

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年9月16日 (16.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/079059 A1

(51) 国際特許分類: C30B 29/22, H01L 21/316, 27/10, 41/08, 41/18, H03H 3/08

内 Kanagawa (JP). 栗原 和明 (KURIHARA, Kazuaki) [JP/JP]; 〒211-8588 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号富士通株式会社内 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/002516

(22) 国際公開日: 2003年3月4日 (04.03.2003)

(74) 代理人: 伊東 忠彦 (ITO, Tadahiko); 〒150-6032 東京都渋谷区恵比寿4丁目20番3号恵比寿ガーデンプレイスタワー32階 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): JP, KR, US.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士通株式会社 (FUJITSU LIMITED) [JP/JP]; 〒211-8588 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 Kanagawa (JP).

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

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(72) 発明者; および

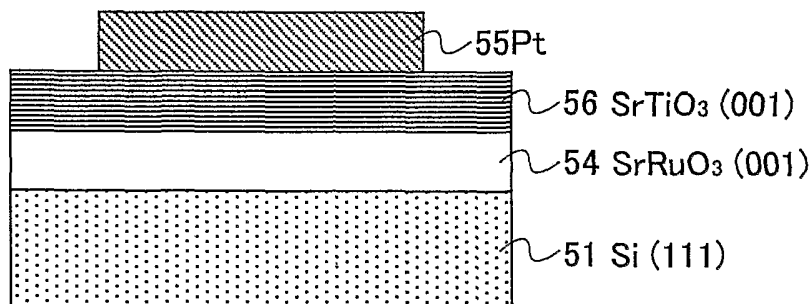
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 近藤 正雄 (KONDO, Masao) [JP/JP]; 〒211-8588 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号富士通株式会社

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。

(54) Title: (001)-ORIENTATED PEROVSKITE FILM FORMATION METHOD AND DEVICE HAVING PEROVSKITE FILM

(54) 発明の名称: (001)配向したペロブスカイト膜の形成方法、およびかかるペロブスカイト膜を有する装置

50



(57) Abstract: The present invention relates to a device having a ferroelectric film and in particular, to a semiconductor device having ferroelectrics epitaxially grown on a silicon substrate. The device is a capacity element including a (111)-orientated substrate, an epitaxial film having (001)-orientated perovskite structure formed on the substrate, and an electrode formed on the epitaxial film. A method for forming the perovskite type epitaxial film includes a step of epitaxially growing a metal oxide film of halite structure having (001) orientation on a (111)-orientated substrate and a step of epitaxially growing a

(001)-orientated metal oxide film having a perovskite structure on the metal oxide film. The present invention enables forming of various functional elements such as a ferroelectric memory, a SAW filter, and a ferroelectric actuator.

[続葉有]

WO 2004/079059 A1



(57) 要約:

本発明は一般に強誘電体膜を有する装置に係り、特にシリコン基板上にエピタキシャル成長した強誘電体を有する半導体装置に関する。

本発明は、(111)配向した基板と、前記基板上に形成された(001)配向のペロブスカイト構造を有するエピタキシャル膜と、前記エピタキシャル膜上に形成された電極とを含む容量素子であり、ペロブスカイト型エピタキシャル膜の成膜方法は、(111)配向を有する基板上に(001)配向を有する岩塩構造の金属酸化物膜をエピタキシャルに成長し、前記金属酸化物膜上に(001)配向を有しペロブスカイト構造を有する金属酸化物膜をさらにエピタキシャルに成長する工程を含む。

本発明により、強誘電体メモリやSAWフィルタ、強誘電体アクチュエータなどの様々な機能素子を形成することが可能になる。

明細書

(001) 配向したペロブスカイト膜の形成方法、およびかかるペロブスカイト膜を有する装置

5 技術分野

本発明は一般に強誘電体膜を有する装置に係り、特にシリコン基板上にエピタキシャル成長した強誘電体膜を有する半導体装置に関する。

シリコン基板上に酸化膜を形成することは、従来より一般的に行われているが、これらは多くの場合アモルファス膜であり、主として絶縁膜あるいは誘電体膜として使われている。

これに対し、強誘電体メモリなど強誘電体膜の機能性を利用する半導体装置では、所望の機能を発現させるために、結晶化した膜を使っている。いくつかの金属酸化物結晶は、絶縁性や誘電性の他に、強誘電性や圧電性、焦電性、超伝導性などの多様な機能を持っている。そこで、このような機能性の金属酸化物結晶をシリコン単結晶基板の上に薄膜の形で形成できれば、メモリやセンサ、フィルタ等の様々な機能を持つデバイスが作製できると考えられる。これらの機能の多くは金属酸化物の結晶に由来するものであり、非晶質（アモルファス）状態では、特性が発現しなかったり、大きく低下したりする。

20 背景技術

強誘電体メモリに使われる強誘電体膜などでは、通常は酸素の存在下、数百度Cの温度に加熱して結晶化を行うことで、これらの特性を得ている。しかし、従来の強誘電体膜は多結晶膜であり、全体として結晶の配向方向が特定の方向、例えば基板に垂直な方向にそろえることはあっても、他の方向への配向は一般にランダムであり、粒界等の欠陥の存在が避けられない。これに伴って、従来の結晶性酸化膜を有する半導体装置では、酸化膜の機能発現は限られていた。

一方、結晶の配向性が基板面に垂直方向のみならず基板面に平行な方向にもそろった、いわゆるエピタキシャル配向をした酸化膜をシリコン単結晶基板上に形成することは非常に困難であった。

シリコン単結晶基板上に酸化物のエピタキシャル薄膜を成長させるためには、シリコン単結晶基板表面の配向を利用する必要がある。しかし、シリコン単結晶基板は金属と同様な化学的性質を有しており、高い温度で酸素雰囲気さらされると表面が容易に酸化し、シリコン酸化膜 (SiO_x) を生成する。シリコン酸化膜は非晶質であり結晶配向性を持たないので、この上には酸化物のエピタキシャル薄膜は成長しない。またエピタキシャル成長には、成長する薄膜とシリコン単結晶基板との間の反応や拡散が最小であることも重要である。このため総ての酸化物がシリコン単結晶基板上にエピタキシャル成長できるわけではなく、これまでにシリコン単結晶基板上にエピタキシャル成長できる材料としては、イットリウム安定化ジルコニア (YSZ : J. Appl. Phys. vol. 67, (1989) pp. 2447) , マグネシアスピネル (MgAl_2O_4 :ISSCC Digest of Tech. Papers (1981) pp.210), 酸化セリウム (CeO_2 : Appl. Phys. Lett. vol.56, (1990) pp.1332) 等の希土類元素の酸化物, チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3 , Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1990) L1415) などが報告されているにすぎない。

シリコン基板上に形成した酸化物エピタキシャル薄膜の結晶品質を示す指標に、X線回折により得られる半値幅がある。これはあるX線ピークの 2θ 軸を固定し、 θ 軸をスキャンさせて得られるロックンクカーブより得られる値であり、ロックンクカーブのピークトップの半分の強度におけるピーク幅で与えられる。これは薄膜中の結晶チルトの程度を表しており、数値が小さい方が単結晶に近く、結晶性・配向性が高い。薄膜中の結晶の向きが揃うほど、薄膜の電気特性、(ヒステリシス特性が向上し、リーク特性等) が良くなるので、半値幅がなるべく小さい薄膜を成長させることが、デバイスへの応用上、肝要である。

チタン酸バリウムに代表される、ペロブスカイト構造を有する材料系は強誘電体であり、圧電性、誘電性、焦電性、半導性、電気伝導性を備えた魅力的な材料である。しかし、従来よりペロブスカイト構造を有する材料系をシリコン単結晶基板上に、直接にエピタキシャル成長させることは困難であった。これはシリコン単結晶基板にアモルファス相の SiO_x 膜が形成されてしまったり、シリサイドなどの反応相が形成されてしまうためである。

シリコン単結晶基板上に従来より得られているエピタキシャルペロブスカイト

薄膜は、チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) だけである。この場合、中間層として金属ストロンチウム膜を介在させる。TiはSiと反応しやすい性質を持つため、チタンとシリコンの反応を押さえるために、シリコン基板表面に金属ストロンチウムの層を形成した後、酸素を流しながらSrとTiを供給することにより、チタン酸ストロンチウム膜を形成する。中間層の金属Sr膜が薄い場合には SrTiO_3 膜の形成中にTiが金属Sr膜内に拡散し、あたかもシリコン単結晶基板上に SrTiO_3 膜が直接エピタキシャル成長したかのような構造が得られる。

このようにチタン酸ストロンチウム膜をエピタキシャル成長させるには原子レベルでのプロセス制御が重要であり、分子線エピタキシー (MBE) 技術が使われる。また特開平10-107216号公報に開示されているように、 10^{-8} Torrの高真空下でSrOをターゲットとした高真空レーザアブレーションを行い、いったん酸化ストロンチウム (SrO) 膜を中間層として形成し、その後チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) 膜を形成する方法も試みられている。この場合も、やはりSrO中間層が薄い場合、TiがSrO膜中に拡散し、一見するとシリコン単結晶基板上に SrTiO_3 膜が直接エピタキシャル成長しているように見える構造が得られる。

また、シリコン単結晶基板とペロブスカイト構造酸化物の反応や SiO_2 相の形成を防止するために中間層を形成することも試みられている。これまでに報告されている中間層としては、イットリア部分安定化ジルコニア (YSZ: *J. Appl. Phys.* 67 (1989) pp.2447) やマグネシアスピネル (MgAl_2O_4 : *ISSCC Digest of Tech. Papers* (1981) pp.210) などがある。これらの中間層を用いた場合、膜の構造はシリコン単結晶基板上に中間層とペロブスカイト膜を順次積層した2層構造となる。

シリコン単結晶基板上にエピタキシャル成長させたイットリア部分安定化ジルコニア (YSZ) 薄膜は、YSZセラミックスをターゲットとしたパルスレーザ蒸着法で得られている。このようにして形成されたシリコン単結晶基板上のYSZ膜上にペロブスカイト膜を形成した場合、*Appl. Phys. Lett.*, vol.67 (1995) pp.1387 に報告されているように、YSZの(001)面に対してペロブスカイ

トの(011)面が配向するエピタキシーが生じる。しかし、正方晶系のペロブスカイト膜では自発分極方向は<001>方向であるので、(011)面が配向すると、自発分極の向きが基板面に対して45°度傾いてしまう。その場合、基板面に垂直な方向への見かけの分極は低下してしまい、FeRAMや圧電アクチュエータ等の応用にとっては不利となる。

従来より、シリコン単結晶基板上に酸化セリウム(CeO₂)や酸化イットリウム(Y₂O₃)等の希土類元素の酸化物薄膜を、それぞれの組成物をターゲットとしたパルスレーザ蒸着法によりエピタキシャル成長する技術が知られている。しかし、このようにして得られた希土類元素の酸化物薄膜は、シリコン単結晶基板

10 に対し(011)配向するので、この上に(100)配向したペロブスカイト膜をエピタキシャル成長するのは困難である。

特許文献 特開平10-120494号公報

発明の開示

15 そこで本発明は上記の課題を解決した、新規で有用な強誘電体エピタキシャル膜を有する装置の製造方法を提供することを概括的課題とする。

本発明のより具体的な課題は、単結晶基板上に(001)配向したペロブスカイト型単結晶膜をエピタキシャル成長する成膜方法、および単結晶基板上にかかる(001)配向したペロブスカイト型エピタキシャル膜を有する装置を提供す

20 ることにある。

本発明の他の課題は、

(111)配向した基板と、

前記基板上に形成された(001)配向のペロブスカイト構造を有するエピタキシャル膜と、

25 前記エピタキシャル膜上に形成された電極とを含む容量素子を提供することにある。

本発明の他の課題は、

(111)配向した基板と、

前記基板上に形成されたゲート電極と、

前記基板と前記ゲート電極との間に形成されたペロブスカイト構造を有する強誘電体エピタキシャル膜と、

前記基板中、前記ゲート電極の両側に形成された一对の拡散領域とよりなる強誘電体メモリにおいて、

- 5 前記強誘電体エピタキシャル膜は、(0 0 1)配向を有することを特徴とする強誘電体メモリを提供することにある。

本発明の他の課題は、

(1 1 1) 配向した基板と、

- 10 前記基板上に形成されたペロブスカイト構造を有する強誘電体エピタキシャル膜と、

前記強誘電体エピタキシャル膜上に形成された楕型電極とよりなり、

前記強誘電体エピタキシャル膜は、(0 0 1)配向を有することを特徴とする弾性表面波装置を提供することにある。

本発明のさらに他の課題は、

- 15 (1 1 1) 配向を有する基板上に(0 0 1) 配向を有する岩塩構造の金属酸化物膜をエピタキシャルに成長する工程と、

前記金属酸化物膜上に(0 0 1) 配向を有しペロブスカイト構造を有する金属酸化物膜をエピタキシャルに成長する工程とよりなることを特徴とする、ペロブスカイト型エピタキシャル膜の成膜方法を提供することにある。

- 20 本発明によれば、(1 1 1)配向した基板上に岩塩構造を有する金属酸化物膜を形成することにより、前記金属酸化物膜を(0 0 1) 配向に制御することが可能になり、従ってかかる(0 0 1) 配向した金属酸化物膜上にペロブスカイト型構造を有する機能性金属酸化物膜を形成することにより、前記機能性金属酸化物膜の配向を、機能性が強く発現する(0 0 1) 配向方向に制御することが可能になる。そこで、このような(0 0 1) 配向を有する機能性金属酸化物膜を使うこと
- 25 により、強誘電体メモリやSAWフィルタ、圧電・電歪アクチュエータなどの様々な機能素子を形成することが可能になる。

本発明のその他の課題および特徴は、以下に図面を参照しながら行う本発明の詳細な説明より明らかとなる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明で使われるレーザアブレーション装置の構成を示す図；

図2A～2Cは、本発明の第1実施例による(111)配向を有するシリコン
5 基板上への(001)配向を有するSrRuO₃エピタキシャル膜の形成工程を示す図；

図3は、本発明第1実施例で得られたSrRuO₃エピタキシャル膜のX線回折図形を示す図；

図4AはSi(111)面上におけるSi原子の配列を示す図；

10 図4BはSi(111)面上へのペロブスカイト構造を有する結晶膜のエピタキシャル成長を示す図；

図4Cは、Si(111)面上へのペロブスカイト構造を有する結晶膜のエピタキシャル成長を示す別の図；

15 図5は、本発明第1実施例で得られたSrRuO₃エピタキシャル膜のX線回折図形を示す別の図；

図6は、本発明の第1実施例による容量素子の構成を示す図；

図7は図6の容量素子の一変形例を示す図；

図8A～8Dは、本発明の第2実施例による(111)配向を有するシリコン
20 基板上への(001)配向を有するSrRuO₃エピタキシャル膜の形成工程を示す図；

図9は、本発明の第3実施例による容量素子の構成を示す図；

図10は、図9の容量素子で使われる蛍石構造を有する中間層の結晶構造を示す図；

25 図11は、図9の容量素子で使われるC-希土構造を有する中間層の結晶構造を示す図；

図12は、図9の容量素子で使われるパイロクロア構造を有する中間層の結晶構造を示す図；

図13は、岩塩構造を示す図；

図14は、図9の容量素子の一変形例を示す図；

図15は、本発明の第4実施例によるF e R A Mの構成を示す図；

図16A、16Bは、本発明の第5実施例によるS A Wフィルタの構成を示す図である。

図17A～17Eは、本発明の第6実施例による圧電アクチュエータの製造工程を示す図である。

発明を実施するための最良の態様

[第1実施例]

図1は、本発明で使われるレーザアブレーション処理装置1の構成を示す。

10 図1を参照するに、レーザアブレーション処理装置1はポンプ16により排気される処理容器10を有し、前記処理容器10中には、回転軸13A上に設けられたヒータ12A上に単結晶シリコン基板が被処理基板13として保持されている。

さらに前記処理容器10中には前記被処理基板13に対向するようにターゲット15が配設されており、前記ターゲット15上には、窓10Aを介して高出力レーザビーム11が集束される。前記レーザビーム11としては、例えばK r FあるいはA r Fエキシマレーザ、フェムト秒レーザ、N d : Y A G高調波レーザなどを使うことが可能である。

20 レーザビーム11の照射によりターゲット15の表面は瞬時に霧化し、その結果、プルームと呼ばれる炎14が形成される。前記被処理基板13は、かかるプルーム14の経路内に配設されており、前記ターゲット15の表面において霧化しプルームの形で搬送される酸化物が、前記被処理基板13上にエピタキシャルに堆積する。

25 前記ターゲット15は好ましくは炭酸塩あるいは酸化物の焼結体よりなり、レーザビーム11の照射中に自転運動することにより、表面が一様にレーザビーム11で照射される。また前記ターゲット15は、回転軸17上に保持された回転アーム17A上に保持されているが、前記回転軸17を回転させることにより、次のターゲット15Aをレーザビーム11の照射位置に移動させることが可能である。

図1のレーザアブレーション処理装置10では、前記ターゲット15と被処理基板13との間の空間12Cを囲むようにヒータ12Bが設けられており、前記ヒータ12Bにより、前記空間12Cの温度を約800°Cに制御する。このように前記空間12Cの温度を制御することによりターゲット15が加熱され、ターゲット15の表面にアルカリ土類金属の酸化物が形成される。このようにして形成された酸化物は炭酸塩よりも安定であり、プルーム14中を基板13まで運ばれて堆積する。また、前記ヒータ12Bにより前記プルーム14自体を加熱することにより、前記プルーム14中を搬送される酸化物粒子の化学的安定性が増大する。

10 このようにして基板13に到達した酸化物は被処理基板13を構成するSiと反応しにくい。また、これらの酸化物を形成するには、約 10^{-1} Torr程度の酸素分圧で十分である。これに対し、従来のCVD法で酸化物を形成する場合には、有機金属原料の分解に数Torrの酸素分圧を必要としていた。このため図1の装置ではシリコン基板13表面においてアモルファスSiO_x層の生成を
15 効果的に抑制でき、単結晶シリコン基板上面に良質なアルカリ土類金属酸化物薄膜を、実質的に直接にエピタキシャル成長することが可能になる。

図1の装置10では、続いてターゲット15をペロブスカイト構造酸化物セラミックスよりなるターゲット15Aに交換し、先に基板13上に形成されているアルカリ土類金属酸化物のエピタキシャル薄膜上に、ペロブスカイト構造の酸化物を成膜することが可能である。その際、前記被処理基板13の表面はペロブスカイト構造酸化物がエピタキシャル成長しやすい岩塩構造のエピタキシャル膜に覆われているので、容易にペロブスカイト構造酸化物をエピタキシャル成長できる。
20

図1の概略図では、前記ターゲット15、15Aを成膜中に加熱する方法のみを示しているが、本発明はこのような形だけに限定されるものではなく、例えば前述のように、電気炉あるいは別の処理容器内でターゲットを加熱し、炭酸塩ターゲット表面の一部に酸化物を形成した後で前記処理容器10に搬送し、成膜することも可能である。また、図1に示すようにターゲット15及びプルーム14の双方を加熱する方法が最も効果が大きい。ターゲット15のみ、あるいはプ
25

ルーム 14 のみの加熱であっても、薄膜の結晶性の向上に有意な効果が得られる。

本発明の発明者は、本発明の基礎となる研究において図 1 のレーザアブレーション処理装置 1 を使ってシリコン単結晶基板 13 の表面に岩塩構造を有する第 1 の金属酸化物膜をエピタキシャルに成長し、さらにかかる第 1 の金属酸化物膜上
5 にペロブスカイト構造を有する第 2 の金属酸化物膜をエピタキシャルに成長する実験を行っていたところ、シリコン単結晶基板 13 として (111) 配向を有する基板を使った場合、前記エピタキシャル成長の結果、前記第 1 の金属酸化物膜として (001) 配向を有する膜が得られ、かかる (001) 配向を有するエピタキシャル膜上にペロブスカイト構造を有する金属酸化物膜をエピタキシャルに
10 形成することにより、前記第 2 の金属酸化物膜として (001) 配向を有する膜が得られることを見出した。

図 2 A ~ 2 C は、本発明の発明者が行った成膜実験を、本発明の第 1 実施例として示す。

図 2 A を参照するに、(111) 方位を有する 2 インチ径のシリコン単結晶基板 51 を洗浄後、9% の希フッ酸処理により表面の自然酸化膜を除去する。さらにこのように処理したシリコン単結晶基板 51 を図 1 のレーザアブレーション処理装置 10 中に前記基板 13 として導入し、前記シリコン単結晶基板 51 上に、
15 図 2 のターゲット 15 として SrCO_3 ターゲットを使ったパルスレーザ蒸着法により、岩塩構造を有する SrO 膜 52 を 5 ~ 6 nm の厚さに堆積する。

さらに図 2 B の工程において、前記 SrO 膜 52 上に SrRuO_3 ターゲットをターゲット 15 として使ったパルスレーザ蒸着法により、 SrRuO_3 膜 53 を 100 nm の厚さに堆積する。図 2 A, 2 B の工程において、基板温度は、前記ヒータ 12 A を駆動することにより 800°C に設定する。なお、図 2 A の工程では前記 SrCO_3 ターゲット 15 のレーザアブレーションを、 $5 \times 10^{-6}\text{Torr}$
20 Torr の圧力で 0.5 分間行い、さらに $5 \times 10^{-4}\text{Torr}$ の圧力で、酸素ガスを 12 SCCM の流量で供給しながら 1 分間行う。一方、図 2 B の工程では、前記レーザアブレーションを 100mTorr の圧力で、酸素ガスを 12 SCCM の流量で供給しながら 10 分間行う。

かかる方法によれば、図 2 B の工程において矢印で示すように、 SrO 膜 52

からその上に堆積した SrRuO_3 膜53へと Sr が拡散し、その結果、前記 SrO 膜52は実質的に消滅し、最終的には図2Cに示すように前記シリコン基板51上には見かけ上均一な SrRuO_3 単結晶膜54が、シリコン基板51に対してエピタキシャルな関係を保って形成される。

- 5 このように(111)配向を有するシリコン基板表面に図2Aの工程で形成された SrO エピタキシャル膜52は(001)配向を有し、その結果、図2Bの工程において前記 SrO エピタキシャル膜52上に形成された SrRuO_3 膜53も(001)配向を有することが見出された。

図3は、このようにして形成された SrRuO_3 膜54のX線回折図形を示す。

- 10 図3を参照するに、前記(111)配向を有するシリコン基板51に対応する Si (111)面による回折ピークの他に、前記 SrRuO_3 膜54の(001)配向に対応した SrRuO_3 の(001)面および(002)面による明瞭な回折ピークが観測されるのがわかる。これに対し、図3中に矢印で示した SrRuO_3 の(110)回折ピークあるいは(111)回折ピーク的位置には回折ピークは全く存在しておらず、得られた SrRuO_3 膜54は(001)配向した SrRuO_3 膜であることが確認される。

図4Aは、 Si の(111)面上における Si 原子の配列を、図4Bは図4Aの Si (111)面上への SrRuO_3 結晶のエピタキシャル成長の様子を示す。

- 20 図4Aを参照するに、図中には Si 結晶の $\langle 111 \rangle$ 方向に延在する3回対称軸に対応して一辺が $0.768\text{ nm} (= 2 \times 0.383\text{ nm})$ の三角形に並んだ Si 原子の配列が見えており、前記ペロブスカイト構造を有する SrRuO_3 膜54およびその下に形成される岩塩構造を有する前記 SrO 膜52は、前記 Si 結晶の(111)面上に(001)面を一致させてエピタキシャルに成長している。 SrRuO_3 膜の格子定数は 0.390 nm であるが、これは前記三角形状の Si 原子配列の一辺の長さの約 $1/2$ に等しいことに注意すべきである。なお図4Aにおいて三角形の各辺は、 Si 結晶の $\langle 011 \rangle$ 方向に延在する。

従って前記 SrRuO_3 膜54は前記 Si (111)面に対して図4Cに示す Si (111)面を画成する三辺のいずれかに格子整合してエピタキシャルに成長することができる。このようにして方位の異なる三辺に対応して形成された SrRuO_3 膜54は、シリコン基板51に対してエピタキシャルな関係を保って形成される。

SrRuO_3 エピタキシャル膜 5 4 は、内部に方位の異なる複数のドメイン領域を含む。

図 4 B には前記 SrRuO_3 結晶の (0 1 1) 面を破線で示してある。

5 SrRuO_3 結晶は c 軸方向すなわち $\langle 0 0 1 \rangle$ 方向に四回対称軸を有するため、前記図 4 B に示す (0 1 1) 面は図 4 C に矢印で示すように、等価な四方向に存在しており、従って前記 Si (1 1 1) 面上における等価な 3 方向の存在を考えると、前記 SrRuO_3 エピタキシャル膜 5 4 中には、いずれも c 軸が $\langle 0 0 1 \rangle$ 方向に配向しているが a 軸方向および b 軸方向が互いに異なる、合計で 12 通りの方位の異なったドメインが形成されることになる。これらのドメインは、
10 前記 SrRuO_3 エピタキシャル膜 5 4 中において双晶を形成する。

図 5 は、前記シリコン基板 5 1 における Si 結晶の (1 1 1) 面による X 線回折ピークを、前記シリコン基板 5 1 を基板面内で、すなわち前記基板 5 1 に垂直な軸 (ϕ 軸) の回りで回転させながら測定した結果を、また前記シリコン基板 5 1 上に形成された SrRuO_3 膜 5 4 における SrRuO_3 結晶の (0 1 1) 面の
15 回折ピークを、前記シリコン基板 5 1 を基板面内で回転させながら測定した結果を示す。

図 5 を参照するに、 Si の (1 1 1) 面では 3 回対称性に対応して三本の回折ピークが 120° 間隔で観測されるのがわかる。また前記 SiRuO_3 膜 5 4 の面内では、前記 SrRuO_3 の (0 1 1) 面の回折ピークは 30° 間隔で合計
20 2 本 (= 4×3) 観測されるのがわかる。

このように本発明の発明者による、本発明の基礎となる実験において、 Si の (1 1 1) 面を使うことにより、その上に (0 0 1) 配向した SrRuO_3 などのペロブスカイト膜をエピタキシャルに形成することが可能になることが見出された。

25 さらに図 2 (C) の構造において前記 SrRuO_3 膜 5 4 上に、同じペロブスカイト型構造を有する SrTiO_3 などの誘電体膜 5 6 と Pt などよりなる電極 5 5 を形成することにより、図 6 に示す容量素子 5 0 が得られる。

前記誘電体膜 5 6 を SrTiO_3 により形成する場合には、図 1 のレーザアブレーション装置 1 においてターゲット 1 5 を SrTiO_3 に変更し、10 mT o

r r の圧力下、酸素ガスを 6 S C C M の流量で供給しながら 1 0 分間、レーザービーム 1 1 を照射する。これにより、所望の S r T i O₃ 膜 5 6 が、(0 0 1) 面方位で、エピタキシャルに得られる。

前記 P t 電極 5 5 は、例えば冷却後に前記基板 5 1 をレーザアブレーション装置 5 1 から取り出し、スパッタ装置中において 7.5×10^{-3} T o r r の圧力下、A r ガスを 3 0 S C C M 流しながら 8 0 W の電力で 1 5 分間スパッタリングを行うことにより形成できる。

前記 P t 電極 5 5 の形成後、基板 5 1 を 6 0 0 ° C の温度で 1 時間、酸素ガスを 5 リットル/分の流量で流しながら加熱することにより、前記 S r T i O₃ 膜 5 6 中に P t 電極 5 5 のスパッタリングの際に導入されたダメージを回復させる。

先にも説明したように、図 6 の容量素子 5 0 において前記 S r R u O₃ 膜 5 4 は当初形成されていた図 2 A に示す S r O 膜 5 2 を、図 2 B で説明した機構により取り込んだ、単一相の膜である。

なお、図 2 A の工程において S r O 膜 5 2 を厚く形成しておくことにより、図 7 に示すように図 2 C の工程の後でも前記 S r O 膜 5 2 が前記シリコン基板 5 1 と S r R u O₃ 膜 5 4 との間に残るように形成することができる。ただし図 7 は、図 6 の容量素子 5 0 の一変形例による容量素子 5 0 A を示す。

[第 2 実施例]

図 8 A ~ 8 D は、本発明の第 2 実施例による、S i (1 1 1) 面上への S r R u O₃ エピタキシャル膜の形成工程を示す。ただし図中、先に説明した部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。

図 8 A ~ 図 8 D を参照するに、図 8 A ~ 8 C までの工程は先に説明した図 2 A ~ 2 C の工程と同一であり、前記 (1 1 1) 配向を有するシリコン基板 5 1 上には前記図 2 C の工程に対応する図 8 C の工程において S r R u O₃ のエピタキシャル膜 5 4 が形成される。

本実施例ではさらに図 8 D の工程において図 8 C の構造を、酸素ガスを 5 S L M の流量で流しながら 1 0 5 0 ° C の温度で 2 時間熱処理し、前記シリコン基板 5 1 と S r R u O₃ 膜 5 4 との界面に熱酸化膜 5 1 A を、例えば前記 S r R u O₃ 膜

5 4 と前記熱酸化膜 5 1 A の膜厚の合計が 1 5 0 n m になるように形成する。

本実施例では前記熱酸化膜 5 1 A は前記 S r R u O₃ 膜 5 4 が形成された後で形成されるため、シリコン基板 5 1 と S r R u O₃ 膜 5 4 との間にアモルファス相を有する熱酸化膜 5 1 A が介在しても、シリコン基板 5 1 と S r R u O₃ 膜 5 4 との間のエピタキシーが失われることはない。

[第 3 実施例]

図 9 は、本発明の第 3 実施例による容量素子 6 0 の構成を示す。ただし図 9 中、先に説明した部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。

10 図 9 を参照するに、本実施例では前記 S r O 膜 5 2 と S r R u O₃ エピタキシャル膜 5 4 との間に絶縁性のよい中間層 5 2 A をエピタキシャルに介在させている。

このような中間層 5 2 A としては、図 1 0 に示す蛍石 (C a F) 構造を有する Z r O₂, H f O₂, C e O₂, P r O₂ などの化合物、一般式 R₂O₃ を有し図 1 1
15 に示す C-希土構造 (R は S c, C e, Y, P r, N d, E u, D y, H o, Y b, Y, S m, G d, E r および L a など)、あるいは前記一般式 R₂O₃ を有し A-希土構造 (R は L a, C e, P r, N d, G d など) を有する酸化物、あるいは図 1 2 に示すパイロクロア構造を有し一般式 R₃B' O₇ (R は 3 価の希土類元素、B' は 5 価の遷移金属元素) で表される化合物を使うことができる。なお図
20 1 3 は周知の岩塩構造を示す図である。

なお図 1 0 ~ 1 3 は、結晶中の陽イオンおよび陰イオンの原子配列を、c 軸方向に異なった高さ Z で切断した切断面に沿って示す断面図であり、Z は単位胞中における規格化した高さを示す。

図 9 の実施例においては、前記中間層 5 2 A として前記 S r R u O₃ 膜 5 4 と
25 同じくペロブスカイト型の結晶構造を有し、しかも前記 S r R u O₃ 膜 5 4 とは異なった組成を有する膜を使うことも可能である。さらにペロブスカイト膜 5 3, 5 4 としては、S r R u O₃, C a R u O₃, L a N i O₃, (L a_xS r_{1-x}) C o O₃ (0 ≤ x ≤ 1), (L a_xS r_{1-x}) M n O₃ (0 ≤ x ≤ 1), (B a_xS r_{1-x}) T i O₃ (0 ≤ x ≤ 1) のいずれかを主成分とする組成の材料を使うことが可能である。

特に本発明によれば、 $Pb(Zr, Ti)O_3$ (いわゆるPZT), $(Ba_xSr_{1-x})TiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$), $(Pb_{1-y}La_{3/2y})(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ ($0 \leq x, y \leq 1$) (いわゆるPLZT)等の材料を使うことにより、強誘電性のエピタキシャル膜を形成することが可能になる。その際、かかる強誘電性ペロブスカイト

5 膜に適当な添加物を加えることにより、強誘電性をさらに向上させることが可能になる。例えばPZT膜の場合、2価の遷移金属元素B' と5価の遷移金属元素B'' を添加して、組成が $Pb(B'_{1/3}, B''_{2/3})_xTi_yZr_{1-x-y}O_3$ ($0 \leq x, y \leq 1$) で表されるエピタキシャル膜を形成することが可能になる。また3価の遷移金属元素C' と5価の遷移金属元素B'' を添加して、組成が $Pb(C'_{1/2}, B''_{1/2})_xTi_yZr_{1-x-y}O_3$ ($0 \leq x, y \leq 1$) を、あるいは $Pb(B'_{1/3}, B''_{2/3})_xTi_yZr_{1-x-y}O_3$ ($1 \geq x, y \geq 0$, B' は6価の遷移金属元素、B'' は3価の遷移金属元素) で表されるエピタキシャル膜を形成することが可能になる。さらには、

10 $(Bi_{4-x}R_x)(Ti_{3-y}W_{1/2y})O_{12}$ ($3 \geq x \geq 0, 1 \geq y \geq 0$, RはY, Scを含む希土類金属元素), $(Bi_{4-x}R_x)(Ti_{3-y}V_{4/5y})O_{12}$ ($3 \geq x \geq 0, 1 \geq y \geq 0$, RはY, Scを含む希土類金属元素) で表されるエピタキシャル膜を形成することが可能になる。

さらに、ペロブスカイト膜上にはペロブスカイト膜が容易に成長するため、例えば図2Cの構造等において前記ペロブスカイト膜54を多層構造に形成することも可能である。

20 一方、前記岩塩構造を有する膜52としては、MgO, CaO, BaO, SrOあるいはこれらの混合物を主成分とする膜を使うことが可能である。

さらに図14に示すように、図9の構成においてSrO膜52を薄く形成し、SrRuO₃エピタキシャル膜54の形成後に中間層52Aが見かけ上、シリコン基板51に接する構造を形成することもできる。

25 なお本実施例においては基板51として(111)配向を有するシリコン基板を使ったが、本発明では前記基板51はシリコン基板に限定されるものではない。

[第4実施例]

図15は、本発明の第4実施例による強誘電体メモリ(FeRAM)100の

構成を示す。

図15を参照するに、FeRAM100は、(111)配向を有するシリコン単結晶基板101上に形成されており、前記シリコン単結晶基板101に対してエピタキシャルに形成されたSrTiO₃膜102と、前記SrTiO₃膜102
5 に対してエピタキシャルに形成されたPZT膜103とをゲート絶縁膜として含む。

前記SrTiO₃膜102は先に図2A~2Cで説明したのと同様な工程により、ただしターゲット15としてSrRuO₃の代わりにSrTiO₃を使って形成され、前記(111)配向を有するシリコン単結晶基板101に対して(00
10 1)配向、すなわちc軸が基板主面に対して垂直になるような方位に形成される。このため前記SrTiO₃膜102上に形成されたPZT膜102も(001)配向を有する。

さらに前記PZT膜103上にはPtなどによりゲート電極104が形成されており、前記シリコン基板101中には前記ゲート電極104の両側に拡散領域
15 101Aおよび101Bが形成されている。

本実施例において前記PZT膜103は、前記SrTiO₃膜102が形成された後、ターゲット15をSrTiO₃からPZTに変更し、例えば650℃の基板温度において200mTorrの圧力下、酸素を6SCCMの流量で供給し、この状態でKrFエキシマレーザからのパルスレーザビーム11を15分間照射
20 することにより、形成することができる。

このようにして形成されたPZT膜103は、前記ゲート電極104のスパッタリング法による形成後、600℃の基板温度で1時間、酸素を5リットル/分の流量で流しながら熱処理され、前記ゲート電極104形成時に生じたスパッタダメージが回復される。

25 かかる構成のFeRAM100では、前記ゲート電極104に書き込み電圧を印加することにより、前記単結晶PZT膜103中に分極が誘起され、トランジスタの閾値電圧が変化する。

そこで、読み出し時には、前記ゲート電極104に読み出し電圧を印加し、拡散領域101Aと101Bとの間のコンダクタンスを検出することにより、前記

P Z T 膜 1 0 3 中に残留分極の形で書き込まれた情報を読み出すことが可能になる。

- 本発明によれば、このようにして形成された単結晶 P Z T 膜 1 0 3 は、c 軸方向が (1 1 1) 配向を有するシリコン基板主面に対して垂直な方向に配向するが、
- 5 P Z T 膜では分極は c 軸方向に生じるため、残留分極の値が最大となる。従って、このような F e R A M では、書き込み電圧を最小化することが可能になる。

なお、本実施例において図 8 A ~ 8 D と同様な工程を行ない、前記シリコン基板 1 0 1 と S r T i O₃ エピタキシャル膜 1 0 2 との界面に、前記 S r T i O₃ 膜の成長後に熱酸化膜を形成し、ゲートリーク電流を低減させることも可能である。

- 10 さらに本実施例において図 6, 7, 9 あるいは 1 4 で説明したいずれかの構成を採用することも可能である。

また本実施例の F e R A M 1 0 0 において、前記 S r T i O₃ エピタキシャル膜 1 0 2 を省略し、P Z T 膜 1 0 3 を図 2 A ~ 2 C あるいは図 8 A ~ 8 D の工程により形成することも可能である。

- 15 なお、本実施例において前記 P Z T 膜 1 0 3 の代わりに、 $P b(Z r_{1-x}T i_x)O_3$ ($0 \leq x \leq 1$), $(P b_{1-y}L a_{3/2y})(Z r_{1-x}T i_x)O_3$ ($0 \leq x, y \leq 1$), $P b(B'_{1/3}B''_{2/3})_xT i_yZ r_{1-x-y}O_3$ ($0 \leq x, y \leq 1$, B' は 2 価の遷移金属元素、B'' は 5 価の遷移金属元素), $P b(B'_{1/2}B''_{1/2})_xT i_yZ r_{1-x-y}O_3$ ($0 \leq x, y \leq 1$, B' は 3 価の遷移金属元素、B'' は 5 価の遷移金属元素), $(S r_{1-x}B a_x)N b_2O_6$ ($0 \leq x \leq 1$), $(S r_{1-x}B a_x)T a_2O_6$ ($0 \leq x \leq 1$), $P bN b_2O_6$ ($0 \leq x \leq 1$), $B a_2N aN b_5O_{15}$, $(B a_xS r_{1-x})T iO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) のいずれかより選ばれる組成を有する膜を使うことが可能である。
- 20

[第 5 実施例]

- 25 図 1 6 A, 1 6 B は、本発明の第 5 実施例による S A W フィルタ 2 0 0 の構成を示す。ただし図 1 6 A は S A W フィルタ 2 0 0 の平面図を、図 1 6 B は断面図を示す。

図 1 6 A, 1 6 B を参照するに、S A W フィルタ 2 0 0 は (1 1 1) 配向を有するシリコン基板 2 1 1 上に形成されており、前記シリコン基板 2 1 1 上に先に

図2A～2Cで説明した工程に従って形成された(001)配向を有するSrTiO₃エピタキシャル膜213と、前記SrTiO₃エピタキシャル膜213上に形成された(001)配向を有するPZTエピタキシャル膜214とを含む。

さらに前記PZTエピタキシャル膜214上には、櫛型電極215が形成されている。

このようなSAWフィルタ200では、強誘電性のPZT膜214が(001)配向膜であるため、効率的に弾性表面波を励起でき、また損失を最小化することができる。

またこのような(001)配向したPZTなどの強誘電体エピタキシャル膜を有する積層構造は、圧電・電歪アクチュエータ等に適用可能である。

本実施例においても前記PZT膜214の代わりに、 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $(Pb_{1-y}La_{3/2y})(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ ($0 \leq x, y \leq 1$)、 $Pb(B'_{1/3}B''_{2/3})_xTi_yZr_{1-x-y}O_3$ ($0 \leq x, y \leq 1$, B'は2価の遷移金属元素、B''は5価の遷移金属元素)、 $Pb(B'_{1/2}B''_{1/2})_xTi_yZr_{1-x-y}O_3$ ($0 \leq x, y \leq 1$, B'は3価の遷移金属元素、B''は5価の遷移金属元素)、 $Pb(B'_{1/3}, B''_{2/3})_xTi_yZr_{1-x-y}O_3$ ($1 \geq x, y \geq 0$, B'は6価の遷移金属元素、B''は3価の遷移金属元素)、 $(Sr_{1-x}Ba_x)Nb_2O_6$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $(Sr_{1-x}Ba_x)Ta_2O_6$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $PbNb_2O_6$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $Ba_2NaNb_5O_{15}$ 、 $(Ba_xSr_{1-x})TiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $(Bi_{4-x}R_x)(Ti_{3-y}W_{1/2y})O_{12}$ ($3 \geq x \geq 0$, $1 \geq y \geq 0$, RはY, Scを含む希土類金属元素)、 $(Bi_{4-x}R_x)(Ti_{3-y}V_{4/5y})O_{12}$ ($3 \geq x \geq 0$, $1 \geq y \geq 0$, RはY, Scを含む希土類金属元素)のいずれかより選ばれる組成を有する膜を使うことが可能である。

[第6実施例]

次に本発明の重要な応用例である、圧電・電歪効果を使ったアクチュエータについて、本発明の第6実施例として説明する。

(111)面方位を有する2インチ径のシリコン単結晶ウェハを洗浄後、9%の希フッ酸に浸して基板表面の自然酸化膜を除去する。

次にこのように処理されたシリコン単結晶ウェアを図1のレーザアブレーション

ン装置1の処理容器10中に被処理基板13として導入し、これを800℃の温度に保持する。さらに前記処理容器10内部を 5×10^{-6} Torrの圧力まで減圧し、さらに 5×10^{-4} Torrの圧力下、12SCCMの流量で酸素ガスを流しながらSrOターゲット15をNd:YAGレーザからのパルスレーザビーム11により1分間照射し、先に図2Aで説明した工程に対応する図17Aの工程を実行する。これにより、前記被処理基板13に対応する(111)面方位を有するシリコン基板151上に(001)面方位のSrO膜52がエピタキシャルに形成される。

次に図1のレーザアブレーション装置1においてターゲット15をSrRuO₃ターゲットに変更し、100mTorrの圧力下、酸素を6SCCMの流量で供給しながら前記SrRuO₃ターゲット15をパルスレーザビーム11により10分間照射する。これにより、図17Bに示すようにSrRuO₃膜153が前記SrO膜152上に(001)面方位でエピタキシャルに成長するが、その際に前記SrO膜152中のSrが前記SrRuO₃膜153に拡散し、その結果、図17Cに示すように前記シリコン基板151上に単一相のSrRuO₃膜153が、エピタキシャルな関係を維持した状態で得られる。

次に図17Dの工程において図17Cの構造は前記処理容器10から外部に取り出され、冷却後、Pb:La:Zr:Ti組成比が113:3:45:55のPLZTゾルゲル溶液を前記SrRuO₃膜154上に0.3cc滴下し、基板151を回転させ、さらに350℃の温度に保持されたホットプレート上で溶媒を揮発させることにより、前記SrRuO₃膜154上にPLZTスピコート膜155を形成する。

このようなスピコート膜155の形成を3回程度繰り返した後、650℃の温度で10分間、5リットル/分の流量で酸素ガスを供給しながら熱処理し、前記PLZTスピコート膜155を結晶化させる。このような結晶化の際、前記PLZT膜155はその下のSrRuO₃膜154とエピタキシーを維持し、(001)面方位に結晶化する。

さらに図17Eの工程において前記PLZT膜155上にPt膜を所定のマスクを使ってスパッタリングを行うことにより形成し、Pt電極156を形成する。

図17Eの構造は、ユニモルフ型の圧電アクチュエータを構成する。

以上、本発明を好ましい実施例について説明したが、本発明は上記の特定の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した要旨内において様々な変形・変更が可能である。

5

産業上の利用可能性

本発明によれば、(1 1 1)配向した単結晶膜上に岩塩構造を有する金属酸化物膜を形成することにより、前記金属酸化物膜を(0 0 1)配向に制御することが可能になり、従ってかかる(0 0 1)配向した金属酸化物膜上にペロブスカイト型構造を有する機能性金属酸化物膜を形成することにより、前記機能性金属酸化物膜の配向を、機能性が強く発現する(0 0 1)配向方向に制御することが可能になる。そこで、このような(0 0 1)配向を有する機能性金属酸化物膜を使うことにより、強誘電体メモリやSAWフィルタ、強誘電体アクチュエータなどの様々な機能素子を形成することが可能になる。

15

請求の範囲

1. (1 1 1) 配向した基板と、
前記基板上に形成された (0 0 1) 配向のペロブスカイト構造を有するエピタキシャル膜と、
5 キシヤル膜と、
前記エピタキシャル膜上に形成された電極とを含む容量素子。
2. 前記基板はシリコン基板よりなることを特徴とする請求項 1 記載の容量素子。
3. 前記エピタキシャル膜上には、別のペロブスカイト構造を有するエピタ
10 キシヤル膜が、(0 0 1) 配向で形成されていることを特徴とする請求項 1 記載の容量素子。
4. 前記別のエピタキシャル膜は、強誘電体膜であることを特徴とする請求項 3 記載の容量素子。
5. 前記別のエピタキシャル膜は、 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $(Pb_{1-y}La_{3/2y})(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ ($0 \leq x, y \leq 1$)、 $Pb(B'_{1/3}B''_{2/3})_xTi_yZr_{1-x-y}O_3$ ($0 \leq x, y \leq 1$, B' は 2 価の遷移金属元素、 B'' は 5 価の遷移金属元素)、 $Pb(B'_{1/2}B''_{1/2})_xTi_yZr_{1-x-y}O_3$ ($0 \leq x, y \leq 1$, B' は 3 価の遷移金属元素、 B'' は 5 価の遷移金属元素)、 $(Sr_{1-x}Ba_x)Nb_2O_6$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $(Sr_{1-x}Ba_x)Ta_2O_6$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $PbNb_2O_6$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $Ba_2NaNb_5O_{15}$ 、 $(Ba_xSr_{1-x})TiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) のいずれかより選ばれる組成を有することを特徴とする請求項 4 記載の容量素子。
15
6. 前記基板と前記エピタキシャル膜との間には、アモルファス膜が介在することを特徴とする請求項 1 記載の容量素子。
7. 前記基板と前記エピタキシャル膜との間には、岩塩構造を有する別のエ
25 ピタキシャル膜が、(0 0 1) 配向で形成されていることを特徴とする請求項 1 記載の容量素子。
8. 前記岩塩構造を有する別のエピタキシャル膜は、 MgO 、 CaO 、 BaO 、 SrO およびこれらの混合物よりなる群から選ばれる組成を有することを特徴とする請求項 7 記載の容量素子。

9. 前記基板と前記エピタキシャル膜との間には、前記エピタキシャル膜に接して、蛍石構造を有する中間層が、前記基板に対してエピタキシャルに形成されていることを特徴とする請求項1記載の容量素子。

10. 5 10. 前記中間層は、 ZrO_2 、 HfO_2 、 CeO_2 および PrO_2 より選ばれた組成を有することを特徴とする請求項9記載の容量素子。

11. 前記基板と前記エピタキシャル膜との間には、前記エピタキシャル膜に接して、C-希土構造を有する中間層が、前記基板に対してエピタキシャルに形成されていることを特徴とする請求項1記載の容量素子。

10. 12. 前記中間層は、RをSc, Ce, Y, Pr, Nd, Eu, Tb, Dy, Ho, Yb, Y, Sm, Gd, Er および La のいずれかとして、 R_2O_3 で表される組成を有する酸化物よりなることを特徴とする請求項11記載の容量素子。

13. 前記基板と前記エピタキシャル膜との間には、前記エピタキシャル膜に接して、A-希土構造を有する中間層が、前記基板に対してエピタキシャルに形成されていることを特徴とする請求項1記載の容量素子。

15. 14. 前記中間層は、RをLa, Ce, Pr, Nd, Gd のいずれかとして、 R_2O_3 で表される組成を有する酸化物よりなることを特徴とする請求項13記載の容量素子。

20. 15. 前記基板と前記エピタキシャル膜との間には、前記エピタキシャル膜に接して、パイロクロア構造を有する中間層が、前記基板に対してエピタキシャルに形成されていることを特徴とする請求項1記載の容量素子。

16. 前記エピタキシャル膜は、 $SrRuO_3$ 、 $CaRuO_3$ 、 $LaNiO_3$ 、 $(La_xSr_{1-x})CoO_3$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $(La_xSr_{1-x})MnO_3$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $(Ba_xSr_{1-x})TiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) のいずれかを主成分として含むことを特徴とする請求項1記載の容量素子。

25. 17. (111) 配向した単結晶半導体層と、
前記単結晶半導体層上に形成されたゲート電極と、
前記単結晶半導体層と前記ゲート電極との間に形成されたペロブスカイト構造を有する強誘電体エピタキシャル膜と、
前記単結晶半導体層中、前記ゲート電極の両側に形成された一対の拡散領域と

よりなる強誘電体メモリにおいて、

前記強誘電体エピタキシャル膜は、(001)配向を有することを特徴とする強誘電体メモリ。

18. (111)配向した単結晶半導体層と、

- 5 前記単結晶半導体層上に形成されたペロブスカイト構造を有する強誘電体エピタキシャル膜と、

前記強誘電体エピタキシャル膜上に形成された櫛型電極とよりなり、

前記強誘電体エピタキシャル膜は、(001)配向を有することを特徴とする弾性表面波装置。

- 10 19. (111)配向を有する基板の上に(001)配向を有する岩塩構造の金属酸化物膜をエピタキシャルに成長する工程と、

前記金属酸化物膜上に(001)配向を有しペロブスカイト構造を有する金属酸化物膜をエピタキシャルに成長する工程とよりなることを特徴とする、ペロブスカイト型エピタキシャル膜の成膜方法。

- 15 20. 前記ペロブスカイト構造を有する金属酸化膜を成長する工程は、前記岩塩構造の金属酸化物膜が前記ペロブスカイト構造を有する金属酸化膜中に固溶するように実行されることを特徴とする請求項19記載の成膜方法。

- 20 21. さらに前記ペロブスカイト構造を有する金属酸化膜が形成された後、前記基板を酸化雰囲気中で熱処理し、前記基板と前記ペロブスカイト構造を有する金属酸化物膜との間に、前記基板表面に接するように熱酸化膜を形成する工程を含むことを特徴とする請求項19記載の成膜方法。

- 25 22. 前記岩塩構造の金属酸化物膜をエピタキシャルに成長する工程と前記ペロブスカイト構造を有する金属酸化物膜をエピタキシャルに成長する工程の各々は、それぞれのターゲットをレーザービームにより蒸発させる工程を含むことを特徴とする請求項19記載の成膜方法。

FIG.1

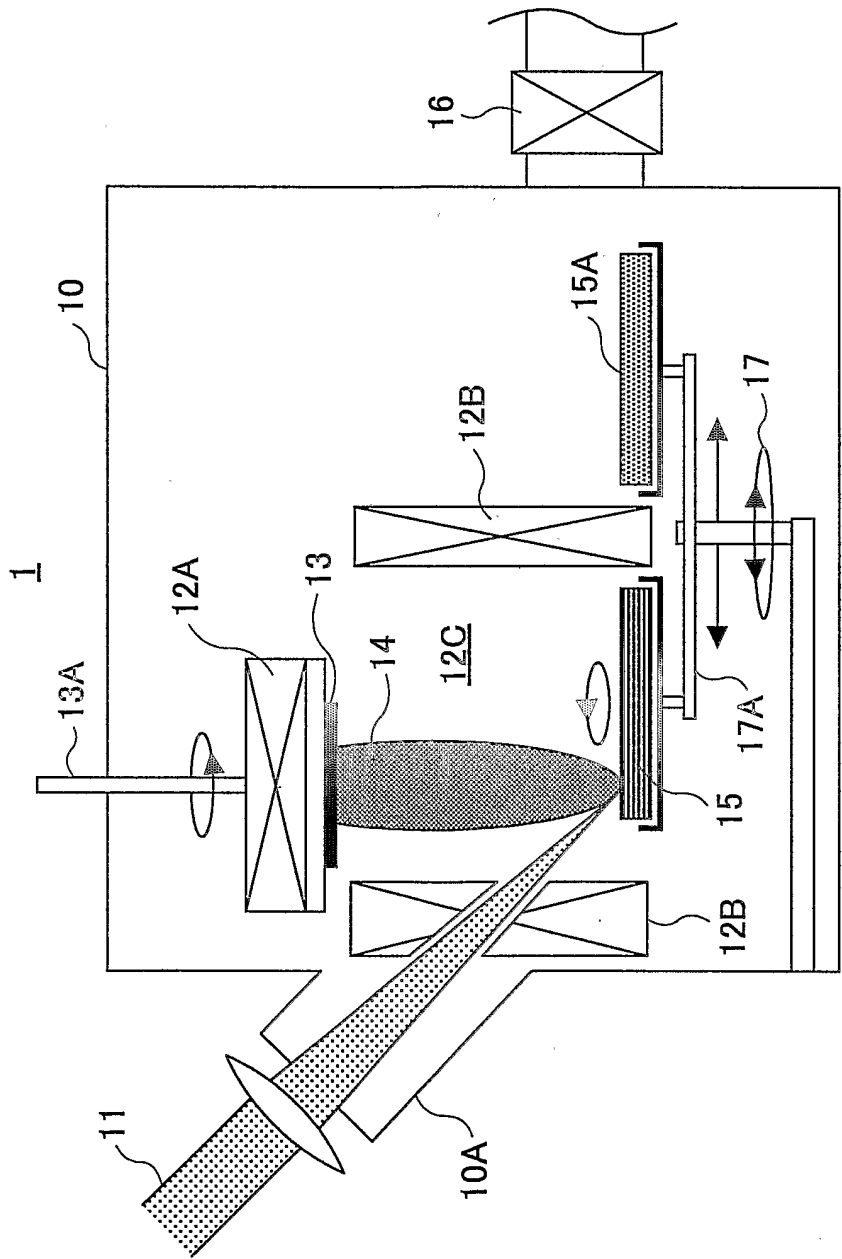


FIG.2A

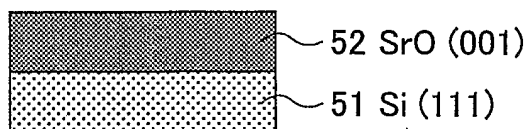


FIG.2B

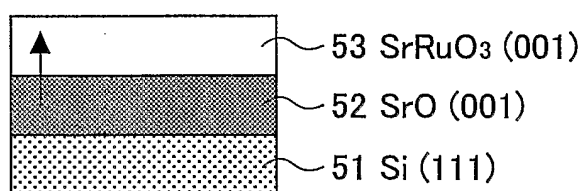
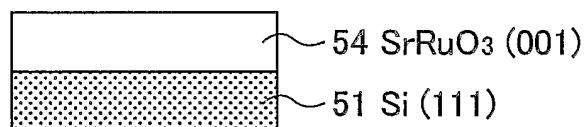


FIG.2C



3/15

FIG.3

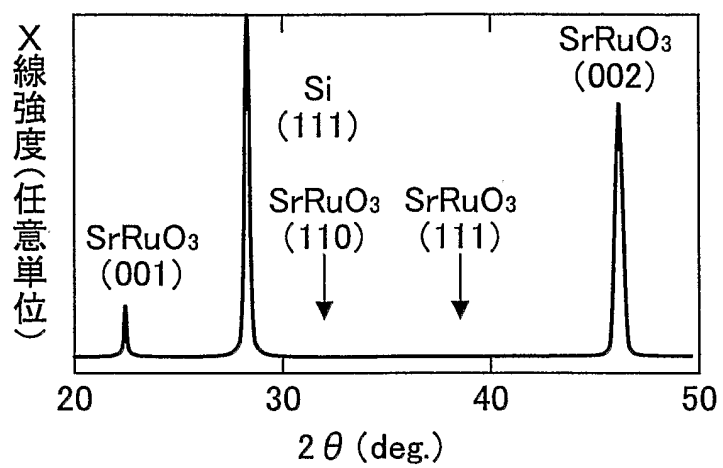


FIG.4A

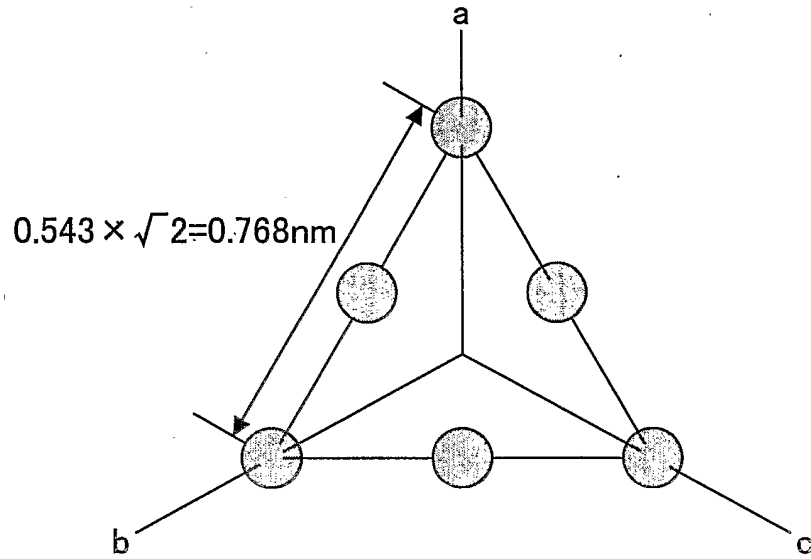


FIG.4B

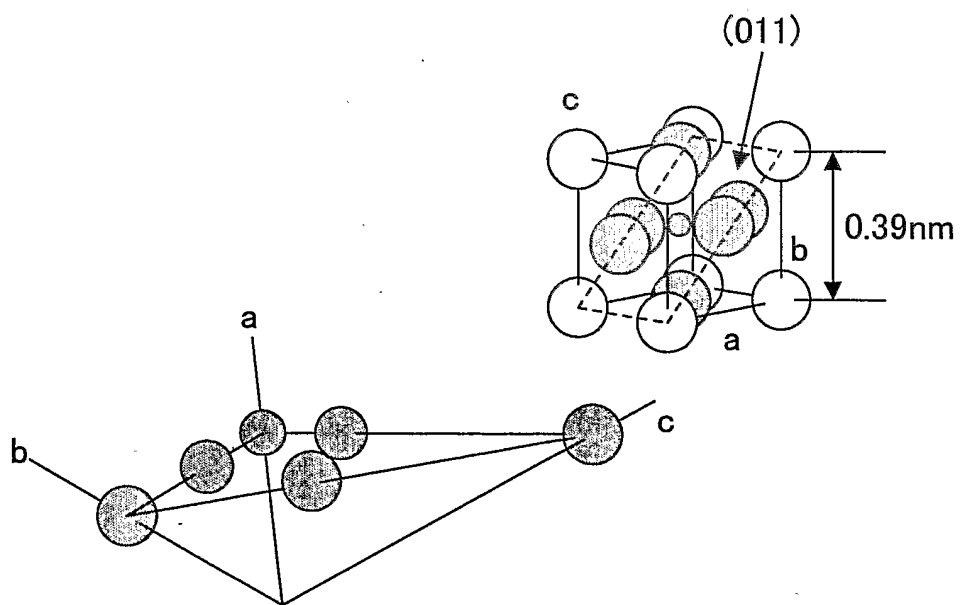


FIG.4C

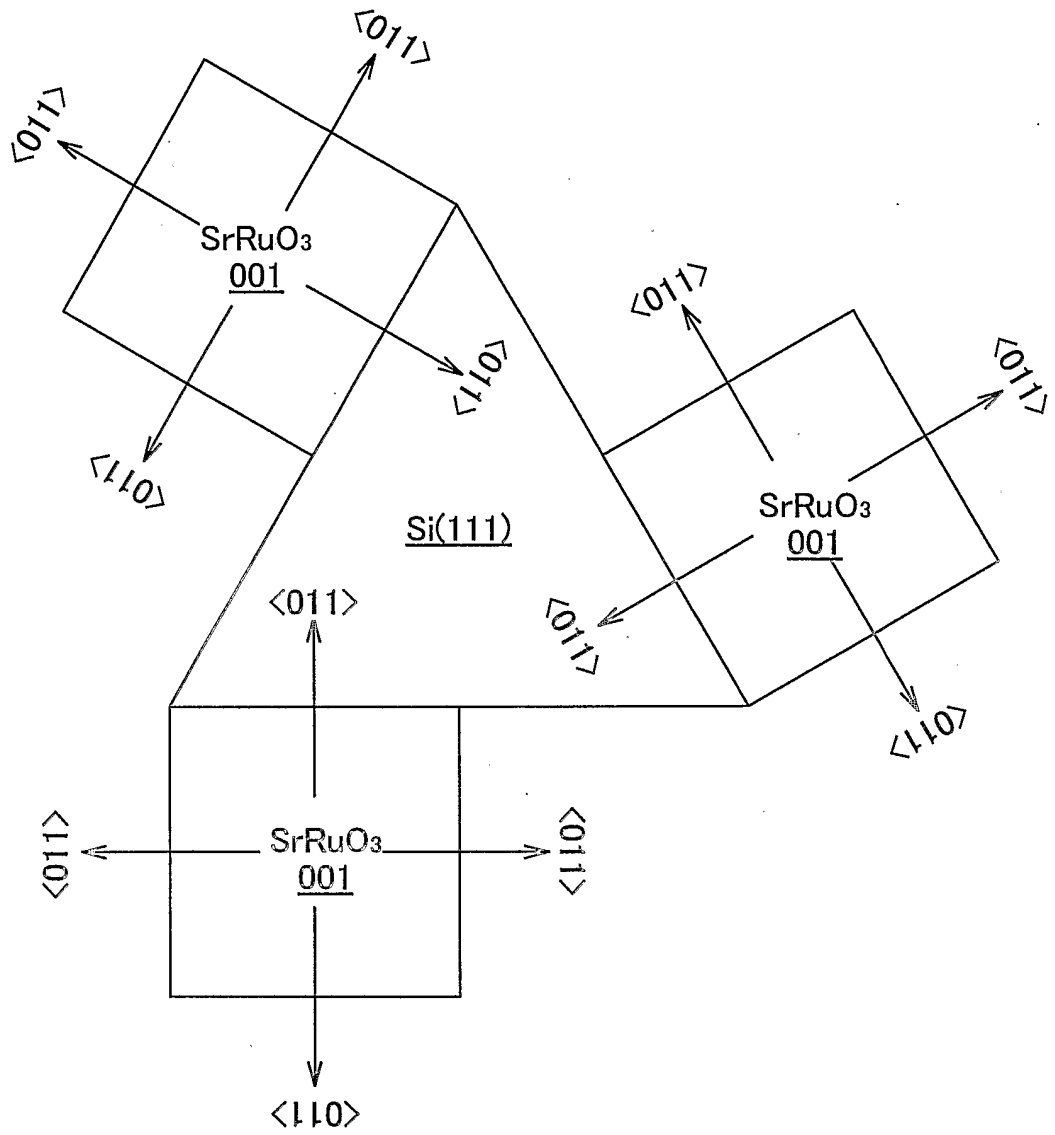


FIG.5

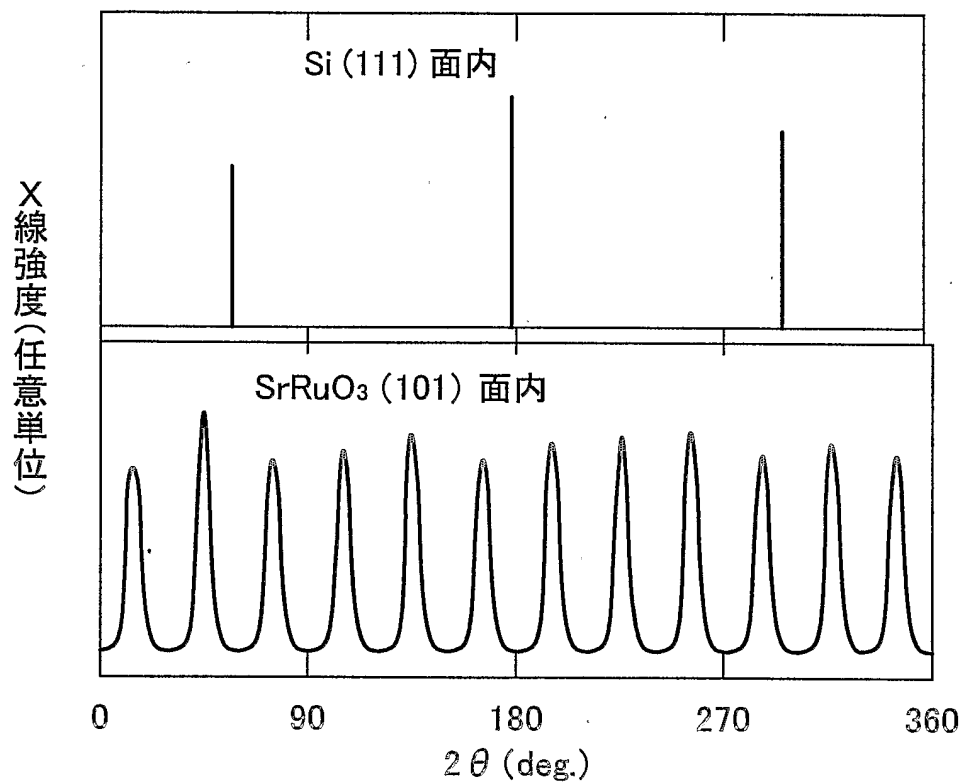


FIG.6

50

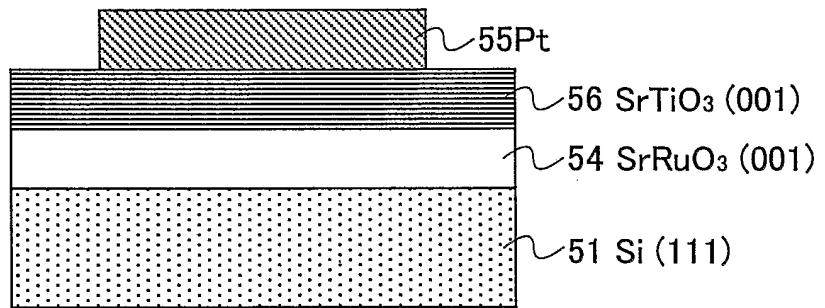


FIG.7

50A

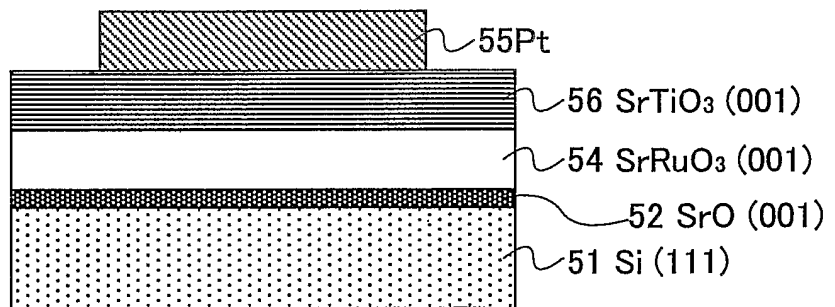


FIG.8A

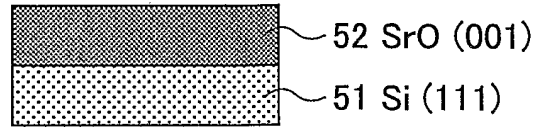


FIG.8B

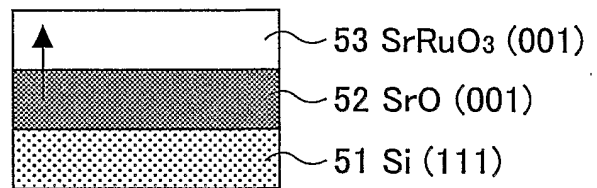


FIG.8C

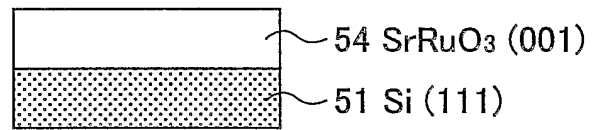


FIG.8D

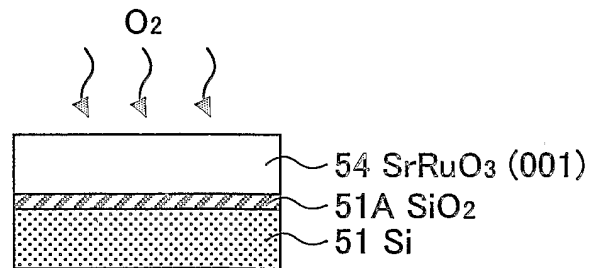


FIG.9

60

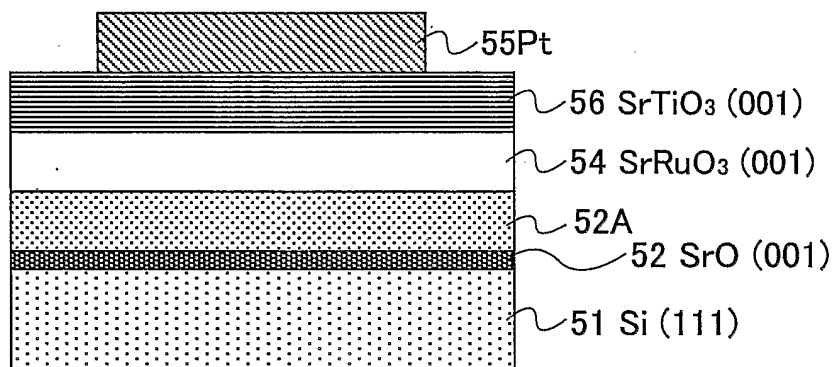


FIG.10

●:陽イオン ○:陽イオン

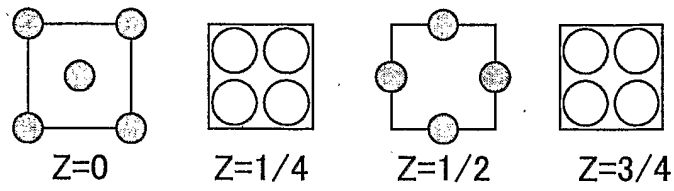


FIG.11

○:陽イオン ○:陽イオン

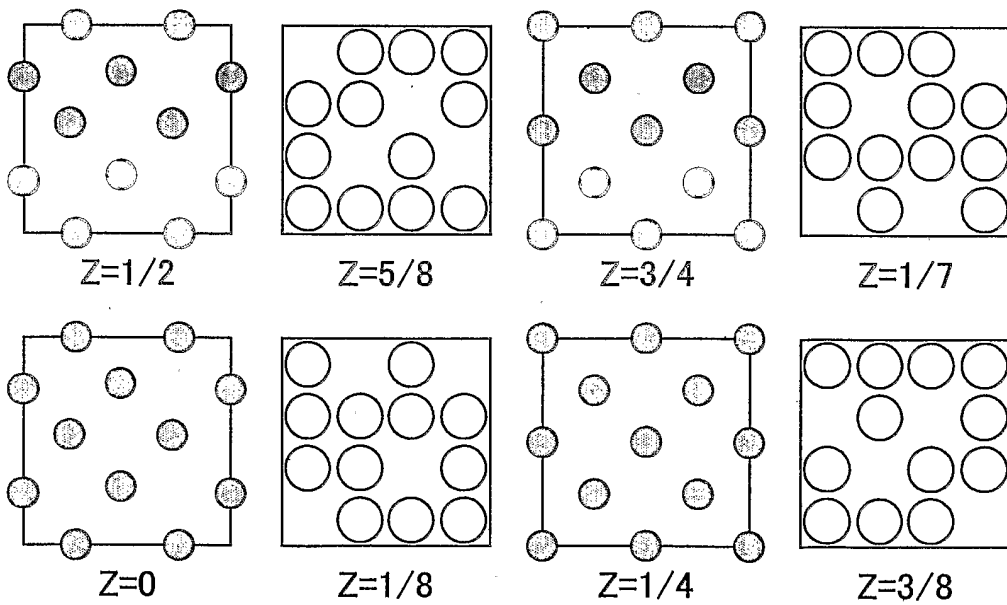


FIG.12

●:A陽イオン ○:B陽イオン ○:陽イオン

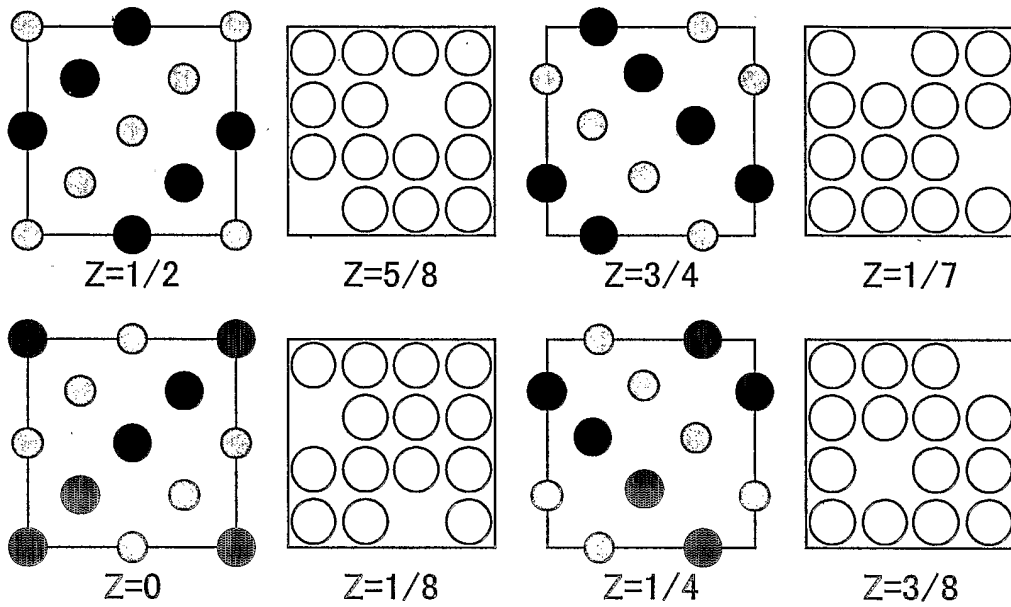


FIG.13

●:陽イオン ○:陽イオン

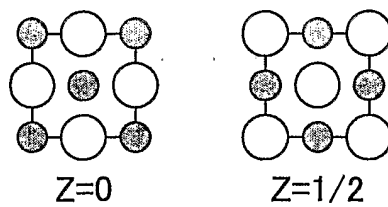


FIG.14

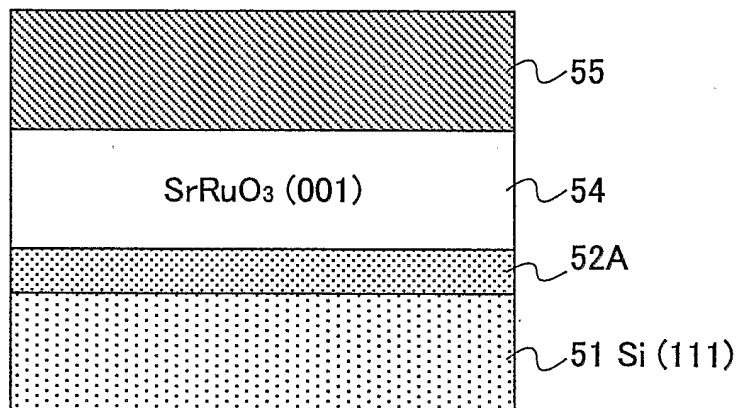


FIG.15

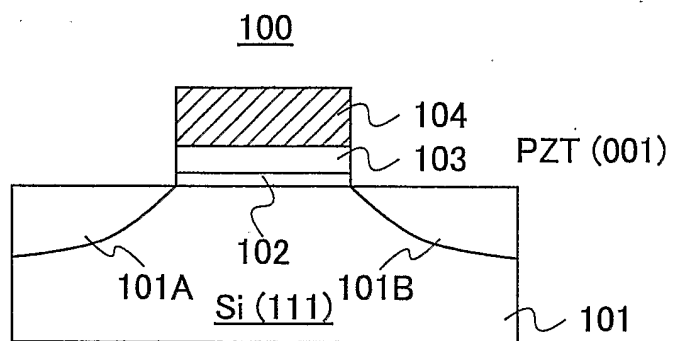


FIG.16A

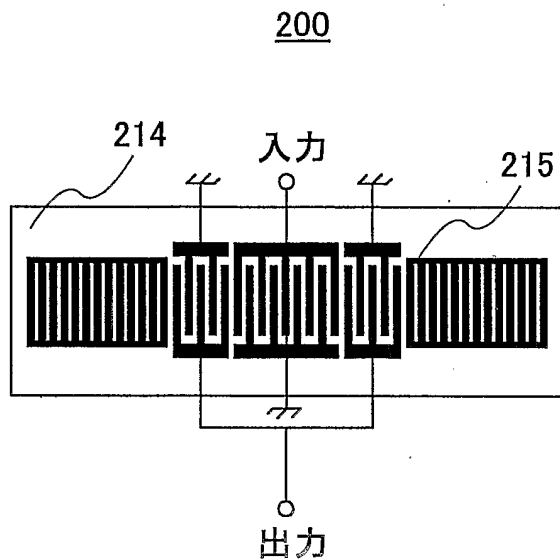


FIG.16B

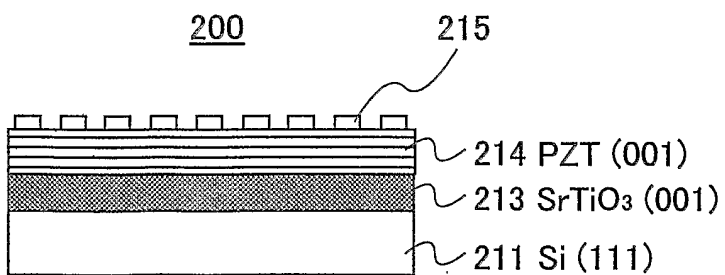


FIG.17A

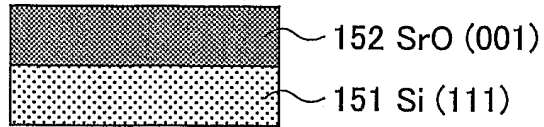


FIG.17B

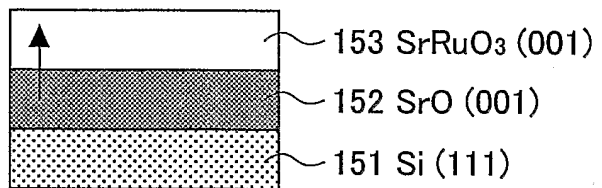


FIG.17C

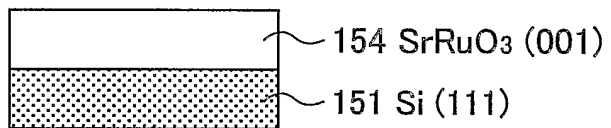


FIG.17D

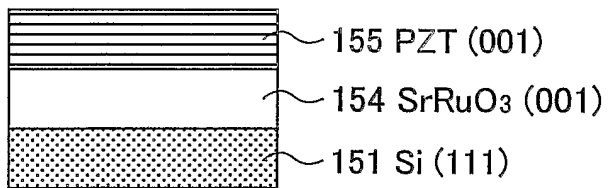
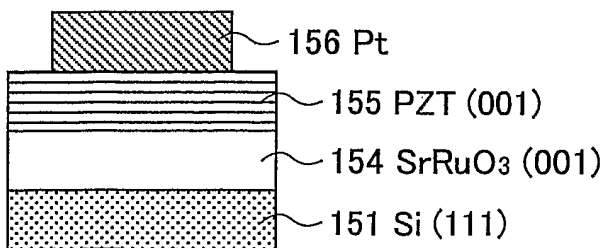


FIG.17E



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/02516

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C30B29/22, H01L21/316, H01L27/10, H01L41/08, H01L41/18,
H03H3/08

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.Cl.⁷ C30B1/00-35/00, H01L21/316, H01L27/10, H01L41/08,
H01L41/18, H03H3/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	US 5985404 A (TDK Corp.), 16 November, 1999 (16.11.99), Column 10, lines 13 to 15; column 11, line 26 to column 17, line 17; column 18, line 42 to column 19, line 47; Claims 1 to 2, 6, 8, 10; Figs. 3 to 4 & JP 9-198729 A	1-17, 19, 21 18, 22 20
Y	US 5650362 A (FUJI XEROX CO.), 22 July, 1997 (22.07.97), Column 2, lines 5 to 21 & JP 7-133199 A	18, 22
A	US 6096434 A (TDK Corp.), 01 August, 2000 (01.08.00), & JP 11-26296 A	1-22

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 04 April, 2003 (04.04.03)	Date of mailing of the international search report 15 April, 2003 (15.04.03)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C30B29/22, H01L21/316, H01L27/10, H01L41/08, H01L41/18, H03H3/08

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 C30B1/00-35/00, H01L21/316, H01L27/10, H01L41/08, H01L41/18, H03H3/08

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 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003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)
 CAS ONLINE

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
X Y A	US 5985404 A (TDK CORPORATION) 1999. 11. 16 第10欄第13-15行, 第11欄第26行-第17欄第17行, 第18欄第42行- 第19欄第47行, 請求項1-2, 6, 8, 10, FIG. 3-4 & JP 9-198729 A	1-17, 19, 21 18, 22 20
Y	US 5650362 A (FUJI XEROX CO.) 1997. 07. 22 第2欄第5-21行 & JP 7-133199 A	18, 22
A	US 6096434 A (TDK CORPORATION) 2000. 08. 01 & JP 11-26296 A	1-22

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

の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

04. 04. 03

国際調査報告の発送日

15.04.03

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)

横山 敏志



4G 2927

電話番号 03-3581-1101 内線 3416