

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7226747号
(P7226747)

(45)発行日 令和5年2月21日(2023.2.21)

(24)登録日 令和5年2月13日(2023.2.13)

(51)国際特許分類	F I	
C 2 3 C 14/08 (2006.01)	C 2 3 C 14/08	K
C 2 3 C 16/40 (2006.01)	C 2 3 C 16/40	
C 2 3 C 14/58 (2006.01)	C 2 3 C 14/58	A
C 2 3 C 14/34 (2006.01)	C 2 3 C 14/34	S
C 0 1 G 35/00 (2006.01)	C 0 1 G 35/00	C
請求項の数 11 (全28頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2021-524802(P2021-524802)	(73)特許権者	301023238 国立研究開発法人物質・材料研究機構 茨城県つくば市千現一丁目2番地1
(86)(22)出願日	令和2年5月28日(2020.5.28)	(73)特許権者	000006231 株式会社村田製作所 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/021128	(74)代理人	100145403 弁理士 山尾 憲人
(87)国際公開番号	WO2020/246363	(74)代理人	100132252 弁理士 吉田 環
(87)国際公開日	令和2年12月10日(2020.12.10)	(72)発明者	長田 貴弘 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内
審査請求日	令和3年11月26日(2021.11.26)	(72)発明者	知京 豊裕 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内
(31)優先権主張番号	特願2019-105680(P2019-105680)		
(32)優先日	令和1年6月5日(2019.6.5)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

(54)【発明の名称】 誘電体膜およびそれを用いたキャパシタならびに誘電体膜の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

パイロクロア型または層状ペロブスカイト型の結晶構造を有する誘電体膜であって、
 $(Sr_xLa_{1-x})_2(Ta_xTi_{1-x})_2O_7$ (式中の $x = 0.35$) の組成を有し、
 該誘電体膜の結晶構造の主体を成す $Sr_2Ta_2O_7$ に関して、(h00)、(0k0)、
 (001)、(h01) および (0k1) の面 (h、k および l は 0 を除く整数である)
) 以外に、(111) の配向面を有し、
 前記 (111) の配向面が、0.506 の配向度を有する、誘電体膜。

【請求項2】

パイロクロア型または層状ペロブスカイト型の結晶構造を有する誘電体膜であって、
 $(Sr_xLa_{1-x})_2(Ta_xTi_{1-x})_2O_7$ (式中の $x = 0.35$) の組成を有し、
 該誘電体膜の結晶構造の主体を成す $Sr_2Ta_2O_7$ に関して、(h00)、(0k0)、
 (001)、(h01) および (0k1) の面 (h、k および l は 0 を除く整数である)
) 以外に、(111) の配向面を有し、
 前記 (111) の配向面の結晶軸の傾きのばらつきが 6.42° である、誘電体膜。

【請求項3】

3 nm 以上 1 μm 以下の厚さを有する、請求項1または2に記載の誘電体膜。

【請求項4】

電極と、該電極の上に配置された請求項1～3のいずれかに記載の誘電体膜とを含むキャパシタ。

【請求項 5】

前記誘電体膜と接する前記電極の表面が、(111)または(001)の面である、請求項4に記載のキャパシタ。

【請求項 6】

パイロクロア型または層状ペロブスカイト型の結晶構造を有する誘電体膜の製造方法であって、

(a) 350～600 の温度に加熱された基板の表面に、 $(Sr_xLa_{1-x})_2(Ta_xTi_{1-x})_2O_7$ (式中の $x = 0.35$) の組成を有する前駆体膜を気相堆積により形成すること、および

(b) 前記前駆体膜が形成された前記基板を、酸素を含む雰囲気にて850～1050の温度で熱処理して、該前駆体膜から、パイロクロア型または層状ペロブスカイト型の結晶構造を有し、かつ前記組成を有する誘電体膜を得ることを含む、製造方法。

10

【請求項 7】

前記(a)にて、前記気相堆積が、 $Sr_2Ta_2O_7$ の組成を有する第1原料と、 $La_2Ti_2O_7$ の組成を有する第2原料とを使用して実施される、請求項6に記載の誘電体膜の製造方法。

【請求項 8】

前記気相堆積が、第1原料からの $Sr_2Ta_2O_7$ の成長レートより、第2原料からの $La_2Ti_2O_7$ の成長レートが大きい条件にて実施される、請求項7に記載の誘電体膜の製造方法。

20

【請求項 9】

前記気相堆積が、高周波スパッタリングによって、第1原料に印加される出力より、第2原料に印加される出力が大きい条件にて実施される、請求項8に記載の誘電体膜の製造方法。

【請求項 10】

前記(b)にて、前記熱処理が、酸素を含むガス雰囲気にて実施される、請求項6～9のいずれかに記載の誘電体膜の製造方法。

【請求項 11】

前記(a)にて、前記基板がその表面に予め導電性部材を有し、該基板の該導電性部材の上に前記前駆体膜が気相堆積により形成される、請求項6～10のいずれかに記載の誘電体膜の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、誘電体膜およびそれを用いたキャパシタ、ならびにかかる誘電体膜の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従前、フローティングゾーン法で成長させた一般式 $A_2B_2O_7$ で表される組成(例えば $Sr_2Ta_2O_7$ 、 $Sr_2Nb_2O_7$ 等)を有する単結晶(これは薄膜と区別して「バルク単結晶」とも呼ばれる)が、誘電性を示すことが報告されている(非特許文献1参照)。この報告に関連して、フローティングゾーン法で得た $Sr_2Ta_2O_7$ の結晶構造は、 $Sr_2Nb_2O_7$ の結晶構造と同じく、ペロブスカイト型スラブ構造であるという報告も存在する(非特許文献2参照)。

40

【0003】

更に、パイロクロア型の結晶構造を有し、かつ一般式 $A_2B_2O_7$ で表される組成(例えば $Sr_2Ta_2O_7$ 等)を有する誘電体膜が、2つの電極間に配置されたキャパシタ(薄膜コンデンサ)が知られている(特許文献1参照)。特許文献1には、パイロクロア型化合物である $Sr_2Ta_2O_7$ からなる誘電体膜をCVD法により基板温度400で形成した

50

ところ、600の比誘電率を示したことが記載されている。

【0004】

また、 $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ (式中、 $0 < x < 5$) で表される組成を有する層状ペロブスカイト材料であって、対応する金属酸化物粉末原料を用いた2段階固相反応によりペレット状(直径12または18mm、厚さ0.5mm)に作製した材料も知られている(非特許文献3参照)。この材料は、20~300の温度範囲において比誘電率が大きく変化することが報告されている(非特許文献3の図7参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開平10-178153号公報

【非特許文献】

【0006】

【文献】S. Nanamatsu, et al., "Crystallographic and Dielectric Properties of Ferroelectric $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{A}=\text{Sr}$, $\text{B}=\text{Ta}$, Nb) Crystals and Their Solid Solutions", Journal of the Physical Society of Japan, 1975, Vol. 38, pp. 817-824

N. Ishizawa, et al., "Compounds with Perovskite-Type Slabs. II. The Crystal Structure of $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ", Acta Crystallographica, 1976, Section B Vol. 32, pp.2564-2566

F. Marlec, et al., "Ferroelectricity and high tunability in novel strontium and tantalum based layered perovskite materials", Journal of the European Ceramic Society, 2018, Vol. 38, pp. 2526-2533

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

電子部品等に利用されるキャパシタは、広い温度範囲、例えば20程度の室温または常温から150程度の比較的高温、好ましくは300程度の高温までの範囲に亘って、安定した電気特性を示すことが求められ、なかでも、かかる温度範囲に亘って高い比誘電率を安定的に維持することが望ましい。しかしながら、上述した従来のキャパシタや材料では、かかる温度範囲に亘って高い比誘電率を安定的に維持できないことが、本発明者らの研究により判明した。

【0008】

本発明は、広い温度範囲(例えば20~150)に亘って、高い比誘電率を安定的に維持し得る誘電体膜およびそれを用いたキャパシタ、ならびにかかる誘電体膜の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、一般式 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ で表される組成を有する誘電体膜の配向面を制御するという独自の着想を得、更なる鋭意研究の結果、本発明を完成するに至った。

【0010】

本発明の1つの要旨によれば、パイロクロア型または層状ペロブスカイト型の結晶構造を有する誘電体膜であって、

一般式 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (式中、Aは、Mg、Ca、Sr、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群より選択される2つ以上の元素であって、このうち各1つの元素として互いに異なる A^1 および A^2 を含み、Bは、Ti、Zr、Hf、V、NbおよびTaからなる群より選択される1つ以上の元素であって、このうち1つの元素として B^1 を含む)で表される組成を有し、

該誘電体膜中に存在するAおよびBの元素から各1つを選択して化学量論的に得られる $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ の全ての組合せのうち、該誘電体膜の結晶構造の主体を成す $\text{A}^1_2\text{B}^1_2\text{O}_7$

10

20

30

40

50

に関して、(h 0 0)、(0 k 0)、(0 0 l)、(h 0 l)および(0 k l)の面(h、kおよびlは0を除く整数である)以外に、少なくとも1つの配向面を有する、誘電体膜が提供される。

【0 0 1 1】

本発明のもう1つの要旨によれば、電極と、該電極の上に配置された上記本発明の誘電体膜とを含むキャパシタが提供される。

【0 0 1 2】

本発明も更にもう1つの要旨によれば、パイロクロア型または層状ペロブスカイト型の結晶構造を有する誘電体膜の製造方法であって、

(a) 350~600 の温度に加熱された基板の表面に、一般式 $A_2B_2O_7$ (式中、Aは、Mg、Ca、Sr、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群より選択される2つ以上の元素であって、このうち各1つの元素として互いに異なる A^1 および A^2 を含み、Bは、Ti、Zr、Hf、V、NbおよびTaからなる群より選択される1つ以上の元素であって、このうち1つの元素として B^1 を含む)で表される組成を有する前駆体膜を気相堆積により形成すること、および

(b) 前記前駆体膜が形成された前記基板を、酸素を含む雰囲気にて850~1050 の温度で熱処理して、該前駆体膜から、パイロクロア型または層状ペロブスカイト型の結晶構造を有し、かつ前記組成を有する誘電体膜を得ることを含む、製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0 0 1 3】

本発明によれば、パイロクロア型または層状ペロブスカイト型の結晶構造を有する誘電体膜において、一般式 $A_2B_2O_7$ で表される組成を成すAサイトの元素が少なくとも2つ存在し、更に、該誘電体膜の結晶構造の主体を成す $A^1_2B^1_2O_7$ に関して、(h 0 0)、(0 k 0)、(0 0 l)、(h 0 l)および(0 k l)の面(h、kおよびlは0を除く整数である)以外に、少なくとも1つの配向面を有することによって、広い温度範囲(例えば20~150)に亘って、高い比誘電率を安定的に維持し得る誘電体膜が提供される。更に、本発明によれば、かかる誘電体膜を用いたキャパシタ、ならびにかかる誘電体膜の製造方法も提供される。

【図面の簡単な説明】

【0 0 1 4】

【図1】本発明の1つの実施形態におけるキャパシタの例示的な一態様を示す概略断面図である。

【図2】実施例1の誘電体膜の2次元X線回折像を示す。

【図3】(a)は、実施例1の誘電体膜の2次元X線回折像をX線回折パターン(1次元プロファイル)に変換する際の積分方向(方向)を模式的に示し、(b)は、それにより得られたX線回折パターン(1次元プロファイル)を示す。

【図4】実施例1の誘電体膜のX線回折パターン(1次元プロファイル)の測定データ、およびこれをガウス関数でフィッティングしたデータを示す。

【図5】(a)は、実施例1の誘電体膜の2次元X線回折像を配向面のスポットに関して1次元プロファイルに変換する際の積分方向(2方向)を模式的に示し、(b)は、実施例1の誘電体膜の配向面のスポットに関する1次元プロファイルの測定データ、およびこれをガウス関数でフィッティングしたデータを示す。

【図6】実施例1の誘電体膜の電気特性を評価したグラフである。

【図7】実施例2の誘電体膜の2次元X線回折像を示す。

【図8】実施例2の誘電体膜の電気特性を評価したグラフである。

【図9】比較例1の誘電体膜の2次元X線回折像を示す。

【図10】比較例2の誘電体膜の2次元X線回折像を示す。

【図11】比較例3の誘電体膜の2次元X線回折像を示す。

【図12】比較例1～3およびその改変例における誘電体膜の室温における電気特性を評価したグラフである。

【図13】(a)は、比較例4の誘電体膜の2次元X線回折像を示し、(b)は、比較例4(「900」にて示す)およびその改変例のX線回折パターン(1次元プロファイル)を示す。

【図14】比較例4の誘電体膜の電気特性を評価したグラフである。

【図15】(a)は、比較例5の誘電体膜の2次元X線回折像を示し、(b)は、比較例5(「900」にて示す)およびその改変例のX線回折パターン(1次元プロファイル)を示す。

【図16】比較例5の誘電体膜の電気特性を評価したグラフである。

【図17】(a)は、比較例6の誘電体膜の2次元X線回折像を示し、(b)は、比較例6(「900」にて示す)およびその改変例のX線回折パターン(1次元プロファイル)を示す。

【図18】(a)は、比較例7の誘電体膜の2次元X線回折像を示し、(b)は、比較例7(「900」にて示す)およびその改変例のX線回折パターン(1次元プロファイル)を示す。

【図19】比較例8の誘電体膜のX線回折パターン(1次元プロファイル)を示す。

【図20】比較例9の誘電体膜のX線回折パターン(1次元プロファイル)を示す。

【発明を実施するための形態】

【0015】

(実施形態1：誘電体膜およびその製造方法)

本発明の1つの実施形態によれば、誘電体膜およびその製造方法が提供される。

【0016】

本実施形態の誘電体膜は、

パイロクロア型または層状ペロブスカイト型の結晶構造を有し、

一般式 $A_2B_2O_7$ (式中、Aは、Mg、Ca、Sr、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群より選択される2つ以上の元素であって、このうち各1つの元素として互いに異なる A^1 および A^2 を含み、Bは、Ti、Zr、Hf、V、NbおよびTaからなる群より選択される1つ以上の元素であって、このうち1つの元素として B^1 を含む)で表される組成を有し、

該誘電体膜中に存在するAおよびBの元素から各1つを選択して化学量論的に得られる $A_2B_2O_7$ の全ての組合せのうち、該誘電体膜の結晶構造の主体を成す $A^1_2B^1_2O_7$ に関して、(h00)、(0k0)、(00l)、(h0l)および(0kl)の面(h、kおよびlは0を除く整数である)以外に、少なくとも1つの配向面を有する。

【0017】

一般式 $A_2B_2O_7$ で表される組成を有する酸化物の結晶構造は、通常、パイロクロア型または層状ペロブスカイト型(ペロブスカイト型スラブとも称される)であり得る(これらの多形を採り得る場合も含む)。しかしながら、上記酸化物がどのような結晶構造となるかは、その具体的な組成および製造方法等によって異なり得、更に、上記酸化物が曝される温度および圧力等の条件によっても変化(例えば相変化および/または多形間で転移)し得る。よって、本発明において「パイロクロア型または層状ペロブスカイト型の結晶構造」とは、これらのいずれか一方または双方であってよい結晶構造を意味するものであり、いずれか一方のみに限定して解釈されない。

【0018】

本実施形態の誘電体膜は、一般式 $A_2B_2O_7$ で表される組成を有する。AおよびBは、パイロクロア型または層状ペロブスカイト型の結晶構造においてそれぞれAサイトおよびBサイトを占める元素を意味する(または総称する)記号である。

【0019】

Aは、Mg、Ca、Sr、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、

10

20

30

40

50

Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群より選択される2つ以上の元素を含む。好ましくは、Aは、Sr、Ba、LaおよびNdからなる群より選択される2つ以上の元素を含む。Aに該当する具体的な元素は2つ以上存在し、これらをA¹およびA²(これらは互いに異なる)として表記する。

【0020】

Bは、Ti、Zr、Hf、V、NbおよびTaからなる群より選択される1つ以上の元素を含む。好ましくは、Bは、Ti、NbおよびTaからなる群より選択される1つ以上の元素を含む。Bに該当する具体的な元素は1つ以上存在し、これをB¹として表記する(なお、後述するB²もBに該当する具体的な元素であるが、B²はB¹と同じであっても異なってもよい)。

10

【0021】

A₂B₂O₇は、化学量論的には、例えば、Aが3価の価数を探る元素であり、Bが4価の価数を探る元素である場合(すなわちA(III)₂B(IV)₂O₇型)、Aが2価の価数を探る元素であり、Bが5価の価数を探る元素である場合(すなわちA(II)₂B(V)₂O₇型)、ならびにこれらが混在している場合等であり得る。

【0022】

誘電体膜中に存在するAおよびBの元素から各1つを選択して化学量論的に得られる(または想定され得る)A₂B₂O₇の全ての組合せのうち、誘電体膜の結晶構造の主体を成すA¹₂B¹₂O₇を同定し、これによりA¹およびB¹の各元素が具体的に決定される。すなわち、本実施形態の誘電体膜において、A¹₂B¹₂O₇が結晶構造の主体を成し、これにA²および存在し得る他の元素が固溶しているものと理解され得る。

20

【0023】

本発明において、A¹₂B¹₂O₇が誘電体膜の「結晶構造の主体を成す」とは、A¹₂B¹₂O₇が誘電体膜の結晶構造を主として担っていることを意味する。A₂B₂O₇の全ての組合せのうち、どれが「結晶構造の主体を成す」A¹₂B¹₂O₇であるかは、誘電体膜から得られるX線回折パターンに基づいて、誘電体膜の結晶構造に最も近い結晶構造を示すものとして決定される。

【0024】

例えば、A₂B₂O₇が(Sr_xLa_{1-x})₂(Ta_xTi_{1-x})₂O₇(式中、0 < x < 1)である誘電体膜の場合、Aに該当するSrおよびLaと、Bに該当するTaおよびTiとから各1つを選択して化学量論的に得られる全ての組合せは、Sr₂Ta₂O₇およびLa₂Ti₂O₇である(これら元素(価数)は、Sr(II)、La(III)、Ta(V)、Ti(IV)であることに留意されたい)。これらSr₂Ta₂O₇およびLa₂Ti₂O₇のうちいずれが「結晶構造の主体を成す」かは、誘電体膜から得られるX線回折パターンと、Sr₂Ta₂O₇およびLa₂Ti₂O₇の各々について既知の粉末X線回折データとを比較して、誘電体膜のX線回折パターンに最も近い粉末X線回折データに対応するもの(例えばSr₂Ta₂O₇)を、結晶構造の主体を成すA¹₂B¹₂O₇(例えばA¹がSrであり、B¹がTaである)として同定する。

30

【0025】

既知の粉末X線回折データは、例えばICDD(International Centre for Diffraction Data)等が提供しているデータベースから取得して利用することができる。誘電体膜のX線回折パターンには、2次元検出器を用いて得られる2次元X線回折像を1次元プロファイルに変換したもの(検出角度 = 38°の領域について 方向に円弧積分して変換することが好ましい)を利用してよく、同定に際しては、誘電体膜以外の物質(例えば誘電体膜の下地を成す物質、具体的には基板や存在する場合には電極用導電性部材)に起因するピークを無視する必要がある。更に、後述する配向面を考慮することが好ましい。これらの説明は、以下の説明においても特に断りのない限り同様に当て嵌まる。

40

【0026】

本発明において、誘電体膜の「配向面」とは、誘電体膜の表面に平行な面であって、配向性すなわち結晶性の高い面を意味し、より詳細には、2次元X線回折像においてスポッ

50

ト状に観察される面であり、その面指数（ミラー指数）は、結晶構造の主体を成す $A^1_2 B^1_2 O_7$ に関して決定される。本実施形態の誘電体膜は、かかる配向面を1つまたは2つ以上有しているが、誘電体膜の結晶構造の主体を成す $A^1_2 B^1_2 O_7$ に関して、 $(h00)$ 、 $(0k0)$ 、 $(00l)$ 、 $(h0l)$ および $(0kl)$ の面（ h 、 k および l は0を除く整数である）以外に、少なくとも1つの配向面を有する。

【0027】

例えば、結晶構造の主体を成す $A^1_2 B^1_2 O_7$ が $Sr_2 Ta_2 O_7$ である場合、誘電体膜の2次元X線回折像において観察される1つまたは2つ以上であってよいスポットの回折角度（ 2θ ）を測定し、上記スポットの回折角度（ 2θ ）が、 $A^1_2 B^1_2 O_7$ である $Sr_2 Ta_2 O_7$ について既知の粉末X線回折データにおいてどの面に一致するかを調べることにより、上記スポットとして観察される1つまたは2つ以上の配向面の面指数が決定され。このようにして決定される少なくとも1つの配向面の面指数が、 $A^1_2 B^1_2 O_7$ である $Sr_2 Ta_2 O_7$ の $(h00)$ 、 $(0k0)$ 、 $(00l)$ 、 $(h0l)$ および $(0kl)$ の面（ h 、 k および l は0を除く整数である）以外であればよい。上記スポットの回折角度（ 2θ ）は、2次元X線回折像を変換して得られる1次元プロファイル（検出角度 = 38° の領域について 方向に円弧積分して変換することが好ましい）を用いて、上記スポットに対応するピークに基づいて測定してよい。

10

【0028】

本実施形態の誘電体膜は、その結晶構造の主体を成す $A^1_2 B^1_2 O_7$ に関して、 $(h00)$ 、 $(0k0)$ 、 $(00l)$ 、 $(h0l)$ および $(0kl)$ の面（ h 、 k および l は0を除く整数である）以外に、少なくとも1つの配向面を有する。これは、誘電体膜の表面に対して、誘電体膜を成す結晶の b 軸方向が直交せずに傾いていることを意味する。

20

【0029】

本実施形態の誘電体膜は、上記のような配向面を有することによって、広い温度範囲（例えば $20 \sim 150$ 、好ましくは $20 \sim 300$ ）に亘って、高い比誘電率を安定的に、すなわち小さい変化率で維持することが可能となる。本発明はいかなる理論によっても拘束されないが、その理由は次のように考えられ得る。パイロクロア型または層状ペロブスカイト型の結晶構造を有する誘電体膜は、 $20 \sim 150$ の温度範囲、より広範には $20 \sim 300$ の温度範囲において、 a 軸方向、 b 軸方向および c 軸方向の各比誘電率の大きさおよび温度依存性が異なる。より詳細には、誘電体膜の組成にもよるが、かかる温度範囲においては、 a 軸方向および c 軸方向の比誘電率は、 b 軸方向の誘電率に対して高く、安定した微増傾向を示すものの、 a 軸方向および c 軸方向のキュリー温度（非誘電率が急激に上昇してピークを示す温度）は、かかる温度範囲に対して相当離れた高い温度領域にあり、他方、 b 軸方向のキュリー温度は、かかる温度範囲に対してほど近い低い温度領域にある。このことから、誘電体膜の表面に対して結晶の b 軸方向を傾けることによって、 b 軸方向の寄与による比誘電率の上昇を利用しつつ、 a 軸方向および c 軸方向の有する比誘電率の安定性を組み合わせることができると考えられる。かかる組合せの効果は、 A サイトの元素を2つ以上とした場合に顕著に生じ得ると考えられる。そこで、 A サイトの元素を2つ以上とし、結晶構造の主体を成す $A^1_2 B^1_2 O_7$ に A^2 および存在し得る他の元素を固溶させ、かつ、誘電体膜の表面に対して結晶の b 軸方向を傾けることによって、 $20 \sim 150$ 、好ましくは $20 \sim 300$ の温度範囲においてより高くかつ安定した比誘電率を得ることが可能となると考えられる。

30

40

【0030】

本実施形態の誘電体膜の上記少なくとも1つの配向面は、結晶構造の主体を成す $A^1_2 B^1_2 O_7$ に関して、上述したように $(h00)$ 、 $(0k0)$ 、 $(00l)$ 、 $(h0l)$ および $(0kl)$ の面以外であればよい。かかる少なくとも1つの配向面は、例えば (111) 、 (131) 、 (151) 、 (1151) 、 (192) 、 (153) 、 (157) 、 (110) 、 (150) 、 (212) 、 (172) および (1130) などのいずれか1つまたは2つ以上であってよいが、これに限定されない。なお、本明細書において、 h 、 k および l が、いずれも1桁の整数である場合は (hkl) の表記に従って示すが、これら

50

の少なくとも1つが2桁以上の整数である場合は、整数間にスペースを設けて示す。

【0031】

更に、本実施形態の誘電体膜の上記少なくとも1つの配向面は、結晶構造の主体を成す $A^1_2B^1_2O_7$ に関して、上述した面以外で、かつ、 (hkl) の面 (h 、 k および l は0を除く整数である) 以外の面であることが好ましい。これにより、誘電体膜の表面に対して結晶の b 軸方向をより適切に傾けることができる。かかる少なくとも1つの配向面は、例えば (111) 、 (131) 、 (151) 、 (1151) 、 (192) 、 (153) 、 (157) 、 (212) および (172) などのいずれか1つまたは2つ以上であってよいが、これに限定されない。

【0032】

上記少なくとも1つの配向面の配向度は、0.5以上1以下であることが好ましく、0.8以上1以下であることがより好ましい。これにより、誘電体膜をこの配向面に高い割合で配向させることができる。

【0033】

本発明において、所定の配向面の「配向度」は、ロットゲーリング (Lotgering) ファクター $f(-)$ によって規定される。ロットゲーリングファクター f は、所定の配向面 (便宜的に (xyz) と記す) から回折される X 線の強度を用いて、以下の式 (1) により計算される。

$$f = (p - p_0) / (1 - p_0) \quad \dots (1)$$

式 (1) 中、 p_0 は、結晶構造の主体を成すものとして同定した $A^1_2B^1_2O_7$ について既知の粉末 X 線回折データに基づく値であり、 p は誘電体膜の X 線回折パターンに基づく値であり、それぞれ以下の式 (2) および (3) により求められる。

$$p_0 = I_0(xyz) / I_0(hkl) \quad \dots (2)$$

$$p = I(xyz) / I(hkl) \quad \dots (3)$$

式 (2) および (3) において、 h 、 k 、 l は0を含む整数である。

式 (2) 中、 $I_0(hkl)$ は、 $A^1_2B^1_2O_7$ について既知の粉末 X 線回折データから得られる全ての面のピークの回折強度 (通常、最も大きい強度を100とした相対強度) の和を意味し、 $I_0(xyz)$ は $A^1_2B^1_2O_7$ について既知の粉末 X 線回折データから得られる所定の配向面 (xyz) のピークの回折強度 (同上) の値を意味する。

式 (3) 中、 $I(hkl)$ は、誘電体膜の X 線回折パターンから得られる全ての面のピークの回折強度の和を意味し、 $I(xyz)$ は誘電体膜の X 線回折パターンから得られる所定の配向面 (xyz) のピークの回折強度の値を意味する。式 (3) にて使用する誘電体膜の X 線回折パターンは、2次元検出器を用いて得られる2次元 X 線回折像を1次元プロファイルに変換し (検出角度 = 38° の領域について 方向に円弧積分して変換することが好ましい)、得られた1次元プロファイルの各ピーク (但し、誘電体膜以外の物質に起因するピークは除外する) をガウス関数でフィッティングしたものを利用し、全ての面のピークの回折強度の和として、フィッティング後の全てのピークの回折強度面積の和を適用し、所定の配向面 (xyz) のピークの回折強度の値として、フィッティング後の所定の配向面 (xyz) のピークの回折強度面積の値を適用する。

【0034】

また、上記少なくとも1つの配向面は、結晶軸の傾きのばらつきが 10° 以下であることが好ましく、 1° 以下であることがより好ましい。これにより、誘電体膜をこの配向面において高い結晶性で配向させることができる。

【0035】

本発明において、所定の配向面の「結晶軸の傾きのばらつき」は、誘電体膜の X 線回折パターンから得られる当該配向面 (便宜的に (xyz) と記す) のピークの半値幅 ($^\circ$) によって規定される。ここで使用する誘電体膜の X 線回折パターンは、2次元検出器を用いて得られる2次元 X 線回折像のうち、所定の配向面 (xyz) に対応する部分を1次元プロファイルに変換し (所定の配向面 (xyz) のスポットを含む円弧領域を2 方向に積分して変換することが好ましい)、得られた1次元プロファイルの所定の配向面 $(x$

10

20

30

40

50

z)のピークをガウス関数でフィッティングしたものを利用し、フィッティング後の所定の配向面(x y z)のピークの半値幅(°)を測定する。

【0036】

本実施形態の誘電体膜において、Aの総量に対するA¹の含有割合は、50原子%未満であり得る。A¹は、結晶構造の主体を成す元素であるにもかかわらず、その含有割合の上限は50原子%未満であり得、好ましくは40原子%以下、より好ましくは30原子%以下、更に好ましくは20原子%以下であることが、本発明者らの研究により判明した。A¹の含有割合の下限は、結晶構造の主体を成すために、5原子%以上であり得、好ましくは10原子%以上である。

【0037】

本実施形態の誘電体膜において、Aの総量に対するA²の含有割合は、50原子%以上であり得る。A²は、結晶構造の主体を成さず、A¹₂B¹₂O₇に固溶している元素であるにもかかわらず、その含有割合の下限は50原子%以上であり得、好ましくは60原子%以上、より好ましくは70原子%以上、更に好ましくは80原子%以上であることが、本発明者らの研究により判明した。A²の含有割合の上限は、A¹₂B¹₂O₇に固溶し得るように、95原子%以下であり得、好ましくは90原子%以下である。

【0038】

誘電体膜中の各元素の含有割合は、蛍光X線分析および/または光電子分光測定にて測定可能である。

【0039】

本発明者らの研究によれば、誘電体膜の配向面を制御するためには、A₂B₂O₇のAサイトの元素が2つ以上存在することが重要であることが判明した。これに対して、Bサイトの元素の数は、誘電体膜の配向面の制御に対する影響がより小さいか、実質的に影響しない。

【0040】

Aサイトの2つの元素であるA¹およびA²は、互いに異なる価数を有することが好ましい。価数の異なる2つの元素を存在させることにより、誘電体膜の配向面の制御を顕著に行い得ると考えられる。

【0041】

例えば、A¹は2価の元素、代表的にはSrであり得、A²は3価の元素、代表的にはLaであってよいが、かかる組合せに限定されない。

【0042】

本実施形態の誘電体膜は、広い温度範囲(例えば20~150、好ましくは20~300)に亘って、高い比誘電率を安定的に、すなわち小さい変化率で維持することができる。本実施形態の誘電体膜の比誘電率は、20~150、好ましくは20~300に亘って、同組成のバルク単結晶の比誘電率(より詳細には、同組成のバルク単結晶の結晶軸であるa、b、c軸方向の比誘電率)より高く、例えば70以上であり、より好ましくは80以上、特に好ましくは100以上であり得、上限は特に限定されないが、例えば400以下であり得る。本実施形態の誘電体膜の比誘電率の変化率は、20~150、好ましくは20~300に亘って、20における比誘電率を基準として、例えば10%以下であり得、好ましくは5%以下であり得る。

【0043】

本実施形態の誘電体膜は、任意の適切な厚さであってよいが、薄膜とすることができる。本実施形態の誘電体膜の厚さは、例えば3nm以上1μm以下であり得る。下限は、絶縁性を確保する(例えばピンホールの発生を効果的に防止する)観点から好ましくは10nm以上であり、より好ましくは50nm以上であり得る。上限は、10μm以下であってもよいが、実際的には1μm以下であり得、好ましくは500nm以下である。

【0044】

本実施形態の誘電体膜は、任意の適切な方法によって製造してよいが、例えば以下の方法により製造可能である。

10

20

30

40

50

【0045】

本実施形態の誘電体膜の製造方法は、パイロクロア型または層状ペロブスカイト型の結晶構造を有する誘電体膜の製造方法であって、

(a) 350～600 の温度に加熱された基板の表面に、一般式 $A_2B_2O_7$ (式中、Aは、Mg、Ca、Sr、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群より選択される2つ以上の元素であって、このうち各1つの元素として互いに異なる A^1 および A^2 を含み、Bは、Ti、Zr、Hf、V、NbおよびTaからなる群より選択される1つ以上の元素であって、このうち1つの元素として B^1 を含む) で表される組成を有する前駆体膜を気相堆積により形成すること、および

(b) 上記前駆体膜が形成された上記基板を、酸素を含む雰囲気にて850～1050の温度で熱処理して、該前駆体膜から、パイロクロア型または層状ペロブスカイト型の結晶構造を有し、かつ上記組成を有する誘電体膜を得ることを含む。

【0046】

本発明者らの研究によれば、誘電体膜に結晶構造をもたらす、その配向面を制御するためには、上記工程(a)において基板加熱する温度(以下、単に「基板温度」とも言う)、および上記工程(b)において前駆体が形成された基板を熱処理する温度(以下、単に「PDA温度」(PDA: Post Deposition Annealing)とも言う)が重要であることが判明した(誘電体膜の結晶化は工程(a)だけでなく工程(b)においても進行していると考えられる)。本実施形態の誘電体膜の製造方法によれば、上記工程(a)にて350～600の温度、好ましくは400～500で基板を加熱し、上記工程(b)にて前駆体が形成された基板を850～1050、好ましくは850～950で熱処理することにより、上述したような配向面を有する本実施形態の誘電体膜を得ることができる。

【0047】

本実施形態の誘電体膜の製造方法の工程(a)において、基板の材料および構造は特に限定されず、誘電体膜の用途等に応じて適宜選択され得る。例えば、基板は単一の材料からなっていてよい。また例えば、基板は、その表面に予め導電性部材(電極として使用され得るが、これに限定されない)を有し、基板の導電性部材の上に前駆体膜が気相堆積により形成されてもよい。誘電体膜と接する基板および/または導電性部材等が、結晶性材料から成る場合、その表面は、(111)または(001)の面であることが好ましい。これにより、誘電体膜の比誘電率を高くかつ安定的に維持することができる。

【0048】

上記工程(a)において、気相堆積は、より詳細にはスパッタリング(例えば高周波(RF)スパッタリング、パルスDCスパッタリング)、電子線蒸着、イオンプレーティングなどを含む物理蒸着、および/または有機金属気相成長法(いわゆるMOCVDであり、例えば原子層堆積法(ALD)も含む)などを適用して実施され得るが、これに限定されない。

【0049】

上記工程(a)において、 $A_2B_2O_7$ は、 $A^1_2B^1_2O_7$ および $A^2_2B^2_2O_7$ (式中、 A^1 、 A^2 および B^1 は上記の通りであり、 B^2 は、Ti、Zr、Hf、V、NbおよびTaのうち1つの元素であって、 B^1 と同じまたは異なる元素であり、好ましくは B^1 と異なる元素である)を含み、 $A^1_2B^1_2O_7$ が、 $A^2_2B^2_2O_7$ より低い結晶化温度を有することが好ましい。 $A^2_2B^2_2O_7$ の結晶化温度より $A^1_2B^1_2O_7$ の結晶化温度が低いことによって、得られる誘電体膜において、 $A^1_2B^1_2O_7$ が結晶構造の主体を成すことができる。

【0050】

本発明において、一般式 $A_2B_2O_7$ で表され、かつ所定の組成を有する酸化物の「結晶化温度」とは、ある温度Tに加熱された結晶性材料から成る導電性基板の(111)表面に、当該所定の組成を有する前駆体膜を気相堆積により形成し、そして、これにより前駆

10

20

30

40

50

体膜が形成された基板を、大気圧下、酸素ガスを0.5 L/分の流量で流しながら、900の温度で5分間熱処理して、上記前駆体膜から誘電体膜を得、この誘電体膜を2次元X線回折分析に付した場合には、これにより得られる2次元X線回折像に少なくとも1つのスポットまたはリングが観察される、最も低い温度Tを言うものとする。2次元X線回折像にスポットが観察されるのは、単結晶または配向性の高い結晶構造の存在を示しており、2次元X線回折像にリングが観察されるのは、多結晶状態となっていることを示している。

【0051】

本発明者らの研究において、一般式 $A_2B_2O_7$ で表され、かつAサイトおよびBサイトの元素が各1つである代表的な酸化物の各結晶化温度を上記に従って調べた結果を表1に示す。

10

【0052】

【表1】

組成	結晶化温度 (°C)
$La_2Zr_2O_7$	350
$Sr_2Nb_2O_7$	550
$Sr_2Ta_2O_7$	900
$La_2Ti_2O_7$	600

20

【0053】

なお、表1に示す $La_2Zr_2O_7$ および $Sr_2Nb_2O_7$ の各誘電体膜は、気相堆積により前駆体膜を形成した時点で結晶化していたため、900での熱処理に付すことを省略して、結晶化温度を調べた。

【0054】

上記工程(a)において、1つまたは2つ以上の原料(または蒸着源、ターゲット等と称され得る、以下も同様)を用いて上記前駆体膜を形成してよい。2つ以上の原料を用いる場合、各原料の材料組成は同じであっても、互いに異なっていてもよい。

【0055】

例えば、上記工程(a)における気相堆積を、 $A^1_2B^1_2O_7$ の組成を有する第1原料と、 $A^2_2B^2_2O_7$ の組成を有する第2原料とを使用して実施してよい。この場合、第1原料および第2原料に対して異なる気相堆積条件を適用することができる。これにより、例えば、誘電体膜における A^1 および A^2 の存在比、Aの総量に対する A^1 の含有割合、およびAの総量に対する A^2 の含有割合を制御することができる。なお、この場合において、 $A_2B_2O_7$ の組成を有する追加の原料が存在していても、いなくてもよい。

30

【0056】

好ましくは、上記気相堆積を、第1原料からの $A^1_2B^1_2O_7$ の成長レートより、第2原料からの $A^2_2B^2_2O_7$ の成長レートが大きい条件にて実施することができる。これにより、例えば、誘電体膜における A^1/A^2 の存在比を小さく、Aの総量に対する A^1 の含有割合を小さく、およびAの総量に対する A^2 の含有割合を大きく制御することができる。

40

【0057】

より詳細には、上記気相堆積を高周波スパッタリングによって実施する場合、第1原料に印加される出力より、第2原料に印加される出力が大きい条件を適用することによって、第1原料からの $A^1_2B^1_2O_7$ の成長レートより、第2原料からの $A^2_2B^2_2O_7$ の成長レートを大きくすることができる。

【0058】

$A^1_2B^1_2O_7$ の第1原料および $A^2_2B^2_2O_7$ の第2原料に印加される出力(パワー)比は、原料組成によって適宜選択され得る。

【0059】

50

上記工程（a）において原料の組成が互いに異なる2つ以上の原料を使用する場合、これら原料から基板の表面への原料の気相堆積は任意の適切な態様で実施され得る。例えば、これら原料から基板の表面に原料を同時に気相堆積させて、同時混合膜の形態で上記前駆体膜を形成してよい。また例えば、これら原料から基板の表面に原料を非同時（各原料からの気相堆積期間は、部分的にオーバーラップしていても、していなくてもよく、規則的または不規則的に繰り返してもよい）に気相堆積させて（例えば積層させて）、これら原料を相互に融合させた、融合膜の形態で上記前駆体を形成してもよい。融合は、基板から伝達される熱エネルギーや気相堆積時に原料に加えられる運動エネルギー等により結晶成長や元素拡散がもたらされるため、更なる外部エネルギーを加えなくても自発的に起こり得る。

10

【0060】

本実施形態の誘電体膜の製造方法の工程（b）において、前駆体膜が熱処理されることにより、膜中で結晶化が更に進行するものと考えられる（工程（b）での結晶化は「追結晶化」と解される）。

【0061】

上記工程（b）において、熱処理は、酸素を含むガス雰囲気にて実施されることが好ましい。酸素を含むガスは、特に限定されず、簡便には大気圧下にて、空気を使用してよく、あるいは、実質的に酸素から成る酸素ガス（例えば酸素濃度99%以上）を使用してよい。酸素を含むガスは、熱処理中にフローさせなくてもよいが、フローさせることがより好ましく、後者の場合、0.1～1L/分の流量とされ得る。熱処理時間は、適宜選択され得るが、例えば2分以上60分以下であり得る。

20

【0062】

以上、本実施形態の誘電体膜の製造方法について詳述したが、本実施形態の誘電体膜はかかる製造方法によって得られるもののみ限定されず、他の任意の適切な製造方法によって得られたものであってよい。例えば、前駆体膜の成膜方法は、気相堆積法に代えて、例えばゾル-ゲル法などを利用してよい。

【0063】

（実施形態2：キャパシタおよびその製造方法）

本発明のもう1つの実施形態によれば、キャパシタおよびその製造方法が提供される。

【0064】

本実施形態のキャパシタは、電極と、該電極の上に配置された実施形態1にて詳述した誘電体膜とを含んで構成される。かかるキャパシタは、いわゆる薄膜キャパシタであり得る。

30

【0065】

本実施形態のキャパシタは、電極と、電極の上に配置された誘電体膜とを含んで構成される限り、任意の適切な構成であり得、特に限定されない。例えば、図1に示すように、2つの電極3、7の間に誘電体膜5を挟んでキャパシタ10を構成してよい（図1に示す態様（平行平板型）では、電極3、7は、図示しない奥行き方向の適切な箇所にて引き出し線と個々に接続され得る）。また例えば、互いに離間して存在する2つの電極上に跨がって誘電体膜を設けてキャパシタを構成してよい。

40

【0066】

本実施形態のキャパシタの製造方法は、任意の適切な方法によって製造してよいが、代表的には、実施形態1にて詳述した誘電体膜の製造方法を含んで実施され得る。例えば、図1に示す態様では、基板1の表面に下部電極3、誘電体膜5、および上部電極7を順次積層形成してキャパシタ10を製造してよい。また例えば、基板の表面に2つの電極を互いに離間して形成し、これらの上に跨がるように誘電体膜を形成してキャパシタを製造してよい。誘電体膜の形成方法は実施形態1にて詳述した製造方法に対応し、電極の形成方法は、既知の任意の適切な方法を適用し得る。

【0067】

電極を構成する導電性材料は、例えばPt、Ti、W、Al、Ni、Ag、Au、Pd

50

、Ir、Rh、TiC、TaC、TiN、Ag₂O、Ru、Ru₂O、SrRuO₃、Nb添加SrTiO₃などであってよく、例えば1層または2層以上の積層体であってよい。基板を構成する材料は、特に限定されないが、例えばSi、SrTiO₃などの酸化物単結晶などであってよい。基板と電極との間に、任意の適切な材料層、例えばSiO₂層が存在していてもよい。

【0068】

本実施形態のキャパシタは、実施形態1にて詳述した誘電体膜と同様の効果を奏する。

【0069】

本実施形態のキャパシタにおいて、誘電体膜と接する電極の表面は、例えば(111)または(001)の面であることが好ましい。より詳細には、電極が結晶性材料から成る場合、当該結晶性材料の結晶構造に応じて、その表面が示す好ましい配向が異なり得る。例えば、かかる結晶性材料が、立方晶系材料(例えばPt、W、Al、Ni、Ag、Au、Pd、Ir、Rh、TiC、TaC、TiNおよびAg₂O等からなる群より選択される少なくとも1種)である場合、正方晶系材料(例えばRu₂O等)である場合、またはペロブスカイト型酸化物(立方晶系)(例えばSrRuO₃、Nb添加SrTiO₃等)である場合、表面が(111)配向であることが好ましく、六方晶系材料(例えばTi、Ru)である場合、表面が(001)配向であることが好ましい。これにより、誘電体膜の比誘電率を高くかつ安定的に維持することができる。

【実施例】

【0070】

(実施例1)

本実施例は、(Sr_xLa_{1-x})₂(Ta_xTi_{1-x})₂O₇で表される組成を有する誘電体膜およびかかる誘電体膜を備えるキャパシタに関する。

【0071】

・製造手順

下部電極の形成

厚さ約300nmのSiO₂膜を表面に備えるSi(100)基板を準備し、その表面上に、DCスパッタリングにより、厚さ約10nmのTi層と厚さ約100nmのPt層を順次積層して、これら層から成る下部電極を形成した。DCスパッタリングに際し、基板の温度は室温(20程度)とした。Ti層は、SiO₂膜とPt層との間の密着性を向上させるために比較的薄い層として設けた。Pt層が、下部電極の本体部分であり、これにより(111)面の電極表面が形成された。

【0072】

工程(a)：前駆体膜の形成

上記のようにして下部電極を形成した基板を400に加熱し(即ち、基板温度400)、その上に、RFスパッタリングにより、(Sr_xLa_{1-x})₂(Ta_xTi_{1-x})₂O₇で表される組成を有する前駆体膜を形成した(なお、下部電極の一部(端部)は、その上に前駆体を形成せずに、露出したまま残した)。RFスパッタリングは、蒸着源としてSr₂Ta₂O₇原料のターゲットとLa₂Ti₂O₇原料のターゲットとを用い、Sr₂Ta₂O₇原料：La₂Ti₂O₇原料のRFパワー比を20W：60Wとして、同時に蒸着させた。基板の周囲雰囲気酸素濃度は5%であった。

【0073】

工程(b)：熱処理による誘電体膜の形成

上記のようにして前駆体膜を形成した基板を、酸素ガスを0.5L/分でフローさせた中で、900にて5分間の熱処理に付して(即ち、PDA温度900)、上記前駆体膜から、(Sr_xLa_{1-x})₂(Ta_xTi_{1-x})₂O₇で表される組成を有する誘電体膜を形成した。得られた誘電体膜の厚さは約200nmであった。

【0074】

上部電極の形成

上記のようにして形成した誘電体膜の上に、DCスパッタリングにより、厚さ約150

10

20

30

40

50

nmのPt層を上部電極として直径約110nmの略円形で形成した。DCスパッタリングに際し、基板の温度は室温(20程度)とした。これにより、誘電体膜が下部電極および上部電極の間に配置されたキャパシタを得た。

【0075】

・分析および評価

組成

誘電体膜中の各元素の含有割合を光電子分光測定により調べた。その結果、誘電体膜は、 $(Sr_xLa_{1-x})_2(Ta_xTi_{1-x})_2O_7$ の組成を有し、式中、 $x = 0.35$ であることが判明した。

【0076】

結晶構造の主体および配向面

2次元検出器を用いて、この誘電体膜の2次元X線回折像を得た(特性X線:CuK α = 1.5418、以下も同様)。結果を図2に示す(なお、図2は 2θ が50°程度以下の低角度である場合を例示的に示すが、図示しない 2θ が50°~80°程度の高角度である場合も得た。以下も同様)。更に、この2次元X線回折像を、検出角度 $\omega = 38^\circ$ の領域について ω 方向に、図3(a)に模式的に示す点線領域にて円弧積分し、1次元プロファイルに変換して、誘電体膜のX線回折パターンを得た。結果を図3(b)に示す。図3(b)中、記号「*」は、誘電体膜以外の物質(Pt、Ti、SiO₂およびSi)に起因するピークを示し、誘電体膜を構成するものでないため無視した(後述する図13(b)、15(b)、17(b)、19(b)、21、22においても同様であり、 $2\theta = 40^\circ$ 付近のピークはPtによるものである)。これら結果から、本実施例の誘電体膜は、既知のSr₂Ta₂O₇およびLa₂Ti₂O₇の各粉末X線回折データ(ICDD)と比較して(以下の実施例および比較例において使用する既知のデータは、蒸着源に使用する原料に応じて適宜選択される)、Sr₂Ta₂O₇が結晶構造の主体を成すことが特定された。更に、図2に示す2次元X線回折像において $2\theta = 28^\circ$ 付近にスポットが観察されたことから、本実施例の誘電体膜は、(111)の配向面を有するものであることが判明した(図2中、 $2\theta = 40^\circ$ 付近のスポットはPtによるものである)。

【0077】

配向面の配向度

上記で得られた誘電体膜のX線回折パターン(1次元プロファイル)から各ピーク(但し、誘電体膜以外の物質に起因するピークは除外する)をガウス関数でフィッティングした。結果を図4に示す(図中、1次元プロファイルの測定データを実線で示し、これをガウス関数でフィッティングしたデータを点線で示す)。このフィッティングから、全てのピークの回折強度面積の和に対する、配向面(111)のピークの回折強度面積の比を求めてpを算出した。また、既知のSr₂Ta₂O₇の各粉末X線回折データ(ICDD)から(以下の実施例および比較例において使用する既知のデータは、結晶構造の主体を成す組成に応じて適宜選択される)、全ての面のピークの回折強度(通常、最も大きい強度を100とした相対強度)の和に対する、面(111)のピークの回折強度(同上)の比を求めてp₀を算出した。これらpおよびp₀から、誘電体膜の配向面(111)の配向度としてロットゲーリングファクターfを算出した。これらの算出結果は、以下の通りであった。

$$p = 0.519$$

$$p_0 = 0.028$$

$$f = 0.506$$

【0078】

配向面の結晶軸の傾きのばらつき

次に、2次元X線回折像の配向面(111)のスポットを含む円弧領域を 2θ 方向に、図5(a)に模式的に示す点線領域にて積分して1次元プロファイルを得、配向面(111)のピークをガウス関数でフィッティングした。結果を図5(b)に示す(図中、1次元プロファイルの測定データを実線で示し、これをガウス関数でフィッティングしたデ

10

20

30

40

50

ータ（バックグラウンドを含む）を点線で示す）。このフィッティングから、配向面（111）のピークの半値幅（°）を測定したところ、6.42°であった。

【0079】

電気特性評価

本実施例の誘電体膜の電気特性を評価した。より詳細には、上述のようにして製造したキャパシタの上部電極と下部電極との間に直流電圧3Vを印加して、測定周波数1MHzにて、比誘電率（-）、誘電損失（-）および電流密度（A/cm²）を測定した。結果を図6に示す。図6から理解されるように、本実施例の誘電体膜は、20~300に亘って、100を超える高い比誘電率を示し、その変化率は、20における比誘電率を基準として、5%以下であった。また、本実施例の誘電体膜は、20~300に亘って、2桁の電流密度の上昇率を示したが、0.1より小さい誘電損失を示し、誘電体として機能した。

10

【0080】

（実施例2）

本実施例は、(Sr_xLa_{1-x})₂(Nb_xTi_{1-x})₂O₇で表される組成を有する誘電体膜およびかかる誘電体膜を備えるキャパシタに関する。なお、特に説明のない限り、実施例1における説明と同様の説明が当て嵌まる（本明細書に記載の実施例および比較例において同様とする）。

【0081】

・製造手順

工程（a）において基板を500に加熱したこと（即ち、基板温度500）、RFスパッタリングは、蒸着源としてSr₂Nb₂O₇原料のターゲットとLa₂Ti₂O₇原料のターゲットとを用い、Sr₂Nb₂O₇原料：La₂Ti₂O₇原料のRFパワー比を50W：60Wとして、同時に蒸着させて、(Sr_xLa_{1-x})₂(Nb_xTi_{1-x})₂O₇で表される組成を有する前駆体膜を形成したこと以外は、実施例1と同様にして、(Sr_xLa_{1-x})₂(Nb_xTi_{1-x})₂O₇で表される組成を有する誘電体膜を形成して、キャパシタを得た（実施例1と同様に、PDA温度900とした）。得られた誘電体膜の厚さは約200nmであった。

20

【0082】

・分析および評価

組成

本実施例の誘電体膜は、(Sr_xLa_{1-x})₂(Nb_xTi_{1-x})₂O₇の組成を有し、式中、x=5.0であることが判明した。

30

【0083】

結晶構造の主体および配向面

この誘電体膜の2次元X線回折像を図7に示す。本実施例の誘電体膜は、そのX線回折パターンを、Sr₂Nb₂O₇が結晶構造の主体を成すことが特定された。更に、本実施例の誘電体膜は、図7に示す2次元X線回折像において2θ=28°付近にスポットが観察されたこと、X線回折パターン（1次元プロファイル）（図示せず）においても2θ=28°付近にピークが存在していたことから、(150)の配向面を有するものであることが判明した。

40

【0084】

配向面の配向度

この誘電体膜の配向面（150）の配向度は0.68であった。

【0085】

配向面の結晶軸の傾きのばらつき

配向面（150）のピークの半値幅は3.8°であった。

【0086】

電気特性評価

本実施例の誘電体膜の電気特性を評価した結果を図8に示す。図8から理解されるよう

50

に、本実施例の誘電体膜は、20～150 に亘って、100を超える高い比誘電率を示し、その変化率は、20 における比誘電率を基準として、5%以下であった。また、本実施例の誘電体膜は、電流密度が $1 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 以下であり、誘電損失が0.05以下である高い絶縁性を示した。本実施例の誘電体膜は、160 を超える温度では漏れ電流が大きくなり、電気特性評価は行わなかった。

【0087】

(比較例1～3)

本比較例は、 $(\text{Sr}_x\text{La}_{1-x})_2(\text{Ta}_x\text{Ti}_{1-x})_2\text{O}_7$ で表される組成を有する誘電体膜およびかかる誘電体膜を備えるキャパシタに関する。

【0088】

・製造手順

工程(a)における基板の加熱温度(基板温度)および $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 原料: $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 原料のRFパワー比、工程(b)における熱処理温度(PDA温度)を表2に示すように異ならせたこと以外は、実施例1と同様にして、 $(\text{Sr}_x\text{La}_{1-x})_2(\text{Ta}_x\text{Ti}_{1-x})_2\text{O}_7$ で表される組成を有する誘電体膜を形成して、キャパシタを得た。得られた誘電体膜の厚さを表2に併せて示す。

【0089】

【表2】

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
基板温度	500℃	500℃	550℃	550℃
RFパワー比 Sr ₂ Ta ₂ O ₇ 原料:La ₂ Ti ₂ O ₇ 原料	20W:60W	50W:50W	30W:50W	20W:60W
PDA温度	900℃	900℃	900℃	900℃
誘電体膜の厚さ	200nm	180nm	220nm	430nm

【0090】

・分析および評価

組成

本比較例の誘電体膜は、 $(\text{Sr}_x\text{La}_{1-x})_2(\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x})_2\text{O}_7$ の組成を有し、式中、比較例1は $x = 0.66$ 、比較例2は $x = 0.56$ 、比較例3は $x = 0.36$ であることが判明した。

【0091】

結晶構造の主体および配向面

比較例1～3の誘電体膜の2次元X線回折像をそれぞれ図9～11に示す。比較例1～3の誘電体膜は、 $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ が結晶構造の主体を成すことが特定された。更に、比較例1の誘電体膜では、図9に示す2次元X線回折像において $2\theta = 20^\circ$ 付近にスポットが観察されたこと、X線回折パターン(1次元プロファイル)(図示せず)においても $2\theta = 20^\circ$ 付近にピークが存在していたことから、(041)の配向面を有するものであることが判明した。比較例2の誘電体膜では、X線回折パターン(1次元プロファイル)(図示せず)において複数のピークが観察され、なかでも $2\theta = 26^\circ$ 付近の(080)面でピーク強度が(例えば $2\theta = 33^\circ$ 付近の(0100)面に比べて)大きかった。しかしながら、図10に示す2次元X線回折像においてスポットが観察されなかったことから、比較例2の誘電体膜は配向面を有しない(換言すれば、(080)面は配向面ではない)。比較例3の誘電体膜では、X線回折パターン(1次元プロファイル)(図示せず)において複数のピークが観察され、なかでも $2\theta = 28^\circ$ 付近の(111)面でピーク強度が大きかった。しかしながら、図11に示す2次元X線回折像においてスポットが観察されなかったことから、比較例2の誘電体膜は配向面を有しない(換言すれば、(111)面は配向面ではない)。よって、本比較例の誘電体膜は、結晶構造の主体を成すSr

10

20

30

40

50

$2Ta_2O_7$ に関して、(h00)、(0k0)、(00l)、(h0l)および(0kl)の面以外の配向面を有しない。

【0092】

配向面の配向度

比較例1の誘電体膜の配向面(041)の配向度は0.66であった。比較例2の誘電体膜は、配向面ではないが、(080)の配向度は0.065であり、(0100)の配向度は0.22であった。比較例3の誘電体膜は、配向面ではないが、(111)の配向度は0.30であった。

【0093】

配向面の結晶軸の傾きのばらつき

比較例1の誘電体膜の配向面(041)のピークの半値幅は3.1°であった。比較例2の誘電体膜は、配向面ではないが、(080)のピークの半値幅は9.3°であった。比較例3の誘電体膜は、配向面ではないが、(111)のピークの半値幅は15.9°であった。

【0094】

電気特性評価

比較例1の誘電体膜は、室温(20程度)にて、約45の比誘電率および約0.05の誘電損失を示した。比較例2の誘電体膜は、室温(20程度)にて、約30の比誘電率および約0.05の誘電損失を示した。比較例3の誘電体膜は、室温(20程度)にて、約600の比誘電率および約0.05の誘電損失を示した。参考までに、比較例1~3を改変(2つの蒸着源からの各距離を種々異ならせる等)して、 $(Sr_xLa_{1-x})_2(Ta_xTi_{1-x})_2O_7$ で表される組成を有する誘電体膜について、式中のxが種々異なる誘電体膜およびキャパシタを得、その室温(20程度)における電気特性を評価した結果を図12に示す(図12中に示す「 $xSr_2Ta_2O_7 - (1-x)La_2Ti_2O_7$ 」は、原料ベースでの表記であるが、 $(Sr_xLa_{1-x})_2(Ta_xTi_{1-x})_2O_7$ と同義である)。いずれの場合も、70未満の低い比誘電率となった。

【0095】

(比較例4)

本比較例は、 $Sr_2Ta_2O_7$ で表される組成を有する誘電体膜およびかかる誘電体膜を備えるキャパシタに関する。

【0096】

・製造手順

工程(a)において、RFスパッタリングを、蒸着源として $Sr_2Ta_2O_7$ 原料のターゲットを用い、 $Sr_2Ta_2O_7$ 原料のRFパワーを50Wとして蒸着させて、 $Sr_2Ta_2O_7$ で表される組成を有する前駆体膜を形成したこと以外は、実施例1と同様にして、 $Sr_2Ta_2O_7$ で表される組成を有する誘電体膜を形成して、キャパシタを得た(実施例1と同様に、基板温度500、PDA温度900とした)。得られた誘電体膜の厚さは約200nmであった。

【0097】

・分析および評価

組成

本比較例の誘電体膜は、 $Sr_2Ta_2O_7$ の組成を有し、Aの元素がSrしか存在しない。

【0098】

結晶構造の主体および配向面

この誘電体膜の2次元X線回折像およびX線回折パターンをそれぞれ図13(a)および(b)に示す(図13(b)中、「900」と示したパターンである)。本比較例の誘電体膜は、 $Sr_2Ta_2O_7$ が結晶構造の主体を成す。本比較例の誘電体膜は、図13(a)に示す2次元X線回折像において $2\theta = 23^\circ$ および 46° 付近にスポットが観察されたこと、図13(b)に「900」にて示すX線回折パターン(1次元プロファイル

10

20

30

40

50

)においても $2\theta = 23^\circ$ および 46° 付近にピークが存在していたことから、(110) および (200) の配向面を有するものであることが判明した(但し、(110) に比べて(200) はスポットが若干リング状に延びていることが認められた)。なお、参考までに、図13(b)中に、本比較例を改変して得た膜のX線回折パターンを併せて示し、「成膜後」は、工程(a)の前駆体膜を形成した後、工程(b)に付す前の膜のX線回折パターンであり、「700」および「800」は、工程(b)における熱処理(PDA温度)をそれぞれ700 および800 として得た誘電体膜のX線回折パターンである。図13(b)から、この誘電体膜において結晶化により配向面(110) および(200) をもたらすには、PDA温度900 を要することが理解可能である。

【0099】

配向面の配向度

本比較例の誘電体膜の配向面(110)の配向度は0.81であり、配向面(200)の配向度は0.08であった。

【0100】

配向面の結晶軸の傾きのばらつき

比較例1の誘電体膜の配向面(110)のピークの半値幅は 2.1° であり、配向面(200)のピークの半値幅は 1.9° であった。

【0101】

電気特性評価

本比較例の誘電体膜の電気特性を評価した結果を図14に示す。図14から理解されるように、本比較例の誘電体膜は、20~300 に亘って、45~55程度の低い比誘電率を示した。

【0102】

(比較例5)

本比較例は、 $Sr_2Nb_2O_7$ で表される組成を有する誘電体膜およびかかる誘電体膜を備えるキャパシタに関する。

【0103】

・製造手順

工程(a)において、RFスパッタリングを、蒸着源として $Sr_2Nb_2O_7$ 原料のターゲットを用い、 $Sr_2Nb_2O_7$ 原料のRFパワーを50Wとして蒸着させて、 $Sr_2Nb_2O_7$ で表される組成を有する前駆体膜を形成したこと以外は、実施例1と同様にして、 $Sr_2Nb_2O_7$ で表される組成を有する誘電体膜を形成して、キャパシタを得た(実施例1と同様に、基板温度500、PDA温度900とした)。得られた誘電体膜の厚さは約200nmであった。

【0104】

・分析および評価

組成

本比較例の誘電体膜は、 $Sr_2Nb_2O_7$ の組成を有し、Aの元素がSrしか存在しない。

【0105】

結晶構造の主体および配向面

この誘電体膜の2次元X線回折像およびX線回折パターンをそれぞれ図15(a)および(b)に示す(図15(b)中、「900」と示したパターンである)。本比較例の誘電体膜は、 $Sr_2Nb_2O_7$ が結晶構造の主体を成す。本比較例の誘電体膜は、図15(b)に「900」にて示すX線回折パターン(1次元プロファイル)において複数のピークが存在し、なかでも $2\theta = 29^\circ$ 付近の(131)面および $2\theta = 28^\circ$ 付近の(150)面で比較的大きいピークが認められた。しかしながら、図15(a)に示す2次元X線回折像においてはスポットが観察されなかったことから、本比較例の誘電体膜は配向面を有しない(換言すれば、(131)面および(150)面は配向面ではない)。なお、参考までに、図15(b)中に、本比較例を改変して得た膜のX線回折パターンを併せ

10

20

30

40

50

て示し、「成膜後」は、工程（a）の前駆体膜を形成した後、工程（b）に付す前の膜のX線回折パターンであり、「700」および「800」は、工程（b）における熱処理（PDA温度）をそれぞれ700 および800 として得た誘電体膜のX線回折パターンである。

【0106】

配向面の配向度

本比較例の誘電体膜は、配向面ではないが、（131）の配向度は0.52であり、（150）の配向度は0.30であった。

【0107】

配向面の結晶軸の傾きのばらつき

本比較例の誘電体膜は、配向面ではないが、（131）のピークの半値幅は21.4°であり、（150）のピークの半値幅は20.8°であった。

10

【0108】

電気特性評価

本比較例の誘電体膜の電気特性を評価した結果を図16に示す。図16から理解されるように、本比較例の誘電体膜は、20～300 に亘って、40～60程度の低い比誘電率を示した。

【0109】

（比較例6）

本比較例は、 $La_2Ti_2O_7$ で表される組成を有する誘電体膜およびかかる誘電体膜を備えるキャパシタに関する。

20

【0110】

・製造手順

工程（a）において、RFスパッタリングを、蒸着源として $La_2Ti_2O_7$ 原料のターゲットを用い、 $La_2Ti_2O_7$ 原料のRFパワーを50Wとして蒸着させて、 $La_2Ti_2O_7$ で表される組成を有する前駆体膜を形成したこと以外は、実施例1と同様にして、 $La_2Ti_2O_7$ で表される組成を有する誘電体膜を形成して、キャパシタを得た（実施例1と同様に、基板温度500、PDA温度900とした）。得られた誘電体膜の厚さは約80nmであった。

【0111】

・分析および評価

組成

本比較例の誘電体膜は、 $La_2Ti_2O_7$ の組成を有し、Aの元素がLaしか存在しない。

30

【0112】

結晶構造の主体および配向面

この誘電体膜の2次元X線回折像およびX線回折パターンをそれぞれ図17（a）および（b）に示す（図17（b）中、「900」と示したパターンである）。本比較例の誘電体膜は、 $La_2Ti_2O_7$ が結晶構造の主体を成す。本比較例の誘電体膜は、図17（b）に「900」にて示すX線回折パターン（1次元プロファイル）において複数のピークが存在し、なかでも $2\theta = 28^\circ$ 付近の（400）面で比較的大きいピークが認められた。しかしながら、図17（a）に示す2次元X線回折像においてはスポットが観察されなかったことから、本比較例の誘電体膜は配向面を有しない（換言すれば、（400）面は配向面ではない）。なお、参考までに、図17（b）中に、本比較例を改変して得た膜のX線回折パターンを併せて示し、「成膜後」は、工程（a）の前駆体膜を形成した後、工程（b）に付す前の膜のX線回折パターンであり、「700」および「800」は、工程（b）における熱処理（PDA温度）をそれぞれ700 および800 として得た誘電体膜のX線回折パターンである。

40

【0113】

配向面の配向度

50

本比較例の誘電体膜は、配向面ではないが、(400)の配向度は0.534であった。
【0114】

配向面の結晶軸の傾きのばらつき

本比較例の誘電体膜は、配向面ではないが、(400)のピークの半値幅は23.8°であった。

【0115】

電気特性評価

本比較例の誘電体膜の電気特性を評価したところ、室温(20 程度)にて、約43の比誘電率、約0.05の誘電損失および約 $3 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ の電流密度を示した。本比較例のようにAの元素がLaのみの系では、漏れ電流が大きい傾向にあり、本比較例の誘電体膜は、50 以上では漏れ電流が1mAを超え、電気特性を評価することができな

10

【0116】

(比較例7)

本比較例は、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ で表される組成を有する誘電体膜およびかかる誘電体膜を備えるキャパシタに関する。

【0117】

・製造手順

工程(a)において、RFスパッタリングを、蒸着源として $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 原料のターゲットを用い、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 原料のRFパワーを50Wとして蒸着させて、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ で表される組成を有する前駆体膜を形成したこと以外は、実施例1と同様にして、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ で表される組成を有する誘電体膜を形成して、キャパシタを得た(実施例1と同様に、基板温度500、PDA温度900とした)。得られた誘電体膜の厚さは約60nmであった。

20

【0118】

・分析および評価

組成

本比較例の誘電体膜は、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の組成を有し、Aの元素がLaしか存在しない。

【0119】

結晶構造の主体および配向面

この誘電体膜の2次元X線回折像およびX線回折パターンをそれぞれ図18(a)および(b)に示す(図18(b)中、「900」と示したパターンである)。本比較例の誘電体膜は、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が結晶構造の主体を成す。本比較例の誘電体膜は、図18(b)に「900」にて示すX線回折パターン(1次元プロファイル)において複数のピークが存在し、なかでも $2\theta = 29^\circ$ 付近の(222)面および $2\theta = 59^\circ$ 付近の(444)面で比較的大きいピークが認められた。しかしながら、図17(a)に示す2次元X線回折像においては、 $2\theta = 29^\circ$ 付近にスポットが観察され、その他ではスポットが観察されなかったことから、本比較例の誘電体膜は、(222)の配向面を有するものであることが判明した(換言すれば、(444)面は配向面ではない)。なお、参考までに、図18(b)中に、本比較例を改変して得た膜のX線回折パターンを併せて示し、「成膜後」は、工程(a)の前駆体膜を形成した後、工程(b)に付す前の膜のX線回折パターンであり、「700」とおよび「800」は、工程(b)における熱処理(PDA温度)をそれぞれ700 および800 として得た誘電体膜のX線回折パターンである。

40

【0120】

配向面の配向度

本比較例の誘電体膜は、配向面(222)の配向度は0.97であった。

【0121】

配向面の結晶軸の傾きのばらつき

本比較例の誘電体膜は、配向面(222)のピークの半値幅は4.3°であった。

50

【0122】

電気特性評価

本比較例の誘電体膜の電気特性を評価したところ、室温（20 程度）にて、約45の比誘電率、約0.1の誘電損失および約 $2 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ の電流密度を示した。本比較例のようにAの元素がLaのみの系では、漏れ電流が大きい傾向にあり、本比較例の誘電体膜は、50 以上では漏れ電流が1mAを超え、電気特性を評価することができなかった。

【0123】

（比較例8）

本比較例は、 $\text{Sr}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_7$ で表される組成を有する誘電体膜およびかかる誘電体膜を備えるキャパシタに関する。

10

【0124】

・製造手順

工程（a）において、RFスパッタリングは、蒸着源として $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 原料のターゲットと $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 原料のターゲットとを用い、 $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 原料： $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 原料のRFパワー比を50W：50Wとして、開口エリアを制御可能なシャッター機構を介して交互に蒸着させて、 $\text{Sr}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_7$ で表される組成を有する前駆体膜を形成したこと以外は、実施例1と同様にして、 $\text{Sr}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_7$ で表される組成を有する誘電体膜を形成して、キャパシタを得た（実施例1と同様に、基板温度500、PDA温度900とした）。得られた誘電体膜の厚さは約70nmであった。

20

【0125】

・分析および評価

組成

本比較例の誘電体膜は、 $\text{Sr}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_7$ で表される組成を有し、誘電体膜における位置に応じて、式中、 $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ および1.0であることが判明した。前記シャッターの開口エリアを制御しつつ、2つの蒸着源から交互に蒸着させることにより、誘電体膜に組成傾斜を生じさせることができ、概略的には、 $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 原料に近接した領域は $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ リッチになり、 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 原料に近接した領域は $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ リッチになった。

30

【0126】

この誘電体膜における、 $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ および1.0である各領域のX線回折パターン（1次元プロファイル）を図19に示す（図19中に示す「 $x \text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7 - (1-x)\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 」は、原料ベースでの表記であるが、 $\text{Sr}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_7$ と同義である）。 $x = 0$ の場合は、比較例5の誘電体膜と同様に、配向面が存在なかった。 $x = 1.0$ の場合は、比較例4の誘電体膜と同様に、配向面（110）を有した。 $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ および1.0のいずれの場合においても、室温（25）での比誘電率は60以下であり、高い比誘電率は得られなかった。

【0127】

（比較例9）

本比較例は、 $\text{La}_2(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_2\text{O}_7$ で表される組成を有する誘電体膜およびかかる誘電体膜を備えるキャパシタに関する。

40

【0128】

・製造手順

工程（a）において基板を550 に加熱したこと（即ち、基板温度550）、RFスパッタリングは、蒸着源として $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 原料のターゲットと $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 原料のターゲットとを用い、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 原料： $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 原料のRFパワー比を50W：50Wとして、開口エリアを制御可能なシャッター機構を介して交互に蒸着させて、 $\text{La}_2(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_2\text{O}_7$ で表される組成を有する前駆体膜を形成したこと以

50

外は、実施例 1 と同様にして、 $\text{La}_2(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_2\text{O}_7$ で表される組成を有する誘電体膜を形成して、キャパシタを得た（実施例 1 と同様に、PDA 温度 900 とした）。得られた誘電体膜の厚さは約 70 nm であった。

【0129】

・分析および評価

組成

本比較例の誘電体膜は、 $\text{La}_2(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_2\text{O}_7$ で表される組成を有し、誘電体膜における位置に応じて、式中、 $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ および 1.0 であることが判明した。前記シャッターの開口エリアを制御しつつ、2つの蒸着源から交互に蒸着させることにより、誘電体膜に組成傾斜を生じさせることができ、概略的には、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 原料に近接した領域は $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ リッチになり、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 原料に近接した領域は $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ リッチになった。

10

【0130】

この誘電体膜における、 $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ および 1.0 である各領域の X 線回折パターン（1次元プロファイル）を図 20 に示す（図 20 中に示す「 $x \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 - (1-x) \text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 」は、原料ベースでの表記であるが、 $\text{La}_2(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_2\text{O}_7$ と同義である）。 $x = 0$ の場合は、比較例 6 の誘電体膜と同様に、配向面が存在なかった。 $x = 1.0$ の場合は、比較例 7 の誘電体膜と同様に、配向面（222）を有した。（なお、比較例 6 および 7 は、本比較例と異なり、基板温度 500 とした点に留意されたい。） $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ および 1.0 のいずれの場合においても、室温（25）での比誘電率は 50 以下であり、高い比誘電率は得られなかった。また、これらいずれの場合においても、50 以上では漏れ電流が 1 mA を超え、電気特性を評価することができなかった。

20

【産業上の利用可能性】

【0131】

本発明の誘電体膜は、キャパシタ（特に薄膜キャパシタ）における誘電体膜として好適に利用され、かかるキャパシタは種々の電子部品に利用され得るが、本発明の誘電体膜はかかる用途のみに限定されない。

【0132】

本願は、2019年6月5日付けで日本国にて出願された特願 2019-105680 に基づく優先権を主張し、その記載内容の全てが、参照することにより本明細書に援用される。

30

【符号の説明】

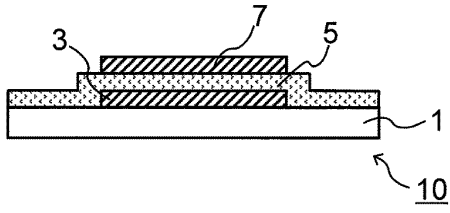
【0133】

- 1 基板
- 3 電極（下部電極）
- 5 誘電体膜
- 7 電極（上部電極）
- 10 キャパシタ

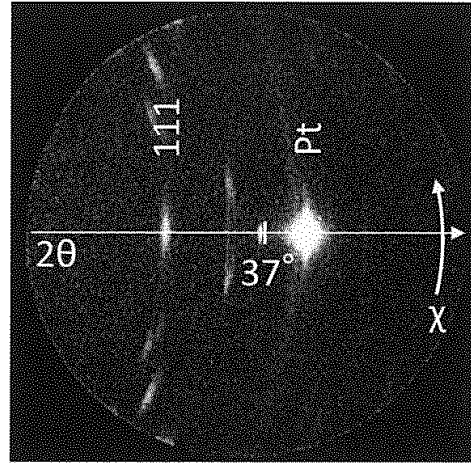
40

【図面】

【図 1】

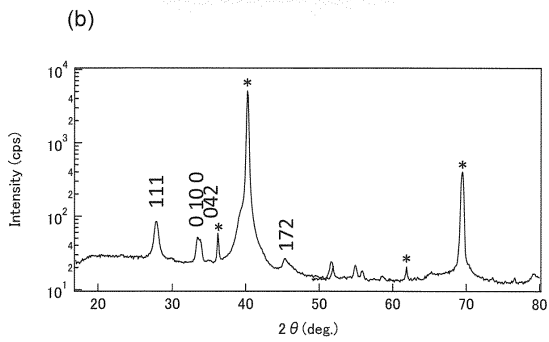
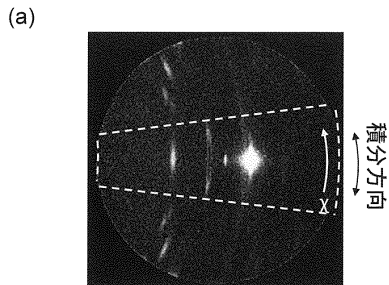


【図 2】



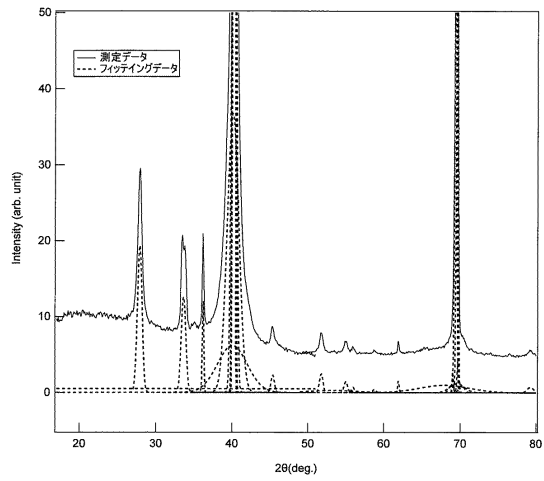
10

【図 3】



20

【図 4】

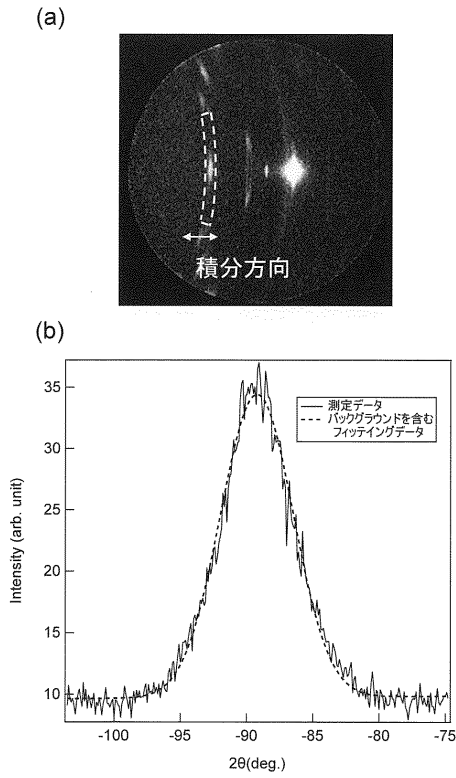


30

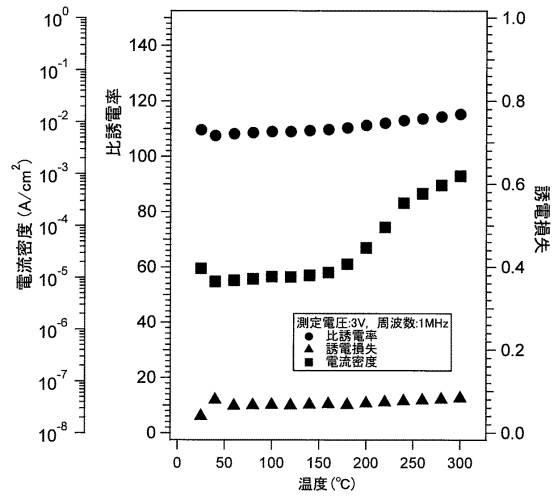
40

50

【 図 5 】



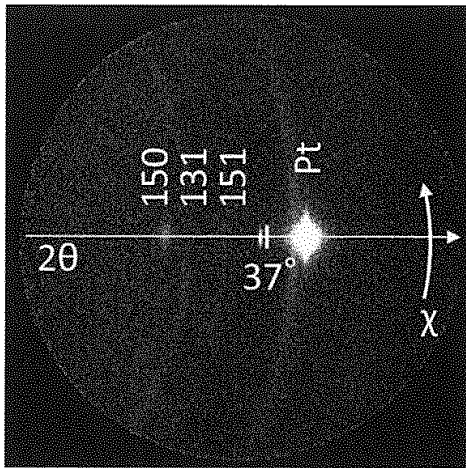
【 図 6 】



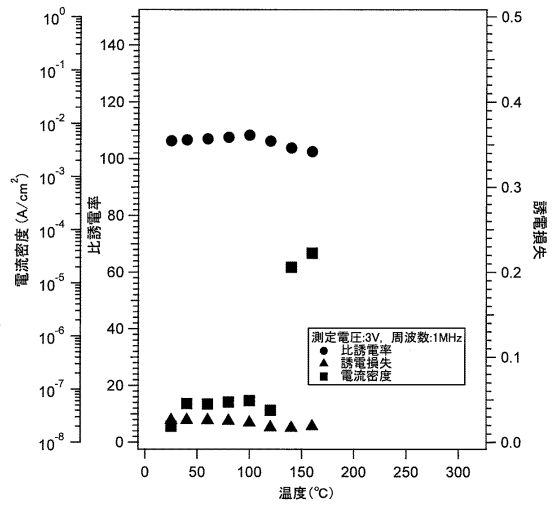
10

20

【 図 7 】



【 図 8 】

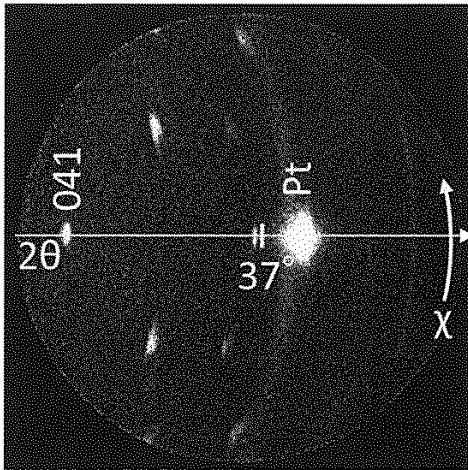


30

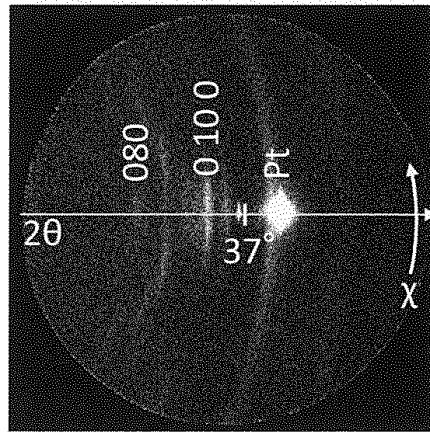
40

50

【 図 9 】

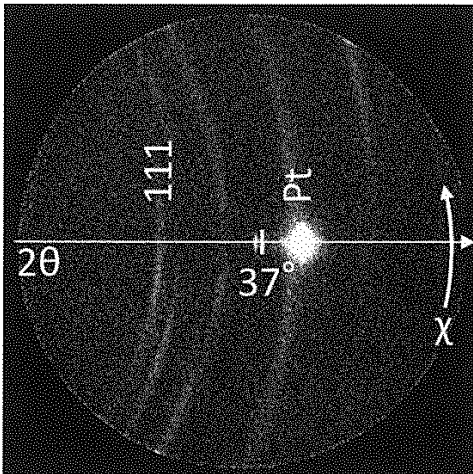


【 図 1 0 】

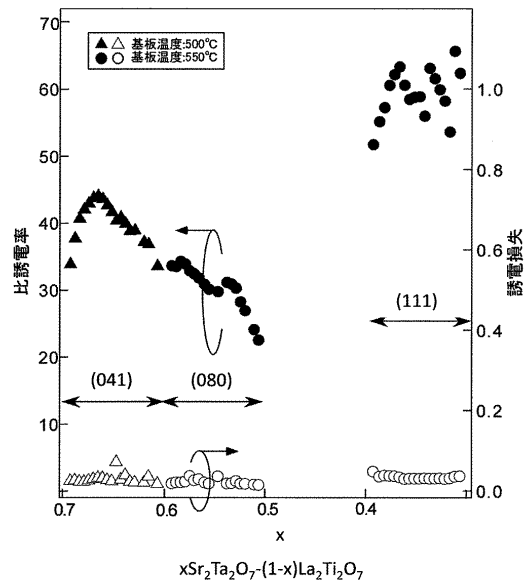


10

【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



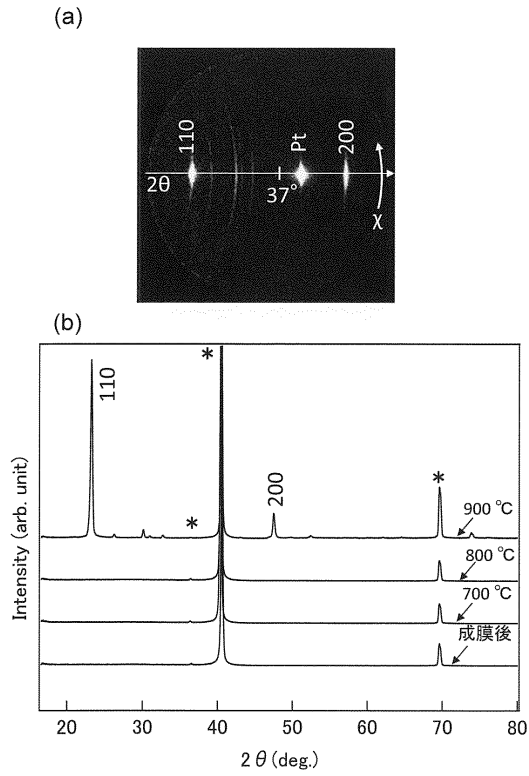
20

30

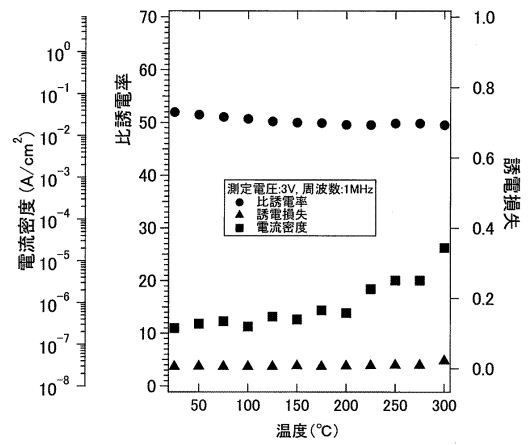
40

50

【 図 1 3 】



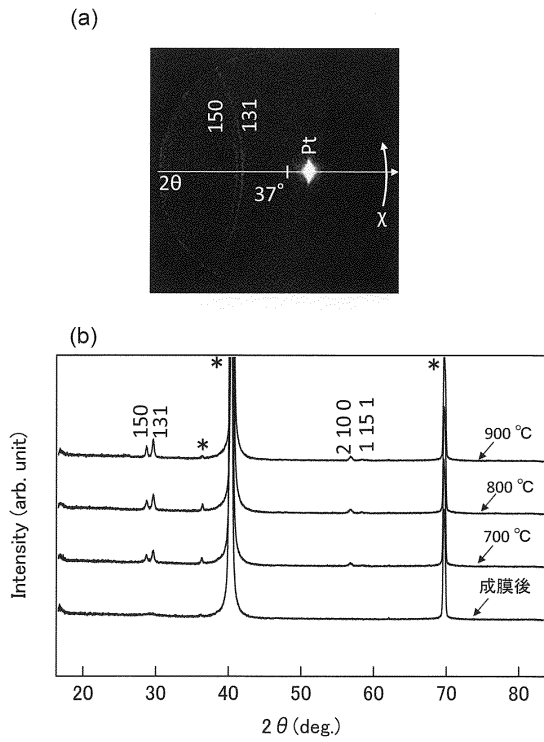
【 図 1 4 】



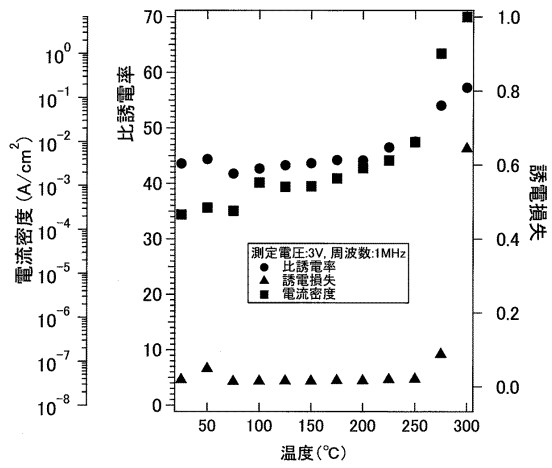
10

20

【 図 1 5 】



【 図 1 6 】

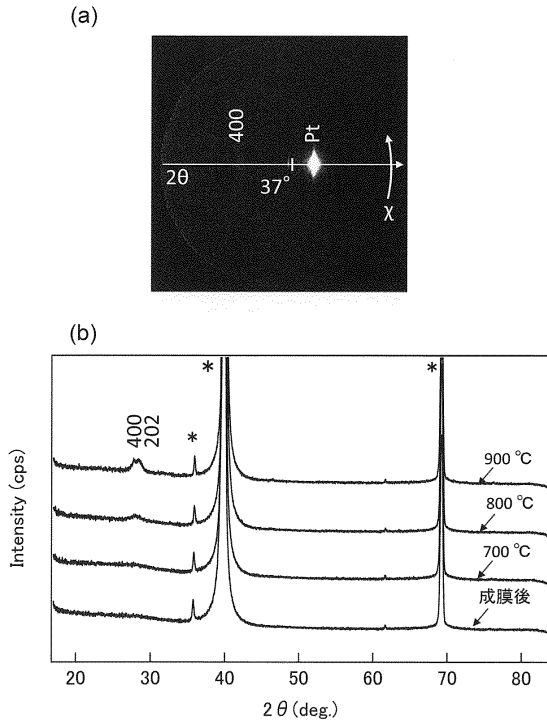


30

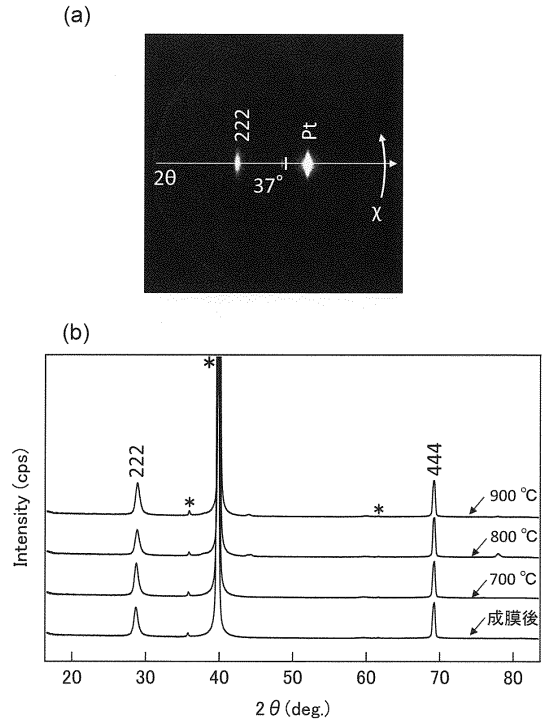
40

50

【 17 】



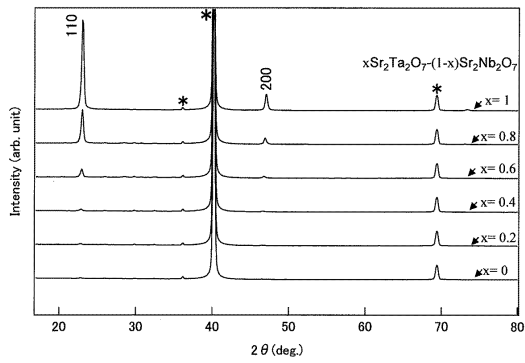
【 18 】



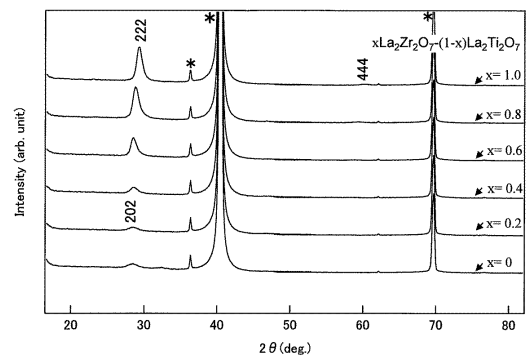
10

20

【 19 】



【 20 】



30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
H 0 1 L 21/316(2006.01) H 0 1 L 21/316 G
H 0 1 L 27/10 (2006.01) H 0 1 L 27/10
H 0 1 G 4/12 (2006.01) H 0 1 G 4/12 5 4 0

立研究開発法人物質・材料研究機構内

(72)発明者 安藤 陽
京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内

審査官 高 橋 真由

(56)参考文献 特開2005-216951(JP,A)
特開2011-210783(JP,A)
中国特許出願公開第101752410(CN,A)
特表2003-502837(JP,A)
特開2003-209179(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C 2 3 C 1 4 / 0 0 - 1 4 / 5 8
C 2 3 C 1 6 / 0 0 - 1 6 / 5 6
C 0 1 G 3 5 / 0 0
H 0 1 L 2 1 / 3 1 6、2 7 / 1 0
H 0 1 G 4 / 1 2