

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年3月10日(10.03.2011)

PCT

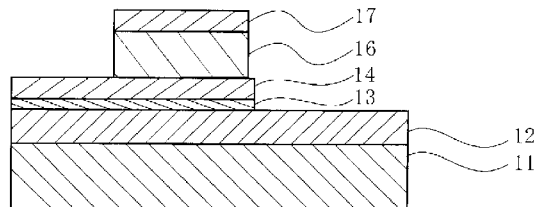
(10) 国際公開番号
WO 2011/027833 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 23/00 (2006.01) H01G 4/12 (2006.01)
C04B 35/46 (2006.01) H01G 4/33 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/065059
- (22) 国際出願日: 2010年9月2日(02.09.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-202474 2009年9月2日(02.09.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目3番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 桜井 英章 (SAKURAI Hideaki) [JP/JP]; 〒3110102 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 Ibaraki (JP). 渡辺 敏昭 (WATANABE Toshiaki) [JP/JP]; 〒3110102 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 Ibaraki (JP). 曾山 信幸 (SOYAMA Nobuyuki) [JP/JP]; 〒6691339 兵庫県三田市テクノパーク12-6 三菱マテリアル株式会社 三田工場内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR FORMING DIELECTRIC THIN FILM, AND THIN FILM CAPACITOR COMPRISING THE DIELECTRIC THIN FILM

(54) 発明の名称: 誘電体薄膜の形成方法及び該誘電体薄膜を有する薄膜キャパシタ

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a method for forming a dielectric thin film, wherein the process from coating to firing is carried out 2-9 times when a dielectric thin film composed of $Ba_{1-x}Sr_xTi_yO_3$ (wherein $0.2 < x < 0.6$ and $0.9 < y < 1.1$) is formed by a sol-gel method. The thickness of the thin film formed after the first firing is set to be 20-80 nm, and the thickness of each thin film formed after the second to ninth firing is set to be 20 nm or more but less than 200 nm. Each firing from the first firing to the ninth firing is carried out by heating a coating film to a predetermined temperature within the range of 500-800°C at a heating rate of 1-50°C/min at atmospheric pressure. The total thickness of the dielectric thin film is set to be 100-600 nm.

(57) 要約: この誘電体薄膜の形成方法では、 $Ba_{1-x}Sr_xTi_yO_3$ ($0.2 < x < 0.6$, $0.9 < y < 1.1$) の誘電体薄膜をゾルゲル法で形成するときに、塗布から焼成までの工程は2~9回行い、初回の焼成後に形成される薄膜の厚さは20~80 nmとし、2回目以降の焼成後に形成される各薄膜の厚さは20~200 nm未満とし、初回から2~9回までのそれぞれの焼成は大気圧雰囲気下、昇温速度1~50°C/分で500~800°Cの範囲内の所定の温度まで昇温させることにより行い、誘電体薄膜の総厚は100~600 nmとする。



WO 2011/027833 A1

明 細 書

発明の名称：

誘電体薄膜の形成方法及び該誘電体薄膜を有する薄膜キャパシタ

技術分野

[0001] 本発明は、薄膜キャパシタ等に用いた場合に、高いチューナビリティを現させ得る誘電体薄膜を形成する方法に関する。また本発明は、この方法により形成された誘電体薄膜を有する高チューナビリティの薄膜キャパシタに関する。更に本発明は、この薄膜キャパシタを備えたチューナブルデバイスに関する。本明細書で「チューナブル (tunable)」とは、印加する電圧を変化させると静電容量が変化し得ることをいい、「チューナビリティ (tunability)」とは、静電容量の可変性又は変化率をいう。

本願は、2009年9月2日に、日本に出願された特願2009-202474号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 高周波用フィルタ、高周波用アンテナ、フェーズシフタ等の高周波チューナブルデバイスには、可変容量素子（チューナブル素子）として、上部電極及び下部電極とこの両電極間に形成された誘電体層から構成される薄膜キャパシタ等が組み込まれている。薄膜キャパシタは、両電極間に印加する電圧の変化によってその静電容量を変化させるコンデンサとして機能する。このような薄膜キャパシタを構成する誘電体層には、高い誘電率を有するチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3)、チタン酸バリウムストロンチウム（以下、「BST」という）、チタン酸バリウム (BaTiO_3) 等のペロブスカイト型酸化物を用いて形成された誘電体薄膜が使用されている。誘電体薄膜を形成する方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、レーザーアブレーション法等の物理的气相成長法、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法等の化学的气相成長法の他に、ゾルゲル法等の化学溶液法が用いられている（例えば、特許文献1参照。）。

[0003] そして、このようなチューナブルデバイスに用いられる薄膜キャパシタを評価する諸特性の一つに、印加電圧に対する静電容量の可変性（チューナビリティ）が挙げられ、電圧を印加させたときに制御できる静電容量の幅がより大きいもの、即ち高チューナビリティのものが望まれる。その理由は、チューナビリティが高いものほど、より小さい電圧変化で、より広い共振周波数帯域に対応することができるからである。具体的に、チューナビリティは、電圧を印加する前の静電容量を C_{0V} とし、 t Vの電圧を印加させた後の静電容量を C_{tV} とすると、チューナビリティ $= (C_{0V} - C_{tV}) / C_{0V} \times 100\%$ で表される。例えば、図5に示すように、5 Vの電圧を印加すると、印加電圧がないときの C_{0V} から C_{5V} まで静電容量が変化するが、このとき、 C_{0V} から C_{5V} までの幅が大きければ大きいほどチューナビリティが高く、高チューナビリティの薄膜キャパシタであると言える。このようなチューナビリティを高める技術として、高周波帯域における使用に際して所望のインピーダンスを維持しつつ、誘電率の高い材料を用いて高チューナビリティを確保し得るチューナブルキャパシタが開示されている（例えば、特許文献2参照）。この特許文献2に開示されているチューナブルキャパシタは、第1の誘電体層と上面電極との間において、第1の誘電体層よりも低い誘電率の第2の誘電体層を、第1の誘電体層の主面の一部を覆うように形成することにより、低容量で高いチューナビリティを確保している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭60-236404号公報（6ページの右上欄10行目～左下欄3行目）

特許文献2：特開2008-53563号公報（段落[0004]、段落[0008]）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかしながら、現在市場に出回る多くの薄膜キャパシタは、チューナビリティが比較的高いものでも未だ40～50%程度であって十分なものとは言えず、様々な方向からチューナブル特性を改善するための種々の研究がなされている。
- [0006] 一方、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、薄膜キャパシタのチューナブル特性に、誘電体薄膜の膜断面にみられる微細組織が大きく関係していることが判明した。例えば、図3に示すように、膜の縦断面において大粒径の粒状結晶が凝集した微細組織を有する誘電体薄膜26や、図4に示すように、微細な粒状結晶が凝集した微細組織を有する誘電体薄膜36では、高いチューナビリティが得られ難い傾向にある。一方、図2に示すように、膜の縦断面において柱状晶が膜厚方向を縦にして複数並んだ微細組織を有する誘電体薄膜16では、図3及び図4に示す誘電体薄膜に比べてチューナビリティが向上するという事実に着眼し、本発明に至ったものである。
- [0007] 本発明の目的は、薄膜キャパシタ等に用いた場合に、高いチューナビリティを発現させ得る誘電体薄膜を形成する方法及び該誘電体薄膜を提供することにある。
- [0008] 本発明の別の目的は、高チューナビリティの薄膜キャパシタ及び該薄膜キャパシタを備えたチューナブルデバイス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の観点は、有機バリウム化合物、有機ストロンチウム化合物及びチタンアルコキシドを、モル比が $Ba : Sr : Ti = 1 - x : x : y$ となるように有機溶媒中に溶解してなる $Ba_{1-x}Sr_xTi_yO_3$ 薄膜形成用組成物を支持体上に塗布して乾燥し、塗膜を形成した後、塗膜が形成された支持体を焼成することにより、組成が $Ba_{1-x}Sr_xTi_yO_3$ の誘電体薄膜を形成する方法において、塗布から焼成までの工程は塗布から焼成までの工程を2～9回行い、初回の焼成後に形成される薄膜の厚さは20～80nmとし、2回目以降の焼成後に形成される各薄膜の厚さは20～200nm未満とし、初回から2～9回までのそれぞれの焼成は大気圧雰囲気下、昇温速度1～

50℃/分で500～800℃の範囲内の所定の温度まで昇温させることにより行い、誘電体薄膜の総厚は100～600nmとし、誘電体薄膜の組成を示すx及びyの値は、 $0.2 < x < 0.6$ 、かつ $0.9 < y < 1.1$ とすることを特徴とする。

[0010] 本発明の第2の観点は、基板と、基板上に形成された絶縁体膜と、絶縁体膜上に形成された密着層と、密着層上に形成された下部電極と、下部電極上に第1の観点の形成方法により形成された誘電体薄膜と、誘電体薄膜上に形成された上部電極とを有し、次の式(1)で示される印加電圧による静電容量の変化率Tが60%以上であることを特徴とする薄膜キャパシタである。

$$[0011] \quad T = (C_{0V} - C_{5V}) / C_{0V} \times 100 \quad (1)$$

但し、式(1)中、 C_{0V} は、印加電圧がないときの静電容量であり、 C_{5V} は、印加電圧が5Vのときの静電容量を示す。

[0012] 本発明の第3の観点は、第1の観点の形成方法により形成され、縦断面において柱状晶が厚さ方向を縦にして複数並んだ微細組織を有する誘電体薄膜である。

[0013] 本発明の第4の観点は、第2の観点の薄膜キャパシタを備えたチューナブルデバイスである。

発明の効果

[0014] 本発明の第1の観点の形成方法では、塗布から焼成までの工程を2～9回行い、初回の焼成後に形成される薄膜の厚さは20～80nmとし、2回目以降の焼成後に形成される各薄膜の厚さは20～200nm未満とする。また、初回から2～9回までのそれぞれの焼成は大気圧雰囲気下、昇温速度1～50℃/分で500～800℃の範囲内の所定の温度まで昇温させることにより行う。そして、最終的に形成される誘電体薄膜の総厚は、100～600nmとし、組成は、 $Ba_{1-x}Sr_xTi_yO_3$ ($0.2 < x < 0.6$ 、かつ $0.9 < y < 1.1$)とする。このように誘電体薄膜を形成することで、膜の縦断面において柱状晶が膜厚方向を縦にして複数並んだ微細組織を有する誘電体薄膜を形成することができる。これにより、この誘電体薄膜を用いて

形成される薄膜キャパシタ等において、非常に高いチューナビリティを発現させることができる。

[0015] 本発明の第2の観点の薄膜キャパシタは、本発明の形成方法により得られた誘電体薄膜を有するため、印加電圧による静電容量の変化率が60%以上の非常に高いチューナビリティが得られる。

[0016] 本発明の第3の観点の誘電体薄膜は、本発明の形成方法により形成されるため、膜の縦断面において柱状晶が膜厚方向を縦にして複数並んだ微細組織を有し、これを用いて形成される薄膜キャパシタ等において、非常に高いチューナビリティを発現させることができる。

[0017] 本発明の第4の観点のチューナブルデバイスでは、チューナブル素子として本発明の薄膜キャパシタを備えるため、非常に高いチューナブル特性が得られる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明実施形態の薄膜キャパシタの断面構成図である。

[図2]本発明実施形態の形成方法により形成された誘電体薄膜の拡大断面写真図である。

[図3]従来の形成方法により形成された誘電体薄膜の一例を示す拡大断面写真図である。

[図4]従来の形成方法により形成された誘電体薄膜の別の例を示す拡大断面写真図である。

[図5]可変容量素子における印加電圧の変化に伴う静電容量の変化を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0019] 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。

本発明は、薄膜キャパシタ等において、誘電体層として用いられる誘電体薄膜を、所望の微細組織に形成することによって高いチューナビリティを発現させるというものである。所望の微細組織とは、上述のように、図2に示す下部電極14上に形成された誘電体薄膜16の縦断面において、膜厚方向

を縦にして柱状晶が複数並んだ微細組織である。このような微細組織を有する誘電体薄膜 16 は、これを用いて形成される薄膜キャパシタ等において、図 3 に示すような大粒径の粒状結晶が凝集する微細組織を有する誘電体薄膜 26 や、図 4 に示す微細な粒状結晶が凝集する微細組織を有する誘電体薄膜 36 に比べ、高いチューナビリティを発現させ得る。その理由は、組織が大きくなると、比誘電率が大きくなることに起因すると推察される。

本発明の微細組織とは、例えば、各結晶粒の長手方向が互いに略平行であり、且つ誘電体薄膜の表面に対して垂直をなしている複数の柱状晶から形成される組織である。

[0020] このような微細組織を有する誘電体薄膜 16 は、支持体上に薄膜形成用の組成物を塗布して乾燥し、塗膜を形成した後、塗膜が形成された支持体を焼成する、いわゆるゾルゲル法によって形成することができる。具体的な形成方法について、以下、薄膜キャパシタの製造方法を例に挙げて説明する。

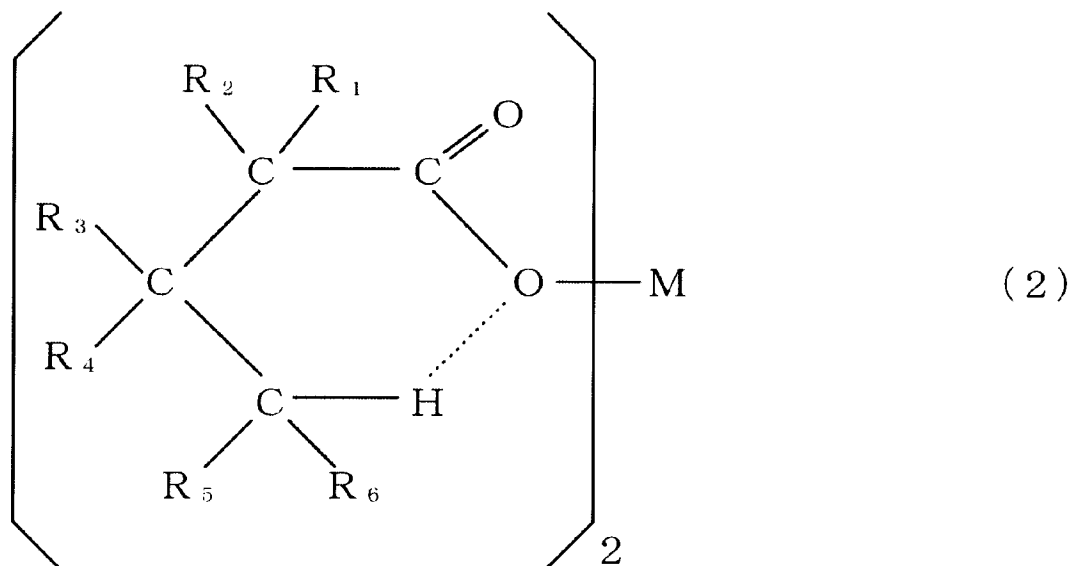
[0021] 薄膜キャパシタには、図 1 に示すように、基板 11 に下部電極 14 と誘電体薄膜 16 と上部電極 17 をこの順に積層してなる 3 層積層タイプのものと、図示しないが、比抵抗の小さい Si 基板等を下部電極として用い、その上に誘電体薄膜と上部電極を積層してなる 2 層積層タイプのものがある。ここでは前者の場合を例に挙げて説明する。

[0022] 基板 11 としては、Si 基板等が挙げられ、絶縁体膜 12 には、例えばこの Si 基板表面に酸化性ガス雰囲気下、ドライ酸化又はウェット酸化を施すことにより形成された熱酸化膜 (SiO_2) 等が挙げられる。また、下部電極 14 には、Pt 等の貴金属が用いられ、この下部電極 14 は、スパッタリング法、真空蒸着法等の気相成長法や、スクリーン印刷法等により形成することができる。更に、絶縁体膜 12 と下部電極 14 との密着性を確保するために適宜密着層 13 を設けてもよい。密着層 13 としては、Ti、Ta 等の酸化親和性が高い金属薄膜又はそれらの酸化物を用いることができる。このような薄膜キャパシタの例では、誘電体薄膜 16 が形成される支持体として、具体的に、Pt/Ti/SiO₂/Si、Pt/IrO/Ir/SiO₂/S

i、Pt/TiN/SiO₂/Si、Pt/Ta/SiO₂/Si、Pt/Ir/SiO₂/Siの例に示されるような、密着層13と下部電極14とが積層された絶縁体膜12を有する基板11が挙げられる。

[0023] また、薄膜形成用組成物としては、有機バリウム化合物、有機ストロンチウム化合物及びチタンアルコキシドを、モル比がBa : Sr : Ti = 1 - x : x : yとなるように有機溶媒中に溶解してなるBa_{1-x}Sr_xTi_yO₃薄膜形成用組成物が挙げられる。組成物中のモル比は、形成後の誘電体薄膜におけるモル比に反映されるため、後述する理由から、x値及びy値は、0.2 < x < 0.6、かつ0.9 < y < 1.1の範囲にする。有機バリウム化合物及び有機ストロンチウム化合物は、一般式C_nH_{2n+1}COOH（ただし、3 ≤ n ≤ 7）で表されるカルボン酸の金属塩であって、次の式（2）の構造をとり得るカルボン酸塩を用いるのが好ましい。ただし、式（2）において、R₁ ~ R₆は水素、メチル基又はエチル基であり、MはBa又はSrである。

[0024] [化1]



[0025] 具体的には、有機バリウム化合物としては、原料の入手が容易であることから、2-エチルヘキサン酸Ba又は2-エチル酪酸Baが特に好ましい。また、有機ストロンチウム化合物としては、原料の入手が容易であることから、2-エチルヘキサン酸Sr又は2-エチル酪酸Srが特に好ましい。一

方、チタンアルコキシドとしては、原料の入手が容易であることから、チタンイソプロポキシド又はチタンブトキシドが特に好ましい。

[0026] この薄膜形成用組成物を支持体、即ちこの例における下部電極 14 上に塗布する。続いてこれを乾燥し、塗膜を形成した後、塗膜が形成された支持体を焼成することにより、下部電極 14 上に所望の厚さの誘電体薄膜 16 を形成する。

[0027] 下部電極 14 上に所望の厚さの誘電体薄膜 16 を形成するに際し、本発明では、この塗布から焼成までの工程を 2 回以上行う。初回の焼成後に形成される薄膜の厚さは 20 ~ 80 nm とし、2 回目以降の焼成後に形成される各薄膜の厚さは 20 ~ 200 nm 未満とする。塗布から焼成までの工程を 2 回以上行う理由は、一回の工程で所望の膜厚まで形成すると、焼成時に基板等との応力差から誘電体薄膜の表面に亀裂が生じたり、後述する理由から、上記所望の柱状晶の微細組織が得られないからである。初回の焼成後に形成される薄膜を 80 nm 以下とする理由は、薄膜とは物性の異なる下部電極上に、一度に厚い膜を形成しようとする、焼成の際に、結晶成長の起点となる核が電極界面のみならず膜内部にも形成され、その核を起点に粒状の結晶が成長しやすくなり、結果的に所望の柱状晶が得られないからである。一方、80 nm 以下に形成すれば、焼成の際に、結晶成長の起点となる核が膜内部に形成されず、下部電極との界面付近に優先的に形成され、柱状晶の微細組織を作ることができる。このようにして下部電極との界面に形成された初回の薄膜をシード層として、その後の繰り返し行われる塗布から焼成までの工程によって連鎖的に柱状晶を成長させ、最終的に所望の柱状晶の微細組織を得ることができる。また、初回の焼成後に形成される薄膜を 20 nm 以上とする理由は、20 nm 未満では、焼成時にヒロック (hillock) と呼ばれる 1 μ m 以下程度の半球状の盛り上がり下部電極に発生し、リーク電流や絶縁耐圧の特性に不具合が生じるからである。このうち、初回の焼成後に形成される薄膜の厚さは 25 ~ 60 nm とするのが好ましい。

[0028] このように、初回の薄膜をシード層として形成しておけば、2 回目以降の

焼成後に形成される各薄膜の厚さは、ある程度厚めに形成しても、所望の柱状晶の微細組織に成長させることができる。2回目以降の焼成後に形成される各薄膜の厚さを上記範囲に限定したのは、下限値未満では、塗布から焼成までの工程数が多くなりすぎるため、生産性が悪くなるからである。また、焼成回数が多くなることによって、下部電極に上述のヒロックが発生し、リーク電流や絶縁耐压の特性に不具合が生じるからである。一方、上限値を越えると、膜内部にも核が形成されてしまい、シード層を形成しておいても柱状晶の微細組織が得られないからである。このうち、2回目以降の焼成後に形成される各薄膜の厚さは30～150nmとするのが好ましい。また、これらの範囲のうち、2回目以降の焼成後に形成される各薄膜の厚さは、初回の焼成後に形成される薄膜の膜厚と同じ厚さ又はそれよりも厚くするのがより好ましい。また、上述した理由から、塗布から焼成までの工程は、2～9回繰り返し行い、好ましくは3～6回繰り返し行う。

[0029] 薄膜形成用組成物の塗布については、スピコーティング法、ディップコーティング法又はスプレーコーティング法等の従来からの塗布法を好適に用いることができるが、本発明では、複数回の焼成後に形成される薄膜の各膜厚を正確に調整する必要があることから、スピコーティング法を用いるのが特に好ましい。膜厚の調整は、スピコート回転数の回転数や薄膜形成用組成物の粘度を調整することによって行われる。

[0030] 下部電極14上又は焼成後形成された薄膜上に塗布した薄膜形成用組成物の乾燥は大気圧雰囲気下、室温～350℃の範囲で行うのが好ましい。また、塗膜の厚さは、焼成後の各薄膜の厚さがそれぞれ上記範囲になるように調整する。塗布した薄膜形成用組成物を乾燥し、形成された塗膜の初回から2～9回までのそれぞれの焼成は大気圧雰囲気下、昇温速度1～50℃/分で500～800℃の範囲内の所定の温度まで昇温させ、好ましくは1～120分保持することにより行う。昇温速度を上記範囲に限定したのは、下限値未満では、プロセスが極めて長くなってしまい、一方、上限値を越えると、焼成後の各膜厚を上記範囲に設定しても、柱状晶の微細組織が得られないか

らである。また、所定の温度、即ち焼成温度を上記範囲に限定したのは、下限値未満では十分な結晶性が得られないため高いチューナビリティが得られず、上限値を越えると電極を変質させるおそれがあるからである。初回から最終回までの各回における乾燥及び焼成は、それぞれ同一条件で行っても、上記条件の範囲内で変量しても良い。

焼成は、大気圧雰囲気下と同等の雰囲気圧下で行うことができ、例えば窒素雰囲気を大気圧にして行ってもよい。

[0031] このような工程を経て形成される誘電体薄膜の総厚は100～600nmとする。総厚を100～600nmの範囲に限定したのは、下限値未満ではリーク電流や絶縁耐压の特性に不具合が生じ、上限値を越えるとチューナビリティが低減する不具合が生じるからである。このうち、誘電体薄膜の総厚は250～450nmの範囲とするのが好ましい。また、誘電体薄膜の組成、即ち $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_y\text{O}_3$ で示される誘電体薄膜における x 及び y の値は $0.2 < x < 0.6$ 、かつ $0.9 < y < 1.1$ とする。 x が上記範囲から外れると、比誘電率が小さくなり、不十分となるからである。また、 y の値が上記範囲から外れると、チューナビリティが低下する。このうち、 x 及び y の値は $0.25 \leq x \leq 0.55$ 、かつ $0.95 \leq y \leq 1.05$ とするのが好ましい。

[0032] 上記誘電体薄膜16の形成に続いて、誘電体薄膜16上に上部電極17を積層し、薄膜キャパシタを得ることができる。この上部電極17も、上記下部電極14と同様に、Pt等の貴金属が用いられ、スパッタリング法、真空蒸着法等の気相成長法や、スクリーン印刷法等により形成することができる。なお、薄膜キャパシタの構成は、この例に示す構成に限定されるものではない。

[0033] 以上、本発明の誘電体薄膜を有する薄膜キャパシタは、誘電体薄膜が膜の縦断面において、所望の柱状晶の微細組織を有することにより、高いチューナビリティが得られる。例えば、図5において、印加電圧がないときの静電容量 C_{0V} から、5Vの印加電圧をかけたときの静電容量 C_{5V} までの幅、即ち

可変量を従来よりも大きくすることができる。具体的には、次の式（１）において、 T が60%以上を示す。

[0034]
$$T = (C_{OV} - C_{SV}) / C_{OV} \times 100 \quad (1)$$

このように、本発明の誘電体薄膜を用いて形成される薄膜キャパシタは、チューナブル特性を始め、種々の特性において優れており、高周波用フィルタ、高周波用アンテナ、フェーズシフタ等の高周波チューナブルデバイスに適用することができる。

実施例

[0035] 次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

[0036] <実施例１>

先ず、図１に示すように、絶縁体膜１２上に密着層１３とPt下部電極１４とが積層された基板１１を用意した。また、有機バリウム化合物として２－エチルヘキサン酸Baを、有機ストロンチウム化合物として２－エチルヘキサン酸Srを、及びチタンアルコキシドとしてチタンイソプロポキシドを用意し、これらをBa、Sr、Tiのモル比が45：55：100となるように酢酸イソアミルに溶解して薄膜形成用組成物を調製した。

[0037] 次に、この薄膜形成用組成物を、基板１１に積層されたPt下部電極１４上にスピナーコーティング法により塗布し、大気中で200℃で乾燥して塗膜を形成した後、大気中で昇温速度5℃／分で700℃まで昇温させ、この温度（焼成温度）で60分間維持することにより、厚さ80nmの薄膜を形成した。次いで、上記と同様の条件で、塗布から焼成までの工程を初回を含めて計4回行うことにより、Ba、Sr、Tiのモル比が45：55：100であり、総厚が320nmの誘電体薄膜１６を、Pt下部電極１４上に形成した。なお、2回以降の焼成後に形成される各薄膜の厚さは、いずれも80nmとした。

[0038] 次いで、形成した誘電体薄膜１６上に、メタルマスクを用いて約250×250μm角のPt上部電極１７をスパッタリング法にて形成し、薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを実施例１とした。

[0039] <実施例 2>

薄膜形成用組成物中における Ba、Sr、Ti のモル比、即ち形成後の誘電体薄膜における Ba、Sr、Ti のモル比を 50 : 50 : 100 としたこと以外は、実施例 1 と同様に薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを実施例 2 とした。

[0040] <実施例 3>

薄膜形成用組成物中における Ba、Sr、Ti のモル比、即ち形成後の誘電体薄膜における Ba、Sr、Ti のモル比を 70 : 30 : 100 としたこと以外は、実施例 1 と同様に薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを実施例 3 とした。

[0041] <実施例 4>

薄膜形成用組成物中における Ba、Sr、Ti のモル比、即ち形成後の誘電体薄膜における Ba、Sr、Ti のモル比を 75 : 25 : 100 としたこと以外は、実施例 1 と同様に薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを実施例 4 とした。

[0042] <実施例 5>

薄膜形成用組成物中における Ba、Sr、Ti のモル比、即ち形成後の誘電体薄膜における Ba、Sr、Ti のモル比を 70 : 35 : 95 としたこと以外は、実施例 1 と同様に薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを実施例 5 とした。

[0043] <実施例 6>

薄膜形成用組成物中における Ba、Sr、Ti のモル比、即ち形成後の誘電体薄膜における Ba、Sr、Ti のモル比を 70 : 30 : 105 としたこと以外は、実施例 1 と同様に薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを実施例 6 とした。

[0044] <実施例 7>

初回の焼成後に形成される薄膜の厚さを 40 nm、2 回以降の焼成後に形成される各薄膜の厚さを 40 nm とし、塗布から焼成までの工程を初回を含

めて計 8 回行ったこと以外は、実施例 3 と同様に薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを実施例 7 とした。

[0045] <実施例 8>

初回の焼成後に形成される薄膜の厚さを 80 nm、2 回以降の焼成後に形成される各薄膜の厚さを 120 nm とし、塗布から焼成までの工程を初回を含めて計 3 回行ったこと以外は、実施例 3 と同様に薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを実施例 8 とした。

[0046] <実施例 9>

初回の焼成後に形成される薄膜の厚さを 80 nm、2 回目の焼成後に形成される薄膜の厚さを 80 nm とし、塗布から焼成までの工程を初回を含めて計 2 回行い、総厚が 160 nm の誘電体薄膜を形成したこと以外は、実施例 3 と同様に薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを実施例 9 とした。

[0047] <実施例 10>

焼成の際の昇温速度を 30 °C/分としたこと以外は、実施例 3 と同様に薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを実施例 10 とした。

[0048] <実施例 11>

焼成温度を 500 °C としたこと以外は、実施例 3 と同様に薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを実施例 11 とした。

[0049] <実施例 12>

焼成温度を 600 °C としたこと以外は、実施例 3 と同様に薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを実施例 12 とした。

[0050] <実施例 13>

焼成温度を 800 °C としたこと以外は、実施例 3 と同様に薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを実施例 13 とした。

[0051] <実施例 14>

有機バリウム化合物として 2-エチル酪酸 Ba を、有機ストロンチウム化合物として 2-エチル酪酸 Sr を用いて薄膜形成用組成物を調製したこと以外は、実施例 1 と同様に薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを実施

例 1 4 とした。

[0052] <実施例 1 5>

焼成を、大気圧の窒素ガス雰囲気下で行った以外は、実施例 1 と同様に、薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを実施例 1 5 とした。

[0053] <実施例 1 6>

焼成を、大気圧の窒素ガス雰囲気下で行った以外は、実施例 2 と同様に、薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを実施例 1 6 とした。

[0054] <実施例 1 7>

焼成を、大気圧の窒素ガス雰囲気下で行った以外は、実施例 3 と同様に、薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを実施例 1 7 とした。

[0055] <実施例 1 8>

焼成を、大気圧の窒素ガス雰囲気下で行った以外は、実施例 4 と同様に、薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを実施例 1 8 とした。

[0056] <実施例 1 9>

焼成を、大気圧の窒素ガス雰囲気下で行った以外は、実施例 5 と同様に、薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを実施例 1 9 とした。

[0057] <実施例 2 0>

焼成を、大気圧の窒素ガス雰囲気下で行った以外は、実施例 6 と同様に、薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを実施例 2 0 とした。

[0058] <実施例 2 1>

焼成を、大気圧の窒素ガス雰囲気下で行った以外は、実施例 7 と同様に、薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを実施例 2 1 とした。

[0059] <実施例 2 2>

焼成を、大気圧の窒素ガス雰囲気下で行った以外は、実施例 8 と同様に、薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを実施例 2 2 とした。

[0060] <実施例 2 3>

焼成を、大気圧の窒素ガス雰囲気下で行った以外は、実施例 9 と同様に、薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを実施例 2 3 とした。

[0061] <実施例 2 4>

焼成を、大気圧の窒素ガス雰囲気下で行った以外は、実施例 1 0 と同様に、薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを実施例 2 4 とした。

[0062] <実施例 2 5>

焼成を、大気圧の窒素ガス雰囲気下で行った以外は、実施例 1 1 と同様に、薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを実施例 2 5 とした。

[0063] <実施例 2 6>

焼成を、大気圧の窒素ガス雰囲気下で行った以外は、実施例 1 2 と同様に、薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを実施例 2 6 とした。

[0064] <実施例 2 7>

焼成を、大気圧の窒素ガス雰囲気下で行った以外は、実施例 1 3 と同様に、薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを実施例 2 7 とした。

[0065] <実施例 2 8>

焼成を、大気圧の窒素ガス雰囲気下で行った以外は、実施例 1 4 と同様に、薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを実施例 2 8 とした。

[0066] <比較例 1>

薄膜形成用組成物中における Ba、Sr、Ti のモル比、即ち形成後の誘電体薄膜における Ba、Sr、Ti のモル比を 1 0 : 9 0 : 1 0 0 としたこと以外は、実施例 1 と同様に薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを比較例 1 とした。

[0067] <比較例 2>

薄膜形成用組成物中における Ba、Sr、Ti のモル比、即ち形成後の誘電体薄膜における Ba、Sr、Ti のモル比を 3 0 : 7 0 : 1 0 0 としたこと以外は、実施例 1 と同様に薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを比較例 2 とした。

[0068] <比較例 3>

薄膜形成用組成物中における Ba、Sr、Ti のモル比、即ち形成後の誘電体薄膜における Ba、Sr、Ti のモル比を 9 0 : 1 0 : 1 0 0 としたこ

と以外は、実施例 1 と同様に薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを比較例 3 とした。

[0069] <比較例 4>

薄膜形成用組成物中における Ba、Sr、Ti のモル比、即ち形成後の誘電体薄膜における Ba、Sr、Ti のモル比を 100 : 0 : 100 としたこと以外は、実施例 1 と同様に薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを比較例 4 とした。

[0070] <比較例 5>

初回の焼成後に形成される薄膜の厚さを 10 nm、2 回以降の焼成後に形成される各薄膜の厚さを 10 nm とし、塗布から焼成までの工程を初回を含めて計 32 回行ったこと以外は、実施例 3 と同様に薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを比較例 5 とした。

[0071] <比較例 6>

初回の焼成後に形成される薄膜の厚さを 160 nm、2 回目の焼成後に形成される薄膜の厚さを 160 nm とし、塗布から焼成までの工程を初回を含めて計 2 回行ったこと以外は、実施例 3 と同様に薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを比較例 6 とした。

[0072] <比較例 7>

初回の焼成後に形成される薄膜の厚さを 320 nm とし、塗布から焼成までの工程を計 1 回で行ったこと以外は、実施例 3 と同様に薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを比較例 7 とした。

[0073] <比較例 8>

塗布から焼成までの工程を初回を含めて計 10 回行い、総厚が 800 nm の誘電体薄膜を形成したこと以外は、実施例 3 と同様に薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを比較例 8 とした。

[0074] <比較例 9>

初回の焼成後に形成される薄膜の厚さを 80 nm とし、塗布から焼成までの工程を計 1 回で行い、総厚が 80 nm の誘電体薄膜を形成したこと以外は

、実施例 3 と同様に薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを比較例 9 とした。

[0075] <比較例 10>

焼成の際の昇温速度を 60℃/分としたこと以外は、実施例 3 と同様に薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを比較例 10 とした。

[0076] <比較例 11>

焼成の際の昇温速度を 100℃/分としたこと以外は、実施例 3 と同様に薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを比較例 11 とした。

[0077] <比較例 12>

焼成の際の昇温速度を 600℃/分としたこと以外は、実施例 3 と同様に薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを比較例 12 とした。

[0078] <比較例 13>

焼成温度を 450℃としたこと以外は、実施例 3 と同様に薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを比較例 13 とした。

[0079] <比較例 14>

焼成温度を 900℃としたこと以外は、実施例 3 と同様に薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを比較例 14 とした。

[0080] <比較例 15>

焼成を、大気圧の窒素ガス雰囲気下で行った以外は、比較例 1 と同様に、薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを比較例 15 とした。

[0081] <比較例 16>

焼成を、大気圧の窒素ガス雰囲気下で行った以外は、比較例 2 と同様に、薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを比較例 16 とした。

[0082] <比較例 17>

焼成を、大気圧の窒素ガス雰囲気下で行った以外は、比較例 3 と同様に、薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを比較例 17 とした。

[0083] <比較例 18>

焼成を、大気圧の窒素ガス雰囲気下で行った以外は、比較例 4 と同様に、

薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを比較例 18 とした。

[0084] <比較例 19>

焼成を、大気圧の窒素ガス雰囲気下で行った以外は、比較例 5 と同様に、薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを比較例 19 とした。

[0085] <比較例 20>

焼成を、大気圧の窒素ガス雰囲気下で行った以外は、比較例 6 と同様に、薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを比較例 20 とした。

[0086] <比較例 21>

焼成を、大気圧の窒素ガス雰囲気下で行った以外は、比較例 7 と同様に、薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを比較例 21 とした。

[0087] <比較例 22>

焼成を、大気圧の窒素ガス雰囲気下で行った以外は、比較例 8 と同様に、薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを比較例 22 とした。

[0088] <比較例 23>

焼成を、大気圧の窒素ガス雰囲気下で行った以外は、比較例 9 と同様に、薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを比較例 23 とした。

[0089] <比較例 24>

焼成を、大気圧の窒素ガス雰囲気下で行った以外は、比較例 10 と同様に、薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを比較例 24 とした。

[0090] <比較例 25>

焼成を、大気圧の窒素ガス雰囲気下で行った以外は、比較例 11 と同様に、薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを比較例 25 とした。

[0091] <比較例 26>

焼成を、大気圧の窒素ガス雰囲気下で行った以外は、比較例 12 と同様に、薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを比較例 26 とした。

[0092] <比較例 27>

焼成を、大気圧の窒素ガス雰囲気下で行った以外は、比較例 13 と同様に、薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを比較例 27 とした。

[0093] <比較例 28>

焼成を、大気圧の窒素ガス雰囲気下で行った以外は、比較例 14 と同様に、薄膜キャパシタを得た。この薄膜キャパシタを比較例 28 とした。

[0094] <比較試験及び評価>

実施例 1～28 及び比較例 1～28 で得られた薄膜キャパシタについて、チューナビリティを評価した。これらの結果を以下の表 1 及び表 2 に示す。

[0095] 具体的には、薄膜キャパシタの Pt 下部電極と Pt 上部電極間に、温度 23℃、周波数 1 MHz にて 5 V までの電圧を印加し、電圧を印加しないときの静電容量 C_{0V} と、5 V の電圧を印加したときの静電容量 C_{5V} から、次の式 (1) より算出される静電容量の変化率 T を測定した。なお、静電容量の変化率 T は、インピーダンスマテリアルアナライザ（ヒューレット・パッカード社製 型式名：HP 4291A）を用いて測定した。

[0096]
$$T = (C_{0V} - C_{5V}) / C_{0V} \times 100 \quad (1)$$

[0097]

[表1]

	誘電体薄膜の成膜条件										評価
	組成物のモル比			焼成条件			誘電体薄膜の厚さ[nm]			塗布から焼成 までの工程の回数	チューナビリティ [%]
	Ba	Sr	Ti	昇温速度 [℃/分]	焼成温度 [℃]	雰囲気	初回	2回以降 の各層	総厚		
実施例 1	45	55	100	5	700	大気	80	80	320	4	60
実施例 2	50	50	100	5	700	大気	80	80	320	4	66
実施例 3	70	30	100	5	700	大気	80	80	320	4	77
実施例 4	75	25	100	5	700	大気	80	80	320	4	63
実施例 5	70	30	95	5	700	大気	80	80	320	4	83
実施例 6	70	30	105	5	700	大気	80	80	320	4	65
実施例 7	70	30	100	5	700	大気	40	40	320	8	86
実施例 8	70	30	100	5	700	大気	80	120	320	3	74
実施例 9	70	30	100	5	700	大気	80	80	160	2	83
実施例10	70	30	100	30	700	大気	80	80	320	4	62
実施例11	70	30	100	5	500	大気	80	80	320	4	60
実施例12	70	30	100	5	600	大気	80	80	320	4	64
実施例13	70	30	100	5	800	大気	80	80	320	4	79
実施例14	45	55	100	5	700	大気	80	80	320	4	62

[0098]

[表2]

	誘電体薄膜の成膜条件										評価
	組成物のモル比			焼成条件			誘電体薄膜の厚さ[nm]			塗布から焼成 までの工程の回数	チューナビリティ [%]
	Ba	Sr	Ti	昇温速度 [℃/分]	焼成温度 [℃]	雰囲気	初回	2回以降の 各層	総厚		
実施例15	45	55	100	5	700	大気圧のN ₂	80	80	320	4	63
実施例16	50	50	100	5	700	大気圧のN ₂	80	80	320	4	65
実施例17	70	30	100	5	700	大気圧のN ₂	80	80	320	4	80
実施例18	75	25	100	5	700	大気圧のN ₂	80	80	320	4	60
実施例19	70	30	95	5	700	大気圧のN ₂	80	80	320	4	80
実施例20	70	30	105	5	700	大気圧のN ₂	80	80	320	4	68
実施例21	70	30	100	5	700	大気圧のN ₂	40	40	320	8	88
実施例22	70	30	100	5	700	大気圧のN ₂	80	120	320	3	72
実施例23	70	30	100	5	700	大気圧のN ₂	80	80	160	2	85
実施例24	70	30	100	30	700	大気圧のN ₂	80	80	320	4	63
実施例25	70	30	100	5	500	大気圧のN ₂	80	80	320	4	60
実施例26	70	30	100	5	600	大気圧のN ₂	80	80	320	4	68
実施例27	70	30	100	5	800	大気圧のN ₂	80	80	320	4	75
実施例28	45	55	100	5	700	大気圧のN ₂	80	80	320	4	66

[0099]

[表3]

	誘電体薄膜の成膜条件										評価	
	組成物のモル比			焼成条件			誘電体薄膜の厚さ[nm]			塗布から焼成 までの工程の回数		チューナビリティ [%]
	Ba	Sr	Ti	昇温速度 [℃/分]	焼成温度 [℃]	雰囲気	初回	2回以降の 各層	総厚			
比較例 1	10	90	100	5	700	大気	80	80	320	4	12	
比較例 2	30	70	100	5	700	大気	80	80	320	4	30	
比較例 3	90	10	100	5	700	大気	80	80	320	4	30	
比較例 4	100	0	100	5	700	大気	80	80	320	4	29	
比較例 5	70	30	100	5	700	大気	10	10	320	32	—	
比較例 6	70	30	100	5	700	大気	160	160	320	2	51	
比較例 7	70	30	100	5	700	大気	320	—	320	1	43	
比較例 8	70	30	100	5	700	大気	80	80	800	10	50	
比較例 9	70	30	100	5	700	大気	80	—	80	1	—	
比較例10	70	30	100	60	700	大気	80	80	320	4	43	
比較例11	70	30	100	100	700	大気	80	80	320	4	34	
比較例12	70	30	100	600	700	大気	80	80	320	4	28	
比較例13	70	30	100	5	450	大気	80	80	320	4	32	
比較例14	70	30	100	5	900	大気	80	80	320	4	83	

[0100]

[表4]

	誘電体薄膜の成膜条件										評価
	組成物のモル比			焼成条件			誘電体薄膜の厚さ [nm]			塗布から焼成までの工程の回数	チューナビリティ [%]
	Ba	Sr	Ti	昇温速度 [℃/分]	焼成温度 [℃]	雰囲気	初回	2回以降の各層	総厚		
比較例15	10	90	100	5	700	大気圧のN ₂	80	80	320	4	17
比較例16	30	70	100	5	700	大気圧のN ₂	80	80	320	4	35
比較例17	90	10	100	5	700	大気圧のN ₂	80	80	320	4	32
比較例18	100	0	100	5	700	大気圧のN ₂	80	80	320	4	31
比較例19	70	30	100	5	700	大気圧のN ₂	10	10	320	32	—
比較例20	70	30	100	5	700	大気圧のN ₂	160	160	320	2	45
比較例21	70	30	100	5	700	大気圧のN ₂	320	—	320	1	45
比較例22	70	30	100	5	700	大気圧のN ₂	80	80	800	10	52
比較例23	70	30	100	5	700	大気圧のN ₂	80	—	80	1	—
比較例24	70	30	100	60	700	大気圧のN ₂	80	80	320	4	39
比較例25	70	30	100	100	700	大気圧のN ₂	80	80	320	4	36
比較例26	70	30	100	600	700	大気圧のN ₂	80	80	320	4	25
比較例27	70	30	100	5	450	大気圧のN ₂	80	80	320	4	33
比較例28	70	30	100	5	900	大気圧のN ₂	80	80	320	4	80

[0101] 表1及び表3から明らかなように、Ba、Sr、Tiのモル比が規定範囲から外れる比較例1～4では、十分なチューナビリティが得られなかった。

[0102] また、初回の焼成後に形成される薄膜の厚さが20nm未満であり、塗布から焼成までの工程を9回を超えて行った比較例5では、ヒロックが生じ、このヒロックが原因となって、十分な絶縁耐圧が得られなかった。一方、初回の焼成後に形成される薄膜の厚さが80nmを超える比較例6、1回の塗布から焼成までの工程で誘電体薄膜を形成した比較例7では、所望の柱状晶が得られず、チューナビリティが低い結果となった。また、誘電体薄膜の総厚が600nmを超えて行った比較例8においても、高い比誘電率が得られず、結果として、十分なチューナビリティが得られなかった。総厚が100nm未満であり、1回の塗布から焼成までの工程で誘電体薄膜を形成した比

較例 9 では、十分な絶縁耐圧が得られなかった。

[0103] また、昇温速度 50℃/分を超えて焼成を行った比較例 10～12 においても、所望の柱状晶は得られず、十分なチューナビリティが得られなかった。

[0104] 更に、焼成温度 500℃未満で焼成を行った比較例 13 では、十分な結晶性が得られないため、十分なチューナビリティが得られず、焼成温度 800℃を超えて焼成を行った比較例 14 では、高いチューナビリティは得られたものの、Pt 下部電極に変質が生じる結果となった。

[0105] 一方、いずれの条件をも満たす実施例 1～14 では、すべての項目において、優れた結果を示した。

[0106] また、表 2 及び表 4 から明らかなように、焼成雰囲気は大気圧の窒素ガス雰囲気下で行った実施例 15～28 においても、すべての項目において、優れた結果を示した。

符号の説明

- [0107]
- | | |
|-----|-------|
| 1 1 | 基板 |
| 1 2 | 絶縁体膜 |
| 1 3 | 密着層 |
| 1 4 | 下部電極 |
| 1 6 | 誘電体薄膜 |
| 1 7 | 上部電極 |

請求の範囲

[請求項1]

有機バリウム化合物、有機ストロンチウム化合物及びチタンアルコキシドを、モル比が $Ba : Sr : Ti = 1 - x : x : y$ となるように有機溶媒中に溶解してなる $Ba_{1-x}Sr_xTi_yO_3$ 薄膜形成用組成物を支持体上に塗布して乾燥し、塗膜を形成した後、前記塗膜が形成された支持体を焼成することにより、組成が $Ba_{1-x}Sr_xTi_yO_3$ の誘電体薄膜を形成する方法において、

前記塗布から焼成までの工程は2～9回行い、

初回の焼成後に形成される薄膜の厚さは20～80nmとし、

2回目以降の焼成後に形成される各薄膜の厚さは20～200nm未満とし、

前記初回から2～9回までのそれぞれの焼成は大気圧雰囲気下、昇温速度1～50℃/分で500～800℃の範囲内の所定の温度まで昇温させることにより行い、

前記誘電体薄膜の総厚は100～600nmとし、

前記誘電体薄膜の組成を示す前記 x 及び y の値は $0.2 < x < 0.6$ 、かつ $0.9 < y < 1.1$ とする

ことを特徴とする誘電体薄膜の形成方法。

[請求項2]

基板と、前記基板上に形成された絶縁体膜と、前記絶縁体膜上に形成された密着層と、前記密着層上に形成された下部電極と、前記下部電極上に請求項1記載の形成方法により形成された誘電体薄膜と、前記誘電体薄膜上に形成された上部電極とを有し、

次の式(1)で示される印加電圧による静電容量の変化率 T が60%以上であることを特徴とする薄膜キャパシタ。

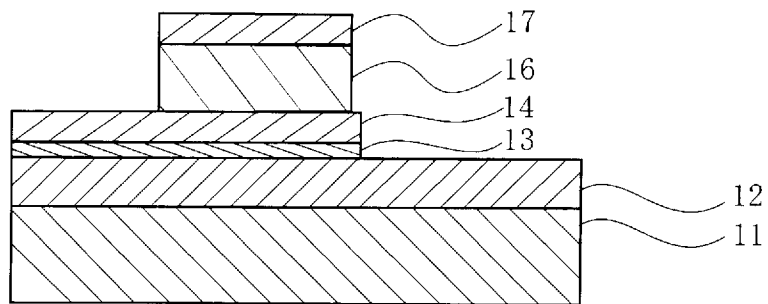
$$T = (C_{0V} - C_{5V}) / C_{0V} \times 100$$

(1)

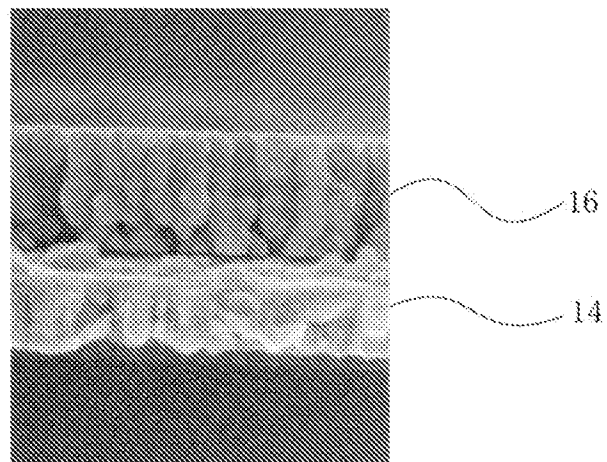
但し、式(1)中、 C_{0V} は、印加電圧がないときの静電容量であり、 C_{5V} は、印加電圧が5Vのときの静電容量を示す。

- [請求項3] 請求項 1 記載の形成方法により形成され、縦断面において柱状晶が厚さ方向を縦にして複数並んだ微細組織を有する誘電体薄膜。
- [請求項4] 請求項 2 記載の薄膜キャパシタを備えたチューナブルデバイス。

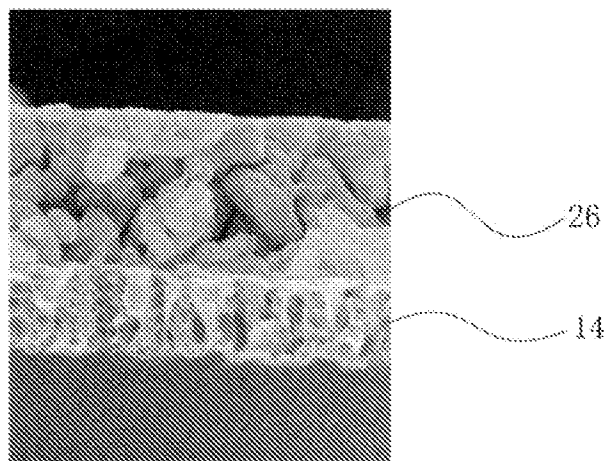
[図1]



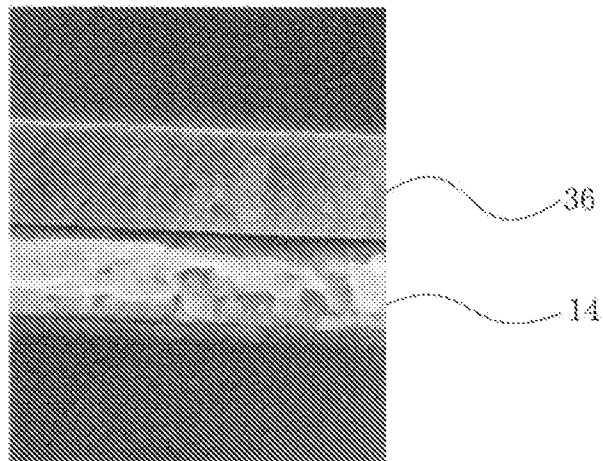
[図2]



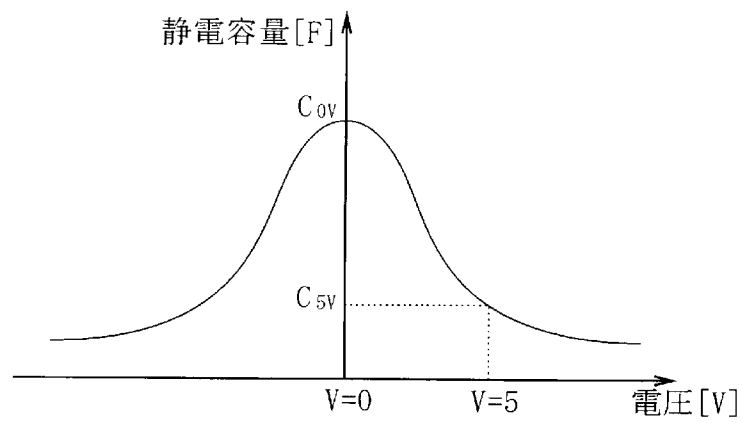
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/065059

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G23/00(2006.01)i, C04B35/46(2006.01)i, H01G4/12(2006.01)i,
H01G4/33(2006.01)i

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)

C01G23/00, C04B35/46, H01G4/12, H01G4/33

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

Science Direct, WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-19432 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 25 January 2007 (25.01.2007), claims 1 to 6; paragraphs [0060] to [0083] (Family: none)	1, 3 2, 4
Y	JP 2008-53563 A (Taiyo Yuden Co., Ltd.), 06 March 2008 (06.03.2008), claims 1 to 4; paragraphs [0012] to [0025]; fig. 1 to 5 (Family: none)	2, 4
A	JP 2000-351623 A (Mitsubishi Materials Corp.), 19 December 2000 (19.12.2000), paragraphs [0051], [0055] to [0072] (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 September, 2010 (24.09.10)

Date of mailing of the international search report
05 October, 2010 (05.10.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/065059

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-52713 A (Mitsubishi Materials Corp.), 25 February 1997 (25.02.1997), claims 1 to 5; paragraphs [0033] to [0074] & US 5645634 A & KR 10-0432621 B1	1-4
A	JP 9-78249 A (Fujitsu Ltd.), 25 March 1997 (25.03.1997), claims 1 to 3 (Family: none)	1-4
A	JP 1-308801 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 13 December 1989 (13.12.1989), claims (Family: none)	1-4
A	JP 60-236404 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 25 November 1985 (25.11.1985), claims (Family: none)	1-4
A	WO 2005/089051 A2 (ENERGENIUS INC.), 29 September 2005 (29.09.2005), claims 1 to 21; fig. 3 & US 2008/0171176 A1	1-4
A	US 6803134 B1 (THE UNITED STATES OF AMERICA AS REPRESENTED BY THE SECRETARY OF THE ARMY), 12 October 2004 (12.10.2004), claims 1 to 19 (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01G23/00(2006.01)i, C04B35/46(2006.01)i, H01G4/12(2006.01)i, H01G4/33(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. C01G23/00, C04B35/46, H01G4/12, H01G4/33

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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)

Science Direct, WPI

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 請求項の番号
X Y	JP 2007-19432 A (東京応化工業株式会社) 2007.01.25, 請求項 1-6, [0060]-[0083] (ファミリーなし)	1, 3 2, 4
Y	JP 2008-53563 A (太陽誘電株式会社) 2008.03.06, 請求項 1-4, [0012]-[0025], 図 1-5 (ファミリーなし)	2, 4
A	JP 2000-351623 A (三菱マテリアル株式会社) 2000.12.19, [0051], [0055]-[0072] (ファミリーなし)	1-4

☒ 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

2 4 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 5 . 1 0 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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

4 G

2 9 2 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 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 請求項の番号
A	JP 9-52713 A (三菱マテリアル株式会社) 1997. 02. 25, 請求項 1-5, [0033]-[0074] & US 5645634 A & KR 10-0432621 B1	1-4
A	JP 9-78249 A (富士通株式会社) 1997. 03. 25, 請求項 1-3 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 1-308801 A (株式会社村田製作所) 1989. 12. 13, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 60-236404 A (日本曹達株式会社) 1985. 11. 25, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	WO 2005/089051 A2 (ENERGENIUS INC.) 2005. 09. 29, Claims 1-21, FIG. 3 & US 2008/0171176 A1	1-4
A	US 6803134 B1 (THE UNITED STATES OF AMERICA AS REPRESENTED BY THE SECRETARY OF THE ARMY) 2004. 10. 12, Claims 1-19 (ファミリーなし)	1-4