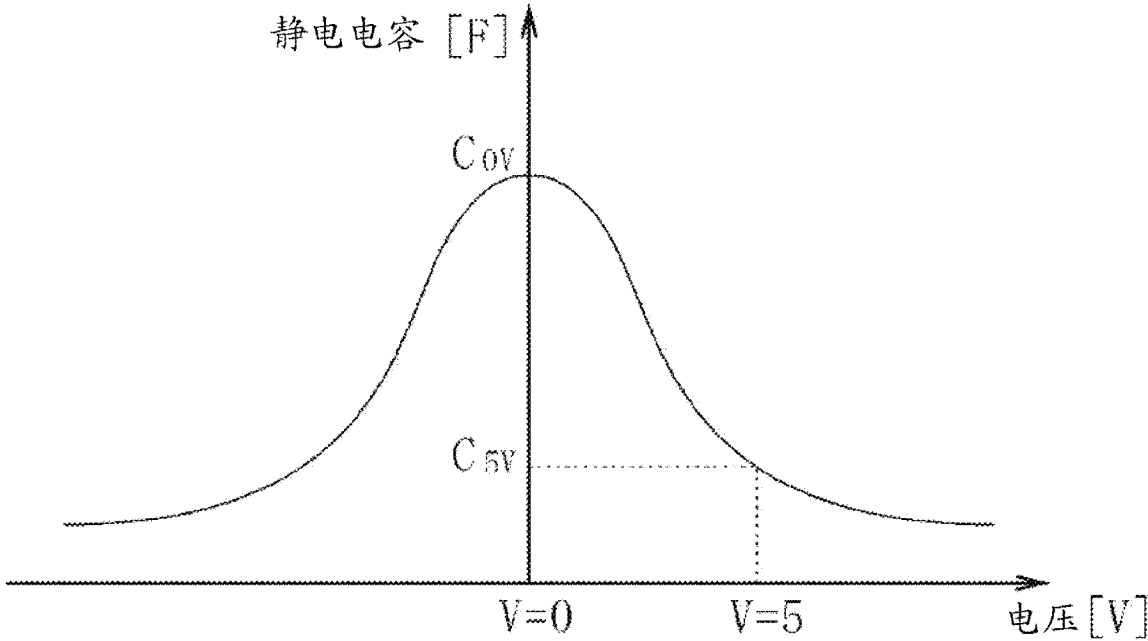


图 5