

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-207155

(P2013-207155A)

(43) 公開日 平成25年10月7日(2013.10.7)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/316 (2006.01)	HO 1 L 21/316 G	5 F 0 4 5
HO 1 L 21/31 (2006.01)	HO 1 L 21/31 A	5 F 0 5 8
HO 1 L 21/8246 (2006.01)	HO 1 L 27/10 4 4 4 C	5 F 0 8 3
HO 1 L 27/105 (2006.01)	HO 1 L 27/10 6 5 1	
HO 1 L 21/8242 (2006.01)	HO 1 L 41/18 1 0 1 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-76096 (P2012-76096)
 (22) 出願日 平成24年3月29日 (2012. 3. 29)

(71) 出願人 000006264
 三菱マテリアル株式会社
 東京都千代田区大手町一丁目3番2号
 (74) 代理人 100085372
 弁理士 須田 正義
 (72) 発明者 飯田 慎太郎
 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱
 マテリアル株式会社中央研究所内
 (72) 発明者 桜井 英章
 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱
 マテリアル株式会社中央研究所内
 Fターム(参考) 5F045 AB31 EB19
 5F058 BA11 BC03 BF46 BH01 BJ02
 5F083 AD21 FROO GA27 JA15 JA38
 PR23

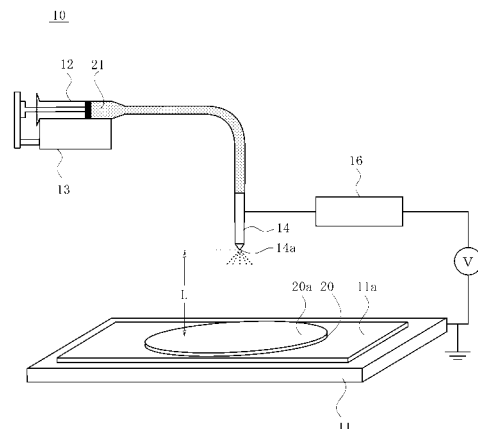
(54) 【発明の名称】 強誘電体薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 材料の利用効率が非常によく、しかも所望の膜組織を有し、電気特性に優れた強誘電体薄膜を製造する方法を提供する。

【解決手段】 下部電極20aを有する基板20の下部電極20aに向けて強誘電体薄膜形成用ゾルゲル液21をキャピラリー14の吐出口14aから静電スプレーしてゾルゲル液21を下部電極20a上に塗布して塗膜を形成し、この塗膜を乾燥・仮焼した後、焼成して結晶化させることにより下部電極20a上に強誘電体薄膜を製造する方法において、上記キャピラリー14の吐出口14aと上記下部電極20aとの間の距離及び静電スプレー時の印加電圧を、上記塗膜の乾燥・仮焼後の屈折率が2以上になるように設定し、かつ1回のスプレーでゾルゲル液21を塗布し、仮焼した後、焼成して結晶化させたときの膜厚が150nm以下の範囲になるように1回のスプレーでのゾルゲル液21の液量を設定する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下部電極を有する基板の前記下部電極に向けて強誘電体薄膜形成用ゾルゲル液をキャピラリーの吐出口から静電スプレーして前記ゾルゲル液を前記下部電極上に塗布して塗膜を形成し、前記塗膜を乾燥・仮焼した後、焼成して結晶化させることにより前記下部電極上に強誘電体薄膜を製造する方法において、

前記キャピラリーの吐出口と前記下部電極との間の距離及び前記静電スプレー時の印加電圧を、前記塗膜の乾燥・仮焼後の屈折率が2以上になるように設定し、かつ1回の前記スプレーで前記ゾルゲル液を塗布し、仮焼した後、焼成して結晶化させたときの膜厚が150nm以下の範囲になるように前記1回のスプレーでのゾルゲル液の液量を設定することを特徴とする強誘電体薄膜の製造方法。

10

【請求項 2】

前記静電スプレー時の印加電圧を15000~20000Vの範囲に設定する請求項1記載の強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項 3】

前記ゾルゲル液の塗布が前記静電スプレーのみにより行われる請求項1又は2記載の強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項 4】

前記ゾルゲル液の前記下部電極上への塗布及び仮焼が複数回行われ、その後焼成が行われる請求項1ないし3いずれか1項に記載の強誘電体薄膜の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、静電スプレー法を用いた強誘電体薄膜の製造方法に関し、更に詳しくは材料の利用効率が非常に高く、しかも所望の膜組織を有する電気特性に優れた強誘電体薄膜を製造する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

D R A M (Dynamic Random Access Memory)、F e R A M (Ferroelectric Random Access Memory)、R F回路等の電子デバイスには、コンデンサとしての役割を担うキャパシタを備えるが、近年のデバイスの小型化や高集積化への要望に伴い、キャパシタのデバイス内に占め得る面積も一層狭くなりつつある。キャパシタは、上部電極及び下部電極との両電極間に誘電体層が挟持された基本構造を有し、キャパシタが持つ静電容量は、誘電体層の比誘電率と電極の表面積に比例し、一方、両電極間距離、即ち誘電体層等の厚さに反比例する。誘電体層の厚さを制限するには限界があるため、限られた占有面積において高い静電容量を確保するためには、誘電体層に比誘電率がより高い誘電体材料を用いることが必要とされる。

30

【0003】

このため、従来の SiO_2 、 Si_3N_4 等を用いた低誘電率の材料に代わり、チタン酸バリウム($BaTiO_3$)、チタン酸バリウムストロンチウム(以下、「BST」という)、チタン酸鉛(以下、「PT」という)、チタン酸ジルコン酸鉛(以下、「PZT」という)、PZTに少量のランタンを添加したランタン添加チタン酸ジルコン酸鉛(以下、「PLZT」という)等のペロブスカイト型酸化物から形成される強誘電体薄膜が注目されている。強誘電体薄膜を形成する方法としては、これまで、真空蒸着法、スパッタリング法又はレーザーアブレーション法等の物理的気相成長法や、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法等の化学的気相成長法その他、ゾルゲル法等の化学溶液法 (Chemical Solution Deposition、CSD法) が、広く一般的に用いられている。

40

【0004】

特にゾルゲル法は、CVD法やスパッタリング法等に比べ、真空プロセスを必要としないため、製造コストも低く、広い面積の基板上に形成することも容易であるという利点が

50

ある。しかも、誘電体薄膜の形成に用いる溶液材料中の組成を変えることによって、膜中の組成を理論的比率にすることが容易で、かつ極めて薄い強誘電体薄膜が得られるため、大容量の薄膜キャパシタ等を形成する方法として期待されている。ゾルゲル法による製造方法では、一般的には、先ずゾルゲル液の調製を行い、この調製したゾルゲル液を基板上に塗布した後、所定温度で焼成等を行うことにより強誘電体薄膜が得られる。これまで、上記ゾルゲル法による強誘電体薄膜の製造方法においては、基板上へのゾルゲル液の塗布にはスピコート法等が広く用いられてきた。スピコート法は、ゾルゲル法による強誘電体薄膜の製造方法において、例えば、基板を高速回転させることにより液体を遠心力で除去するため、基板面内での膜厚均一性が高められるという点で優れるからである。

【0005】

一方、スピコート法では、ゾルゲル液を基板上に塗布する際に材料の大半が基板上から飛散して無駄になることから、材料の利用効率が非常に悪いという問題があった。そのため、スピコート法以外の方法を用いた製造方法等も検討されており、このような製造方法として、例えばゾルゲル液の基板上への塗布に静電スプレー法 (Electrostatic Spray Deposition: 以下、ESD法という。) を用いた強誘電体薄膜の製造方法が開示されている (例えば、非特許文献1参照。)。ESD法を用いた強誘電体薄膜の製造方法では、ゾルゲル液を基板上へ塗布する際に、キャピラリーの吐出口から噴射されるゾルゲル液の約9割程度を基板上に堆積させることができる等、材料の利用効率が非常に高いことから、特に量産性や製造コストの面で注目されている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】 Jpn. J. Appl. Phys. Vol 41 (2002) pp. 4317-4320

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、上記非特許文献1のようなESD法を用いた強誘電体薄膜の製造方法では、スピコート法を用いて形成された薄膜に比べると、未だ膜質等の面で劣る等の課題が多く残されている。本発明者らが検討したところ、この非特許文献1に記載された方法で得られたPZT強誘電体薄膜では、スピコート法を用いて形成された薄膜に比べてポラスな膜になりやすく、比誘電率等の電気特性が大きく劣化する傾向がみられることが確認された。これは、ESD法を用いた強誘電体薄膜の製造方法が、現在のところ一般的に広く浸透しているとは言えず、印加電圧や、送液量、またゾルゲル液を吹付けるキャピラリーとの基板間距離等の最適な条件が未だ十分に解明されていないこと等に由来するものと考えられる。また、この方法では、適切な配向性を得るため、ESD法による成膜の前にスピコート法によるバッファ層の形成が行われている。上記非特許文献1に記載された方法でも、スピコート法のみによる方法に比べれば材料の利用効率の面で優れるものの、スピコート法によるバッファ層の形成が必要であるとすれば、製造過程で成膜装置の変更等が必要となり、工程が煩雑化して量産性の面では却って支障を来すことにもなる。

【0008】

本発明の目的は、材料の利用効率が非常に高く、しかも所望の膜組織を有し、電気特性に優れた強誘電体薄膜を製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の第1の観点では、下部電極を有する基板の下部電極に向けて強誘電体薄膜形成用ゾルゲル液をキャピラリーの吐出口から静電スプレーしてゾルゲル液を下部電極上に塗布して塗膜を形成し、この塗膜を乾燥・仮焼した後、焼成して結晶化させることにより下部電極上に強誘電体薄膜を製造する方法において、上記キャピラリーの吐出口と上記下部電極との間の距離及び静電スプレー時の印加電圧を、上記塗膜の乾燥・仮焼後の屈折率が2

10

20

30

40

50

以上になるように設定し、かつ1回のスプレーでゾルゲル液を塗布し、仮焼した後、焼成して結晶化させたときの膜厚が150nm以下の範囲になるように1回のスプレーでのゾルゲル液の液量を設定することを特徴とする。

【0010】

本発明の第2の観点は、第1の観点に基づく発明であって、更に上記静電スプレー時の印加電圧を15000~20000Vの範囲に設定することを特徴とする。

【0011】

本発明の第3の観点は、第1又は第2の観点に基づく発明であって、更に上記ゾルゲル液の塗布が上記静電スプレーのみにより行われることを特徴とする。

【0012】

本発明の第4の観点は、第1ないし第3の観点に基づく発明であって、更に上記ゾルゲル液の下部電極上への塗布及び仮焼が複数回行われ、その後に焼成が行われることを特徴とする。

【発明の効果】

【0013】

本発明の第1の観点の製造方法は、下部電極を有する基板の下部電極に向けて強誘電体薄膜形成用ゾルゲル液をキャピラリーの吐出口から静電スプレーしてゾルゲル液を下部電極上に塗布して塗膜を形成し、この塗膜を乾燥・仮焼した後、焼成して結晶化させることにより下部電極上に強誘電体薄膜を製造する方法において、上記キャピラリーの吐出口と上記下部電極との間の距離及び静電スプレー時の印加電圧を、上記塗膜の乾燥・仮焼後の屈折率が2以上になるように設定し、かつ1回のスプレーでゾルゲル液を塗布し、仮焼した後、焼成して結晶化させたときの膜厚が150nm以下の範囲になるように1回のスプレーでのゾルゲル液の液量を設定する。これにより、ゾルゲル液の塗布にESD法を用いた場合でも、緻密で、かつ柱状の膜組織を有する配向膜を得ることができるため、スピコート法を用いて形成された強誘電体薄膜と同等の電気特性に優れた強誘電体薄膜を製造することができる。そして、ESD法は、材料の利用効率がスピコート法に比べて非常に高いため、本発明の製造方法では、電気特性に優れた強誘電体薄膜を低コストで量産することができる。

【0014】

本発明の第2の観点の方法では、静電スプレー時の印加電圧を15000~20000Vの範囲に設定することにより、液をより安定して静電霧化できるため、更に良好な膜質であって優れた電気特性を有する強誘電体薄膜を製造することができる。

【0015】

本発明の第3の観点の製造方法では、ゾルゲル液の塗布を静電スプレーのみにより行うため、スピコート法のみにより行う方法、或いはスピコート法を併用させる方法等に比べ、材料の利用効率が極めて高い。

【0016】

本発明の第4の観点の製造方法では、ゾルゲル液の下部電極上への塗布及び仮焼が複数回行われ、その後に焼成が行われる。このように、ゾルゲル液の塗布及び仮焼を1回で行うのではなく、複数回行うことにより、クラックの発生を防止する効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】ESD法に用いられる一般的な装置の概略を示した模式図である。

【図2】実施例1で得られた強誘電体薄膜の断面をSEM(Scanning Electron Microscope、走査型電子顕微鏡)で観察したときの写真図である。

【図3】比較例3で得られた強誘電体薄膜の断面をSEMで観察したときの写真図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

次に本発明を実施するための形態を図面に基づいて説明する。

10

20

30

40

50

【0019】

本発明の強誘電体薄膜の製造方法は、ゾルゲル法による強誘電体薄膜の製造方法において、ゾルゲル液の塗布にESD法を用いた強誘電体薄膜の製造方法の改良である。

【0020】

強誘電体薄膜を製造する基板としては、下部電極が形成されたシリコン基板やサファイア基板等の耐熱性基板が用いられる。基板上に形成する下部電極としては、PtやIr、Ru等の導電性を有し、強誘電体薄膜と反応しない材料が用いられる。製造する強誘電体薄膜はPb含有ペロブスカイト型酸化物であることが好適であり、PZTやPLZT、PMNZT、PNbZT等が挙げられる。

【0021】

強誘電体薄膜形成用ゾルゲル液は、複合金属酸化物を構成するための原料が所望の金属原子比を与えるような割合となるように、有機溶媒中に溶解している有機金属化合物溶液からなる。

【0022】

複合金属酸化物原料は、Pb、La、Zr及びTiの各金属元素に、有機基がその酸素又は窒素原子を介して結合している化合物が好適である。例えば、金属アルコキシド、金属ジオール錯体、金属トリオール錯体、金属カルボン酸塩、金属 - ジケトネート錯体、金属 - ジケトエステル錯体、金属 - イミノケト錯体、及び金属アミノ錯体からなる群より選ばれた1種又は2種以上が例示される。特に好適な化合物は、金属アルコキシド、その部分加水分解物、有機酸塩である。このうち、Pb化合物、La化合物としては、酢酸塩（酢酸鉛： $Pb(OAc)_2$ 、酢酸ランタン： $La(OAc)_3$ ）、鉛ジイソプロポキシド： $Pb(OiPr)_2$ 、ランタントリイソプロポキシド： $La(OiPr)_3$ 等が挙げられる。Ti化合物としては、チタンテトラエトキシド： $Ti(OEt)_4$ 、チタンテトライソプロポキシド： $Ti(OiPr)_4$ 、チタンテトラ*n*-ブトキシド： $Ti(OnBu)_4$ 、チタンテトライソブトキシド： $Ti(OiBu)_4$ 、チタンテトラ*t*-ブトキシド： $Ti(OtBu)_4$ 、チタンジメトキシジイソプロポキシド： $Ti(OMe)_2(OiPr)_2$ 等のアルコキシドが挙げられる。Zr化合物としては、上記Ti化合物と同様なアルコキシド類が好ましい。金属アルコキシドはそのまま使用しても良いが、分解を促進させるためにその部分加水分解物を使用しても良い。

【0023】

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

【0024】

ここで用いる強誘電体薄膜形成用ゾルゲル液の溶媒は、使用する原料に応じて適宜決定されるが、一般的には、カルボン酸、アルコール（例えば、エタノール、1-ブタノールや、多価アルコールであるプロピレングリコール）、エステル、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン）、エーテル類（例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル）、シクロアルカン類（例えば、シクロヘキサン、シクロヘキサノール）、芳香族系（例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン）、その他テトラヒドロフランなど、或いはこれらの2種以上の混合溶媒を用いることができる。このうち、蒸発速度と溶解性の点から、1-ブタノール、エタノール又はプロピレングリコールが特に好ましい。

【0025】

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

【0026】

また、エステルとしては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*sec*-ブチル、酢酸*tert*-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸*n*-アミル、酢酸*sec*-アミル

10

20

30

40

50

、酢酸 *tert*-アミル、酢酸イソアミルを用いるのが好ましく、アルコールとしては、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソ-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、2-メチル-2-ペンタノール、2-メトキシエタノールを用いるのが好適である。

【0027】

なお、強誘電体薄膜形成用ゾルゲル液の有機金属化合物溶液（ゾルゲル液）中の複合金属化合物原料の合計濃度は、10～25質量%とすることが好ましい。

【0028】

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

【0029】

上記調製された有機金属化合物溶液を濾過処理等によって、パーティクルを除去して、粒径0.5 μm 以上（特に0.3 μm 以上とりわけ0.2 μm 以上）のパーティクルの個数が溶液1 mL当り50個/mL以下とするのが好ましい。有機金属化合物溶液中の粒径0.5 μm 以上のパーティクルの個数が50個/mLを越えると、長期保存安定性が劣るものとなる。この有機金属化合物溶液中の粒径0.5 μm 以上のパーティクルの個数は少ない程好ましく、特に30個/mL以下であることが好ましい。

【0030】

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

【0031】

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

【0032】

本発明の強誘電体薄膜の製造方法では、上記調製したゾルゲル液を、例えば図1に示す装置10を用いて、ESD法により塗布する。図1に示す装置10は、静電スプレー中に被塗装物である基板20等を載置するためのステージ11が設けられ、このステージ11表面には導電層11aが設けられる。また、原料となるゾルゲル液21を貯留するためのシリンジ12と、シリンジ12内に充填されたゾルゲル液21を圧送するためのポンプ13を備える。また、上記シリンジ12から送り出されたゾルゲル液21をステージ11の導電層11a上に載置された基板20に向かって噴射させるための金属製のキャピラリー14が設けられる。このキャピラリー14は、キャピラリー14先端に設けられた吐出口14aがステージ11表面と対向するように配置される。また、ステージ11は、吐出口14aとステージ11に載置された基板20等との間の距離を任意に調整できるよう上下動が可能に設けられている。また、ステージ11の導電層11aと、キャピラリー14又

10

20

30

40

50

はキャピラリー 14 の吐出口 14 a から噴射されるゾルゲル液とに直流の高電圧を印加するための高圧電源装置 16 が設けられる。ESD法では、上記ステージ 11 に載置された基板 20 等の被塗装物を陽極とし、キャピラリー 14 を陰極として、高圧電源装置 16 により直流高電圧を印加することで両極間に静電界を作る。そして、負に帯電した霧状のゾルゲル液 21 を、反対極に帯電した基板 20 等に吸着させることで効率良く塗布することができる。

【0033】

ESD法を用いて強誘電体薄膜を製造するには、先ず上述の強誘電体薄膜形成用ゾルゲル液 21 を上記装置 10 に設けられたシリンジ 12 内に充填し、下部電極 20 a を有する基板 20 をステージ 11 の導電層 11 a 上に載置する。そして、高圧電源装置 16 により所望の直流高電圧を印加させた状態でポンプ 13 を作動させ、シリンジ 12 内に充填したゾルゲル液 21 を圧送する。これにより、基板 20 の下部電極 20 a に向けてゾルゲル液 21 をキャピラリー 14 の吐出口 14 a から所定の液量で静電スプレーし、ゾルゲル液 21 を基板 20 の下部電極 20 a 上に塗布する。

10

【0034】

本発明の強誘電体薄膜の製造方法では、静電スプレーにより上記ゾルゲル液 21 を基板 20 の下部電極 20 a 上に噴霧して塗布する際に、上記キャピラリー 14 の吐出口 14 a とステージ 11 に載置された基板 20 表面の下部電極 20 a との間の距離（以下、基板間距離 L という。）及び静電スプレー時の印加電圧を、上記塗膜の乾燥・仮焼後の屈折率が 2 以上になるように設定し、かつ 1 回のスプレーでゾルゲル液を塗布し、仮焼した後、焼成して結晶化させたときの膜厚が 150 nm 以下になるように 1 回のスプレーでのゾルゲル液の液量を設定する。これにより、緻密で、かつ柱状の膜組織を有する良質な配向膜を得ることができ、電気特性に優れた強誘電体薄膜を製造することができる。基板間距離 L を、上記塗膜の乾燥・仮焼後の屈折率が 2 以上になるように設定するのは、キャピラリーの吐出口から噴霧されるゾルゲル液を、所望の湿り気を保った状態で基板上に堆積させるためである。ゾルゲル液を、所望の湿り気を保った状態で基板上に堆積させると、所望の膜組織を有する強誘電体薄膜が得られる技術的な理由は、液中の不揮発成分と揮発成分とが適切な割合で基板上に堆積することによるものと考えられる。一方、ゾルゲル液を、ほぼ乾燥した状態で基板上に堆積させると、不揮発成分がパーティクル状になって基板に堆積してしまうため、所望の膜組織を有する強誘電体薄膜を形成することができない。

20

30

【0035】

キャピラリーの吐出口から噴霧されるゾルゲル液は、基板間距離 L が長くなれば長くなる程、基板に到達するまでにゾルゲル液中の溶媒成分等が蒸発して、乾燥した状態で堆積することになる。そのため、所望の湿り気を保った状態で基板上に堆積させるには、単に基板間距離 L の実測値をもって制御すれば良いことになるが、基板間距離 L の実測値は、装置依存による誤差等が大きく影響するため、良好な膜質を得るための基板間距離 L を精度よく制御することが難しい。そこで、本発明では、基板上に堆積させた塗膜の湿り気度合いと、基板上に形成された塗膜の乾燥・仮焼後の屈折率に相関を見出し、この屈折率をもって基板間距離 L を精度よく制御することで、装置依存による誤差等を大幅に低減させている。

40

【0036】

基板間距離 L を、乾燥・仮焼後の屈折率が 2 未満になるように設定すると、ゾルゲル液がほぼ乾燥した状態で基板上に堆積するため、上述の理由から所望の膜組織を有する強誘電体薄膜を形成することができない。このうち、基板間距離 L は、上記塗膜の乾燥・仮焼後の屈折率が 2 ~ 3 になるように設定するのが好ましい。なお、上記乾燥・仮焼後の屈折率とは、基板上にゾルゲル液を塗布して塗膜を形成した後、この塗膜を後述する条件で乾燥・仮焼させた後の屈折率をいう。

【0037】

また、1 回のスプレーによるゾルゲル液の液量を、1 回のスプレーによって形成される焼成後の薄膜の膜厚が 150 nm 以下になるように設定する理由は、このときの液量を、

50

上記膜厚が150nmを越える量に設定した場合、クラックの発生や所望の柱状組織が得られないといった不具合が生じるためである。このうち、上記液量は、上記膜厚が20～150nmの範囲になる量に設定するのが好ましい。

【0038】

また、上記静電スプレー時の印加電圧は、乾燥・仮焼後の屈折率が2以上になるように設定する。静電スプレー時の印加電圧が低すぎると、液を安定に静電霧化するのが困難になる。このうち、上記印加電圧は15000～20000Vの範囲に設定するのが好ましい。また、静電スプレー時の雰囲気は、特に限定されず、大気雰囲気で行っても良い。

【0039】

また、本発明の強誘電体薄膜の製造方法では、ゾルゲル液の塗布を静電スプレーのみにより行うのが望ましい。本発明の製造方法では、上記条件で形成することで、スピコート法によりバッファ層を予め形成する等、スピコート法によるゾルゲル液の塗布を併存させることなく、配向性に優れた膜を形成することができる。このため、スピコート法のみにより塗布を行う方法のみならず、スピコート法を併用させた方法に比べても、材料の利用効率が高く、また量産性にも優れる。

10

【0040】

E S D法によりゾルゲル液を塗布し、塗膜を形成した後は、この塗膜を乾燥・仮焼した後、焼成して結晶化させる。乾燥・仮焼は、ホットプレート等を用いて、大気雰囲気中、150～550、1～10分間行うのが好ましい。

【0041】

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

20

【0042】

なお、E S D法によりゾルゲル液を塗布から乾燥・仮焼までの工程は、それぞれ1回で行っても良いが、所望の膜厚になるように、仮焼までの工程を複数回繰り返して、最後に一括で焼成を行うのが望ましい。

【0043】

焼成は、乾燥・仮焼後の塗膜を結晶化温度以上の温度で焼成して結晶化させるための工程であり、これにより強誘電体薄膜が得られる。この結晶化工程の焼成雰囲気はO₂、N₂、Ar、N₂O又はH₂等或いはこれらの混合ガス等が好適である。焼成は、450～800で1～60分間程度行われる。焼成は、急速加熱処理(R T A処理)で行っても良い。R T A処理で焼成する場合、その昇温速度を10～100 /秒とすることが好ましい。

30

【0044】

以上の工程により、強誘電体薄膜が得られる。この誘電体薄膜は、E S D法にを用いた方法によって得られた薄膜であるものの、E S D法により塗布する際の条件が精密に制御された本発明の製造方法にて得られた強誘電体薄膜であるため、スピコート法を用いた製造方法で得られた薄膜と同程度の2以上の高い屈折率、及び1000以上の高い比誘電率を達成する。

40

【0045】

このため、本発明の製造方法によって得られた強誘電体薄膜は、薄膜コンデンサ、キャパシタ、I P D、D R A Mメモリ用コンデンサ、積層コンデンサ、トランジスタのゲート絶縁体、不揮発性メモリ、焦電型赤外線検出素子、圧電素子、電気光学素子、アクチュエータ、共振子、超音波モータ、又はL Cノイズフィルタ素子の複合電子部品における構成材料として好適に使用することができる。

【実施例】

【0046】

50

次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

【0047】

<実施例1>

先ず、反応容器にZrテトラn-ブトキシド(Zr源)と、Tiイソプロポキシド(Ti源)と、アセチルアセトン(安定化剤)とを入れて、窒素雰囲気中で還流した。次いで、この化合物に酢酸鉛3水和物(Pb源)を添加するとともに、プロピレングリコール(溶剤)を添加し、窒素雰囲気下で還流し、減圧蒸留して副生成物を除去した。その後、この溶液に更にプロピレングリコールを添加して濃度を調節し、更に希釈アルコールを添加することで、ゾルゲル液中に占める複合金属酸化物材料の合計が、10質量%となるように調整した。これにより、各金属比が $Pb/Zr/Ti = 110/52/48$ の金属化合物を含有する強誘電体薄膜形成用ゾルゲル液を得た。このゾルゲル液は、市販の0.2 μ m孔径のメンブランフィルターを使用し、シリンジで圧送して濾過することにより粒径0.5 μ m以上のパーティクル個数がそれぞれ溶液1mL当たり1個であった。

10

【0048】

次に、図1に示す装置10を用いて、大気雰囲気中、下部電極20aが形成された基板20の下部電極20a上に、ESD法により強誘電体薄膜を形成した。具体的には、先ず上記調製した強誘電体薄膜形成用ゾルゲル液21を上記装置10に設けられたシリンジ12内に充填した。また、基板20として、その表面にスパッタ法により形成された厚さ0.2 μ mのPt下部電極20aを有するシリコン基板20を用意し、この基板20を装置10のステージ11のアルミニウム製の導電層11a上に載置した。そして、高圧電源装置16により所望の直流高電圧を印加させた状態でポンプ13を作動させ、シリンジ12内に充填したゾルゲル液21を圧送し、基板20のPt下部電極20aに向けてゾルゲル液21をキャピラリー14の吐出口14aから所定の液量で静電スプレーした。これにより、ゾルゲル液21を基板20のPt下部電極20a上に塗布して塗膜を形成した。このときのESD法による成膜条件を以下の表1に示す。基板間距離Lは、キャピラリー14の吐出口14aからPt下部電極20aまでの距離を、後述の条件で塗膜を乾燥・仮焼した後の屈折率に換算した値で表したものである。また、乾燥・仮焼後の屈折率は、後述のPZT強誘電体薄膜における屈折率と同様の方法により測定した値である。なお、本実施例では、具体的には、Fuence社製のESD装置(型式名 エスプレイヤーES-2000S)を用いて、基板間距離Lの実測値を3cmに設定して行った。また、一回のスプレーにおける液量は、後述の焼成後に得られた強誘電体薄膜の膜厚をスプレー回数で割った値で表したものである。

20

30

【0049】

次に、ホットプレートを用いて、大気雰囲気中、300の温度で5分間乾燥・仮焼を行った。上記ESD法によるゾルゲル液の塗布から、乾燥・仮焼までの工程を12回繰り返して、所望の膜厚の塗膜を得た。

【0050】

最後に、この膜付き基板をRTAを用いて、酸素雰囲気中、昇温速度を10/秒とし、700で1分間焼成することにより、金属比が $Pb/Zr/Ti = 110/52/48$ の複合金属化合物からなるPZT強誘電体薄膜を形成した。

40

【0051】

<比較例1, 2>

ESD法によりゾルゲル液を塗布する際に、基板間距離Lを以下の表1に示す値に設定したこと及び塗布から乾燥・仮焼までの工程の繰り返し回数を1としたこと以外は、実施例1と同様に、PZT強誘電体薄膜を形成した。具体的には、実施例1で用いた装置と同じ装置を用いて、基板間距離Lの実測値をそれぞれ15cm、1cmに設定して行った。なお、比較例2では、焼成後のPZT強誘電体薄膜の膜厚が測定できなかったため、表1に示す一回のスプレーにおける液量は、材料使用量が同じである比較例1から推定した値である。

【0052】

50

< 比較例 3 , 4 >

ESD法によりゾルゲル液を塗布する際に、一回のスプレーにおける液量を、以下の表1に示す量に調整したこと及び塗布から乾燥・仮焼までの工程の繰り返し回数をそれぞれ6回、4回としたこと以外は、実施例1と同様に、PZT強誘電体薄膜を形成した。なお、比較例4では、焼成後のPZT強誘電体薄膜の膜厚が測定できなかったため、表1に示す一回のスプレーにおける液量は、材料使用量が同じである実施例1及び比較例3から推定した値である。

【0053】

< 実施例 2 , 3、比較例 5 >

ESD法によるゾルゲル液の塗布の際の印加電圧を以下の表1に示す電圧に設定したこと及び塗布から乾燥・仮焼までの工程の繰り返し回数を1としたこと以外は、実施例1と同様に、PZT強誘電体薄膜を形成した。なお、比較例5では、焼成後のPZT強誘電体薄膜の膜厚が測定できなかったため、表1に示す一回のスプレーにおける液量は、材料使用量が同じである実施例2、実施例3及び比較例1から推定した値である。

10

【0054】

< 比較例 6 >

ゾルゲル液の塗布にESD法を使用せず、スピコート法のみで行ったこと以外は、実施例1と同様に、PZT強誘電体薄膜を形成した。スピコート法によるゾルゲル液の塗布は、回転速度2000rpmで10秒間の条件で行った。

20

【0055】

【表1】

	基板間距離L		印加電圧 [V]	1回の塗布での液量 (膜厚/塗布回数) [nm]	塗布、乾燥・仮焼回数 [回]	塗布法
	乾燥・仮焼塗膜の 屈折率換算値	実測値 [cm]				
実施例1	2.1	3	20000	83	12	ESD
比較例1	1.2	15	20000	80	1	ESD
比較例2	測定不可	1	20000	80	1	ESD
比較例3	2.0	3	20000	167	6	ESD
比較例4	測定不可	3	20000	250	4	ESD
実施例2	2.0	3	15000	80	1	ESD
実施例3	2.1	3	20000	80	1	ESD
比較例5	測定不可	3	10000	80	1	ESD
比較例6	2.1	—	—	80	12	スピ

30

40

< 比較試験及び評価 >

実施例1～3及び比較例1～6で得られた強誘電体薄膜について、膜厚、膜組織、屈折率及び比誘電率を評価した。この結果を以下の表2に示す。また、表2には、強誘電体薄膜の形成に使用したゾルゲル液の使用量を示す。

【0056】

(1) 膜厚：形成した強誘電体薄膜の断面の厚さを走査型電子顕微鏡（HITACHI社製、モ

50

デル：S-4300SE）により測定した。なお、表2において、膜厚が測定できなかった比較例2、比較例4、比較例5については、材料使用量が同じである実施例又は比較例から推定される値をカッコ書きで示す。

【0057】

(2) 膜組織：上記膜厚の測定に用いた走査型電子顕微鏡により膜断面の組織をSEM画像により観察した。このとき観察された実施例1及び比較例3の写真図を代表図として図2、図3に示す。また、表2中、「良」は、SEM画像により、柱状の所望の膜組織が観察された場合を示し、「不良」は、グレイニー状等の所望の膜組織でなかった場合を示す。

【0058】

(3) 屈折率：分光エリプソメトリー（J.A.Woollam社製、モデル：M-2000D1）を用いて測定した。

【0059】

(4) 比誘電率：TFアナライザ（aixACCT社製、モデル：TFアナライザ2000）を用いて測定した。

【0060】

(5) 結晶配向性：強誘電体薄膜をX線回折装置（XRD；Bruker社製：MXP18HF）により測定し、得られた回折結果のうち、最も強度の高い配向面を優先配向面とした。

【0061】

【表2】

	強誘電体薄膜							
	膜厚 [nm]	Pb/Zr/Ti	膜組織	屈折率	比誘電率	クラック の有無	配向性	材料 使用量 [μ L]
実施例1	1000	110/52/48	良	2.5	1100	無	111	300
比較例1	80	110/52/48	不良	1.1	測定不可	無	無配向	25
比較例2	測定不可 (80)	110/52/48	不良	測定不可	測定不可	無	111	25
比較例3	1000	110/52/48	不良	2.4	測定不可	無	111	300
比較例4	測定不可 (1000)	110/52/48	不良	測定不可	測定不可	有	111	300
実施例2	80	110/52/48	良	2.4	1100	無	111	25
実施例3	80	110/52/48	良	2.4	1100	無	111	25
比較例5	測定不可 (80)	110/52/48	不良	測定不可	測定不可	無	111	25
比較例6	1000	110/52/48	良	2.5	1300	無	111	840

表1及び表2から明らかなように、実施例1と比較例1～4を比較すると、基板間距離を、乾燥・仮焼後の屈折率が2以上を満たさないように設定した比較例1では、焼成後に形成された薄膜の屈折率が2に満たない結果となり、また、膜のリーク電流が大きくなったことから比誘電率が測定できなかった。また、所望の配向性が得られなかった。なお、比較例2に示すように、本実施例又は比較例で用いた装置では、基板間距離の実測値を1cmに設定した場合、膜ムラが大きくなり、乾燥・仮焼後の屈折率自体の測定ができない

結果となった。また、形成後の誘電体薄膜における膜厚の測定ができなかった。

【0062】

また、1回のスプレーによるゾルゲル液の液量を、1回のスプレーによって形成される焼成後の薄膜の膜厚が167nmになるように設定した比較例3では、図2に示すように、グレイニー状の膜組織となり、膜のリーク電流が大きくなったことから、形成された薄膜の比誘電率が測定できなかった。また、250nmになるように設定した比較例4では、形成後の薄膜にクラックが発生したため、膜厚、屈折率及び比誘電率が測定できなかった。

【0063】

これに対し、実施例1では、クラックが無く、所望の柱状晶の膜組織及び高い屈折率を有し、電気特性に優れた薄膜を形成することができた。

10

【0064】

また、実施例2, 3及び比較例5を比較すると、静電スプレー時の印加電圧を、乾燥・仮焼後の屈折率が2以上になるように設定した実施例2, 3では、クラックが無く、所望の柱状晶の膜組織及び高い屈折率を有する薄膜であって、電気特性に優れた薄膜を形成することができた。なお、比較例5に示すように、本実施例又は比較例で用いた装置では、静電スプレー時の印加電圧を10000Vに設定した場合、ゾルゲル液を安定的に静電霧化することができず、膜ムラが大きくなり、乾燥・仮焼後の屈折率自体の測定ができない結果となった。また、形成後の誘電体薄膜における膜厚の測定ができなかった。

20

【0065】

また、実施例1~3と比較例6とを比較すると、実施例1~3では、スピンコート法で形成した比較例6と同様、クラックが無く、所望の柱状晶の膜組織及び高い屈折率を有し、電気特性に優れた薄膜を形成することができた。しかも、実施例1~3では、比較例6に比べて材料の利用効率が極めて高いことが判る。

【産業上の利用可能性】

【0066】

本発明は、薄膜コンデンサ、キャパシタ、IPD、DRAMメモリ用コンデンサ、積層コンデンサ、トランジスタのゲート絶縁体、不揮発性メモリ、焦電型赤外線検出素子、圧電素子、電気光学素子、アクチュエータ、共振子、超音波モータ、又はLCノイズフィルタ素子の複合電子部品における構成材料等の製造に利用できる。

30

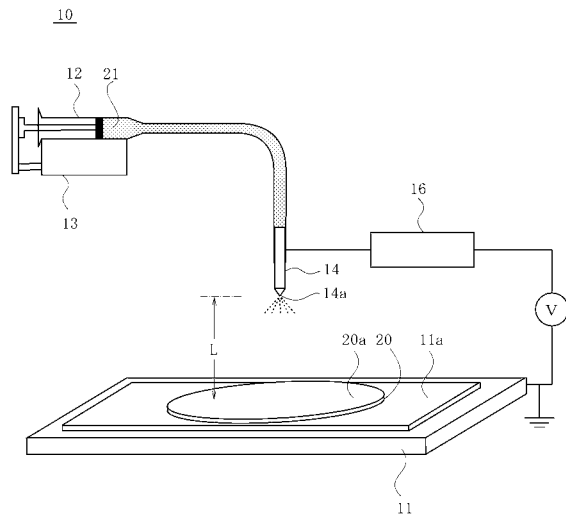
【符号の説明】

【0067】

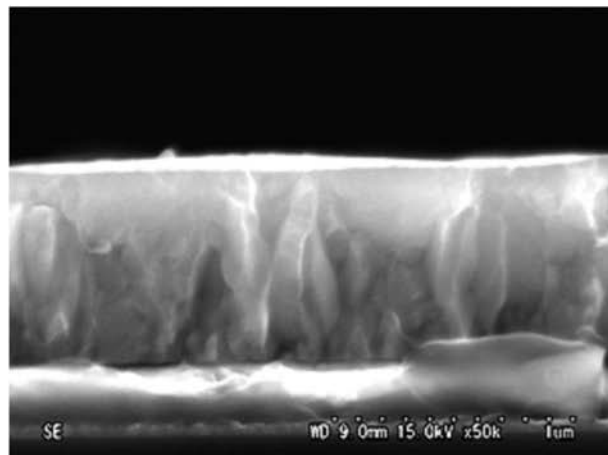
- 10 静電スプレー装置
- 11 ステージ
- 11a 導電層
- 12 シリンジ
- 13 ポンプ
- 14 キャピラリー
- 14a 吐出口
- 16 高圧電源装置
- 20 基板
- 20a 下部電極
- 21 強誘電体薄膜形成用ゾルゲル液

40

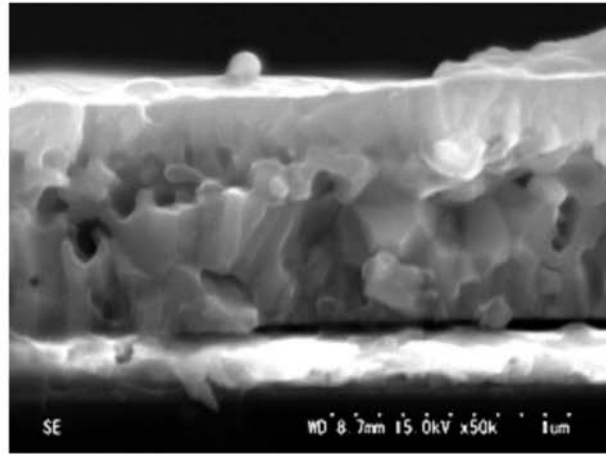
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
<i>H 0 1 L 27/108</i>	<i>(2006.01)</i>	H 0 1 L 41/18	1 0 1 D	
<i>H 0 1 L 41/18</i>	<i>(2006.01)</i>	H 0 1 L 41/22	A	
<i>H 0 1 L 41/187</i>	<i>(2006.01)</i>			
<i>H 0 1 L 41/39</i>	<i>(2013.01)</i>			