

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4183681号  
(P4183681)

(45) 発行日 平成20年11月19日(2008.11.19)

(24) 登録日 平成20年9月12日(2008.9.12)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 L 21/316 (2006.01)	HO 1 L 21/316 G
CO 4 B 35/46 (2006.01)	CO 4 B 35/46 C
CO 4 B 35/49 (2006.01)	CO 4 B 35/49 A
CO 4 B 35/00 (2006.01)	CO 4 B 35/00 J
CO 9 D 1/00 (2006.01)	CO 9 D 1/00

請求項の数 4 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-538872 (P2004-538872)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成15年9月8日(2003.9.8)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2006-500777 (P2006-500777A)		ア
(43) 公表日	平成18年1月5日(2006.1.5)		BASF SE
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/009945		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02004/028999		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成16年4月8日(2004.4.8)	(74) 代理人	100100354
審査請求日	平成17年8月5日(2005.8.5)		弁理士 江藤 聡明
(31) 優先権主張番号	10244285.1	(72) 発明者	シュテルツェル, ハンス-ヨーゼフ
(32) 優先日	平成14年9月23日(2002.9.23)		ドイツ、67125、ダンシュタット-シヤウエルンハイム、ヴァスガウリング、3
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		
(31) 優先権主張番号	10260091.0		
(32) 優先日	平成14年12月19日(2002.12.19)		
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	審査官	田中 永一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高誘電率を有する酸化物材料の薄膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

0.5 ~ 9.9 nmの平均粒径を有する結晶性酸化物粒子の懸濁液を基板上に塗布し、懸濁液を蒸発させ、基板上の塗膜を焼結することを特徴とする、基板の被覆方法。

【請求項2】

0.6 ~ 9 nmの平均粒径を有する酸化物粒子を使用することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

使用される酸化物粒子が、BaTiO<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>(ただし、xは0.01 ~ 0.99の範囲である。)、Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>(ただし、xは0.01 ~ 0.99の範囲である。)、Bi<sub>4-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(ただし、xは0 ~ 4の範囲である。)、またはSrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>であることを特徴とする、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

使用される懸濁液が、アルコールまたはグリコールエーテルであることを特徴とする、請求項1 ~ 3のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、微細な結晶性酸化物粒子の安定な懸濁液を必要に応じて加熱された基板に塗

布し、昇温して懸濁媒を蒸発させ、焼結することにより、基板を被覆する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、バリウムとストロンチウムとの混合チタン酸化物、チタンジルコン酸鉛、またはタンタル酸ストロンチウムビスマスのような高誘電率を有する酸化物材料は、超小型電子技術におけるメモリチップのための誘電体または強誘電体として使用される。

【0003】

基板上的これらの物質は、結晶の形の膜の厚さが約100nmになるように適用された場合は、誘電体として作用する。膜を製造するためには、300~1000の熱処理を行わなければならない。

10

【0004】

“Appl. Phys. A69(1999), pp55-61”には、 $SrCO_3$ を $Bi_2O_3$ および $Ta_2O_5$ と混合してか焼し、次いで基板上で圧縮ペレットをレーザー照射(スパッタリング)で焼結させた後で、強誘電体の $SrBi_2Ta_2O_9$ の膜が得られることを開示している。

【0005】

【非特許文献1】Appl. Phys. A69(1999), pp55-61

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0006】

上記論文の方法の問題点は、物質の化学量論がスパッタリングの間に変化しうること、従って誘電率または永久分極率に悪影響が生じることである。

【0007】

従って、本発明の目的は、上述の問題点を回避することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

発明者らは、上記目的が、微細な結晶性酸化物粒子の懸濁液を基板上に塗布し、懸濁媒を蒸発させ、基板上的塗膜を焼結することを特徴とする、新規で改良された基板の被覆方法によって達成されることを発見した。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の新規な方法は、以下のように実施することができる。

【0010】

酸化物の懸濁液は、スプレーノズルのような適当な装置により、必要に応じて懸濁媒が蒸発するような温度に加熱された基板上に噴霧することができる。続いて加熱工程を別に実施することにより、懸濁媒の蒸発を行ってもよい。スプレーノズルを超音波振動装置と組み合わせることにより、または懸濁液の導入の間に超音波振動を重ね合わせることにより、または適当な形状の超音波振動装置に懸濁液を導入することにより、均一な円錐形の噴霧を行うことができる。非加熱の懸濁液または温和(室温から懸濁媒の沸点未満の温度)に加熱された懸濁液の噴霧は、補助ガス(例えば窒素またはアルゴン)を用いた二元ノズルにおいて、および/または例えば超音波振動を重ね合わせて噴霧工程を援助することによって、達成しうる。

40

【0011】

塗布は、噴霧法で行うことができ、または、回転している基板の所望の位置、例えば中心部に所定量の流動可能な懸濁液を供給して懸濁液を遠心力により基板上に均一に分布させる回転塗布法により行うことができる。

【0012】

基板上への酸化物懸濁液の塗布を完了した後、系をその酸化物に適切な結晶化温度に加熱し、同時にナノ粒子を焼結することによって、所望の密着性フィルムを製造することが

50

できる。

【0013】

ナノ粒子の焼結温度は、原則として、実質的に $\mu\text{m}$ オーダーのサイズの粒子の焼結温度より低い温度である。例えば、 $\text{BaTiO}_3$ 粒子の場合には、ナノ粒子(粒径 $2\sim 5\text{nm}$ )の場合の焼結温度は約 $750$  であり、マイクロ粒子(粒径 $2\sim 5\mu\text{m}$ )の場合の焼結温度は約 $1350$  である。

【0014】

この方法では、他の方法の場合に起こるような、基板に適応された酸化物の化学量論の変化は起こらない。従って、優れた誘電特性または強誘電特性を有する膜が得られる。

【0015】

微細な結晶性の酸化物粒子の懸濁の場合には、原則として水または有機懸濁媒が使用される。この懸濁液は、平均粒径が $0.5\sim 9.9\text{nm}$ 、好ましくは $0.6\sim 9\text{nm}$ 、特に好ましくは $1\sim 8\text{nm}$ の酸化物粒子を含む。酸化物粒子は、例えば、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (ただし、 $x$ は $0.01\sim 0.99$ の範囲である。)、 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (ただし、 $x$ は $0.01\sim 0.99$ の範囲である。)、 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (ただし、 $x$ は $0\sim 4$ の範囲である。)、または $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ である。

【0016】

好適な基板は、原則として、既に構造化されている高純度シリコンウエハーである。構造化は、公知のダマシンプロセスにより行われる。実際の基板層は、ダマシンプロセスの過程で製造された電気伝導層である。

【0017】

好適な有機懸濁媒は、原則として大気圧下で約 $300$  未満の沸点を有する極性有機懸濁媒であり、特に脂肪族アルコール、エーテルアルコール、またはこれらの混合物である。これらは、無水の形態で、または好ましくは市販の水を含む形態で使用することができる。

【0018】

好適なアルコールは、 $\text{C}_1\sim \text{C}_8$ -アルコール、好ましくは $\text{C}_1\sim \text{C}_4$ -アルコール、例えばメタノール、エタノール、 $n$ -プロパノール、イソプロパノール、 $n$ -ブタノール、イソブタノール、 $s$ -ブタノール、または $t$ -ブタノール、特に好ましくは、 $\text{C}_1\sim \text{C}_3$ -アルコール、例えばメタノール、エタノール、 $n$ -プロパノール、またはイソプロパノール、極めて好ましくはメタノールまたはエタノールである。

【0019】

好適なエーテルアルコールは、全ての公知のグリコールエーテル、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ- $n$ -プロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノ- $n$ -ブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノ- $s$ -ブチルエーテル、エチレングリコール- $t$ -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ- $n$ -プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ- $n$ -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ- $s$ -ブチルエーテル、ジエチレングリコール- $t$ -ブチルエーテル、好ましくは、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ- $n$ -プロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノ- $n$ -ブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノ- $s$ -ブチルエーテル、エチレングリコール- $t$ -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ- $n$ -プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ- $n$ -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ- $s$ -ブチルエーテル、ジエチレングリコール-

10

20

30

40

50

t - ブチルエーテル、特に好ましくは、エチレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノ - s - ブチルエーテル、エチレングリコール - t - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - s - ブチルエーテル、ジエチレングリコール - t - ブチルエーテル、極めて好ましくは、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコール - t - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコール - t - ブチルエーテルである。

10

## 【 0 0 2 0 】

懸濁液の固体含有量は、広範囲に変更することができ、原則として、1 ~ 35 質量%、好ましくは5 ~ 25 質量%であり、懸濁液の調製により、またはこれに続く希釈または濃縮により調整可能である。

## 【 0 0 2 1 】

ナノオーダーの結晶性酸化物懸濁物は、以下のように製造することができる。

## 【 0 0 2 2 】

アルコール、グリコールエーテル、またはこれらの混合物中のチタンアルコキシドをまず準備し、温度が50 ~ 150、好ましくは60 ~ 120、特に好ましくは70 ~ 110、極めて好ましくは還流温度、圧力が0.1 ~ 3 bar、好ましくは0.5 ~ 2 bar、特に好ましくは大気圧の条件下で、水酸化バリウム水和物または水酸化ストロンチウム水和物と反応させる。

20

## 【 0 0 2 3 】

チタンアルコキシドのアルコール溶液の濃度は、広範囲に変更可能である。濃度は、好ましくは50 ~ 800 g / L、特に好ましくは100 ~ 600 g / L、極めて好ましくは200 ~ 400 g / Lである。

## 【 0 0 2 4 】

好適な水酸化バリウム水和物または水酸化ストロンチウム水和物は、公知の水酸化物の水和物、例えば水酸化バリウム8水和物または水酸化ストロンチウム8水和物である。

30

## 【 0 0 2 5 】

好適なチタンアルコキシドは、例えば、チタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ - n - プロポキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラ - n - ブトキシド、チタンテトライソブトキシド、チタンテトラ - s - ブトキシド、チタンテトラ - t - ブトキシド、チタンテトラ - n - ペントキシド、チタンテトライソペントキシド、好ましくは、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ - n - プロポキシド、チタンテトラ - n - ブトキシド、チタンテトラ - s - ブトキシド、チタンテトラ - t - ブトキシド、特に好ましくは、チタンテトラ - n - プロポキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラ - n - ブトキシド、チタンテトライソブトキシド、またはこれらの混合物である。

40

## 【 0 0 2 6 】

$Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$  または  $Sr(Zr_xTi_{1-x})O_3$  酸化物の製造の場合には、ジルコニウムアルコキシドとの混合物を純粋なチタンアルコキシドの代わりに使用し、上述の条件を使用する。

## 【 0 0 2 7 】

使用されるジルコニウムアルコキシドは、市販されているアルコキシド、好ましくはジルコニウムテトライソブトキシドおよび/またはジルコニウムテトラ - n - ブトキシドである。

## 【 0 0 2 8 】

$Pb(Zr_xTi_{1-x})_3$  酸化物の製造において、使用される鉛成分は、原則として酢酸

50

鉛3水和物またはこの化合物と塩基性酢酸鉛 $[Pb(OAc)_2 \cdot Pb(OH)_2]$ との混合物である。酢酸鉛3水和物と塩基性酢酸鉛との混合比によって、反応の水の量を予め決定することができ、酢酸基は酢酸として除去され、後者は懸濁媒中の成分として存在するアルコールとのエステル形成によりさらに水を形成する。上述の反応水の形成のために少量の酢酸を追加するのが好ましい場合がある。

【0029】

SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>の製造において、使用されるTaのアルコキシドは原則として市販のタンタルペンタエトキシドTa(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>であり、使用されるSr成分は好ましくは必要に応じて無水Sr(OH)<sub>2</sub>と混合したSr(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>Oであるのが好ましく、使用されるBi成分はBi(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>または水酸化ビスマスBi(OH)<sub>3</sub>である。

10

【0030】

Bi<sub>4-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>の製造において、使用されるLi成分は原則として無水水酸化リチウムであり、使用されるチタン成分は上述のチタンアルコキシドである。

【0031】

これらの固体の導入を激しい攪拌で支援するのが好ましい場合がある。

【0032】

好ましい形態では、反応における酸化物の懸濁液に、各成分から発生する水および懸濁媒に存在している水を除いて、水をさらに添加しない。

【0033】

20

所望により、ドーピング元素、例えば、Mg、Ca、Zn、Zr、V、Nb、Ta、Bi、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Pb、Ceまたはこれらの混合物、好ましくは、Mg、Ca、Cr、Fe、Co、Ni、Pbまたはこれらの混合物を、例えばこれらの水酸化物、酸化物、炭酸塩、カルボン酸塩、または硝酸塩の形態で導入してもよい。

【0034】

本発明において、製造された混合酸化物の平均粒径は、原則として10nm未満、好ましくは5~9.9nm、特に好ましくは0.6~9nm、極めて好ましくは1~8nmの範囲である。

【0035】

30

新規な方法により、DRAMs(ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリ)のための誘電層、例えばチタン酸化物のBaTiO<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>(ただし、xは0.01~0.99の範囲である。)の層、またはFeRAMsのための強誘電層、例えばPb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>(ただし、xは0.01~0.99の範囲である。)、Bi<sub>4-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(ただし、xは0~4の範囲である。)、例えばBi<sub>3.15</sub>La<sub>0.85</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(x=0.85の場合の化合物)、またはSrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>の層を得ることができ、化学両論を変化させずに優れた誘電特性または強誘電特性を得ることができる。

【実施例】

【0036】

40

例1

ナノ粒子のチタン酸バリウム懸濁液の製造

335.6gのチタンテトラブトキシドおよび79.6gのBa(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>Oと128.4gのBa(OH)<sub>2</sub>との混合物を、844gのブチルグリコールに相次いで急速に添加し、120℃で48時間攪拌した。平均粒径が4~6nmの結晶化度の高いチタン酸バリウムの粒子の懸濁液が得られた。

【0037】

例2

10nm未満のナノ粒子のSrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>懸濁液の製造

40.6gのタンタルエトキシド、4.6gのSr(OH)<sub>2</sub>(Sr含有量:70.4

50

質量%)、3.35 gの $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および26 gの $\text{Bi}(\text{OH})_3$ を、110 gのブチルグリコールに相次いで添加し、還流下(104)で48時間攪拌した。平均粒径が5 nmの結晶性 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 懸濁液が得られた。

【0038】

例3

10 nm未満のナノ粒子の $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 懸濁液の製造

40.6 gのタンタルエトキシド、1.55 gの $\text{Sr}(\text{OH})_2$ (Sr含有量:70.4質量%)、10 gの $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および26 gの $\text{Bi}(\text{OH})_3$ を、110 gのブチルグリコールに相次いで添加し、還流下(104)で48時間攪拌した。平均粒径が8 nmの結晶性 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 懸濁液が得られた。

10

【0039】

例4

ナノ粒子の $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 懸濁液の製造

49.6 gの $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、31.5 gの $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、および75.8 gの $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を、211 gのブチルグリコールに相次いで添加し、80で24時間、120で24時間攪拌した。平均粒径が2~3 nmの結晶性 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 懸濁液が得られた。

【0040】

例5

ナノ粒子の $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 懸濁液の製造

49.6 gの $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、31.5 gの $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、24 gの酢酸(濃度100%)、および75.8 gの $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を、211 gのブチルグリコールに相次いで添加し、80で24時間、120で24時間攪拌した。平均粒径が3~4 nmの結晶性 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 懸濁液が得られた。

20

【0041】

例6

ナノ粒子の $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 懸濁液の製造

48.5 gの $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、31.5 gの $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、および75.8 gの $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を、211 gのブチルグリコールに相次いで添加し、120で72時間攪拌した。平均粒径が2~3 nmの結晶性 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 懸濁液が得られた。

30

【0042】

例7

ナノ粒子の $\text{Bi}_{3.15}\text{La}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 懸濁液の製造

33.5 gの $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、27.3 gの $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 、5.4 gの $\text{La}(\text{OH})_3$ および8 gの濃度100%の酢酸を、110 gのブチルグリコールに相次いで添加し、120で48時間攪拌した。平均粒径が2~4 nmの結晶性 $\text{Bi}_{3.15}\text{La}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 懸濁液が得られた。

## 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)

(56)参考文献 特開2001-53071(JP,A)  
特開平6-119811(JP,A)  
特開2002-208271(JP,A)  
特開2002-275390(JP,A)  
特開2002-234709(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/312  
H01L 21/314  
H01L 21/316  
H01L 21/318  
C04B 35/00  
C04B 35/46  
C04B 35/49  
C09D 1/00  
H01L 21/8246  
H01L 27/105