

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6247684号
(P6247684)

(45) 発行日 平成29年12月13日 (2017.12.13)

(24) 登録日 平成29年11月24日 (2017.11.24)

(51) Int. Cl.	F I	
HO 1 L 21/316 (2006.01)	HO 1 L 21/316	G
HO 1 L 27/11507 (2017.01)	HO 1 L 21/316	M
HO 1 L 21/822 (2006.01)	HO 1 L 27/11507	
HO 1 L 27/04 (2006.01)	HO 1 L 27/04	C
HO 1 G 4/12 (2006.01)	HO 1 G 4/12	3 5 8
請求項の数 25 (全 29 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-506721 (P2015-506721)	(73) 特許権者	503360115
(86) (22) 出願日	平成26年3月12日 (2014.3.12)		国立研究開発法人科学技術振興機構
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/056507		埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(87) 国際公開番号	W02014/148336	(74) 代理人	100125450
(87) 国際公開日	平成26年9月25日 (2014.9.25)		弁理士 河野 広明
審査請求日	平成28年10月13日 (2016.10.13)	(72) 発明者	下田 達也
(31) 優先権主張番号	特願2013-59219 (P2013-59219)		日本国石川県能美市旭台1-50
(32) 優先日	平成25年3月22日 (2013.3.22)	(72) 発明者	徳光 永輔
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		日本国石川県金沢市西泉4-128 グリー ンハイツ1番館
		(72) 発明者	尾上 允敏
			アメリカ合衆国 イリノイ州 エバンスト ン 1400 シカゴ アベニュー 50 5
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 誘電体層及び誘電体層の製造方法、並びに固体電子装置及び固体電子装置の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ピスマス (Bi) とニオブ (Nb) とからなる酸化物 (不可避不純物を含み得る) によって構成される第1酸化物層と、ランタン (La) とタンタル (Ta) とからなる酸化物、ランタン (La) とジルコニウム (Zr) とからなる酸化物、及びストロンチウム (Sr) とタンタル (Ta) とからなる酸化物の群から選択される1種の酸化物 (不可避不純物を含み得る) によって構成される第2酸化物層との積層酸化物からなり、かつ

前記第1酸化物層がパイロクロア型結晶構造の結晶相を有するとともに、前記ピスマス (Bi) を1としたときに前記ニオブ (Nb) の原子組成比が、0.33以上3以下である、

誘電体層。

【請求項2】

前記第2酸化物層が、ランタン (La) とタンタル (Ta) とからなる酸化物 (不可避不純物を含み得る) からなり、かつ前記ランタン (La) を1としたときの前記タンタル (Ta) の原子組成比が、0.11以上9以下である、

請求項1に記載の誘電体層。

【請求項3】

前記第2酸化物層が、ランタン (La) とジルコニウム (Zr) とからなる酸化物 (不可避不純物を含み得る) からなり、かつ前記ランタン (La) を1としたときに前記ジルコニウム (Zr) が0.11以上9以下である、

10

20

請求項 1 に記載の誘電体層。

【請求項 4】

前記第 1 酸化物層が、結晶相及びアモルファス相を含む、
請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載の誘電体層。

【請求項 5】

前記第 2 酸化物層が、実質的にアモルファス相である、
請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載の誘電体層。

【請求項 6】

請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載の誘電体層を備える、
固体電子装置。

10

【請求項 7】

電極層と前記誘電体層とが、それぞれ一層積み重ねられた構造を一部に備える、
請求項 6 に記載の固体電子装置。

【請求項 8】

前記電極層が、ランタン (La) とニッケル (Ni) とからなる酸化物、アンチモン (Sb) と錫 (Sn) とからなる酸化物、及びインジウム (In) と錫 (Sn) とからなる酸化物の群から選択される 1 種の電極用酸化物 (不可避不純物を含み得る) によって構成される、

請求項 7 に記載の固体電子装置。

【請求項 9】

前記固体電子装置が、キャパシター、金属酸化物半導体接合電界効果トランジスタ、半導体装置、及び微小電気機械システムの群から選択される 1 種である、

20

請求項 6 乃至請求項 8 のいずれか 1 項に記載の固体電子装置。

【請求項 10】

ビスマス (Bi) を含む前駆体及びニオブ (Nb) を含む前駆体を溶質とする前駆体溶液を溶質とする前駆体溶液である第 1 前駆体溶液を出発材とする第 1 前駆体層を、酸素含有雰囲気中において加熱することにより、前記ビスマス (Bi) と前記ニオブ (Nb) からなる第 1 酸化物層 (不可避不純物を含み得る) を形成する第 1 酸化物層形成工程と、

ランタン (La) を含む前駆体及びタンタル (Ta) を含む前駆体を溶質とする前駆体溶液、ランタン (La) を含む前駆体及びジルコニウム (Zr) を含む前駆体を溶質とする前駆体溶液、及びストロンチウム (Sr) を含む前駆体及びタンタル (Ta) を含む前駆体を溶質とする前駆体溶液の群から選択される 1 種の第 2 前駆体溶液を出発材とする第 2 前駆体層を、酸素含有雰囲気中において加熱することにより、前記ランタン (La) と前記タンタル (Ta)、前記ランタン (La) と前記ジルコニウム (Zr)、又は前記ストロンチウム (Sr) と前記タンタル (Ta) とからなる第 2 酸化物層 (不可避不純物を含み得る) を、前記第 1 酸化物層上又は下に形成する第 2 酸化物層形成工程とを含み、か

30

前記第 1 酸化物層がパイロクロア型結晶構造の結晶相を有するとともに、前記ビスマス (Bi) を 1 としたときに前記ニオブ (Nb) の原子組成比が、0.33 以上 3 以下である、

40

誘電体層の製造方法。

【請求項 11】

前記第 1 酸化物層を形成するための加熱温度が、450 以上 700 以下である、
請求項 10 に記載の誘電体層の製造方法。

【請求項 12】

前記第 2 酸化物層を形成するための加熱温度が、250 以上 700 以下である、
請求項 10 又は請求項 11 に記載の誘電体層の製造方法。

【請求項 13】

前記第 1 酸化物層が、結晶相及びアモルファス相を含む、
請求項 10 乃至請求項 12 のいずれか 1 項に記載の誘電体層の製造方法。

50

【請求項 14】

前記第2酸化物層が、実質的にアモルファス相である、
請求項10乃至請求項13のいずれか1項に記載の誘電体層の製造方法。

【請求項 15】

請求項10乃至請求項14のいずれか1項に記載の誘電体層の製造工程を含む、
固体電子装置の製造方法。

【請求項 16】

前記第1酸化物層形成工程と前記第2酸化物層形成工程とを、
第1電極層を形成する第1電極層形成工程と、前記第1電極層との間に前記第1酸化物層と前記第2酸化物層とを挟むように形成される第2電極層を形成する第2電極層形成工程との間に行い、かつ

10

前記第1電極層形成工程、前記第1酸化物層形成工程、前記第2酸化物層形成工程、及び前記第2電極層形成工程が、それぞれ1回行われる、

請求項15に記載の固体電子装置の製造方法。

【請求項 17】

前記第1電極層を形成する工程及び/又は前記第2電極層を形成する工程が、
ランタン(La)を含む前駆体及びニッケル(Ni)を含む前駆体を溶質とする前駆体溶液、アンチモン(Sb)を含む前駆体及び錫(Sn)を含む前駆体を溶質とする前駆体溶液、又はインジウム(In)を含む前駆体と錫(Sn)を含む前駆体を溶質とする前駆体溶液である電極層用前駆体溶液を出発材とする電極層用前駆体層を、酸素含有雰囲気中において加熱することにより、前記ランタン(La)と前記ニッケル(Ni)とからなる酸化物、前記アンチモン(Sb)と前記錫(Sn)とからなる酸化物、又は前記インジウム(In)と前記錫(Sn)とからなる酸化物である電極層用酸化物(不可避不純物を含み得る)を形成する工程である、

20

請求項16に記載の固体電子装置の製造方法。

【請求項 18】

前記電極層用酸化物を形成するための加熱温度が、500 以上900 以下である、
請求項16又は請求項17に記載の固体電子装置の製造方法。

【請求項 19】

前記第1酸化物層形成工程及び/又は前記第2酸化物層形成工程において、
前記第1前駆体溶液を出発材とする第1前駆体層又は前記第2前駆体溶液を出発材とする第2前駆体層を、前記第1酸化物層又は前記第2酸化物層を形成する前に、酸素含有雰囲気中において、80 以上300 以下で加熱した状態で型押し加工を施すことにより、前記第1前駆体層又は前記第2前駆体層に対して型押し構造を形成する型押し工程をさらに含む、

30

請求項15乃至請求項18のいずれか1項に記載の固体電子装置の製造方法。

【請求項 20】

前記第1電極層及び/又は前記第2電極層の形成工程において、
前記電極層用前駆体溶液を出発材とする電極層用前駆体層を、前記電極層用酸化物を形成する前に、酸素含有雰囲気中において、80 以上300 以下で加熱した状態で型押し加工を施すことにより、前記電極層用前駆体層に対して型押し構造を形成する型押し工程をさらに含む、

40

請求項17に記載の固体電子装置の製造方法。

【請求項 21】

前記型押し工程において、1MPa以上20MPa以下の範囲内の圧力で前記型押し加工を施す、

請求項19又は請求項20に記載の固体電子装置の製造方法。

【請求項 22】

前記型押し工程において、予め、80 以上300 以下の範囲内の温度に加熱した型を用いて前記型押し加工を施す、

50

請求項 19 又は請求項 20 に記載の固体電子装置の製造方法。

【請求項 23】

前記固体電子装置が、キャパシター、金属酸化物半導体接合電界効果トランジスタ、半導体装置、及び微小電気機械システムの群から選択される 1 種である、

請求項 15 乃至請求項 22 のいずれか 1 項に記載の固体電子装置の製造方法。

【請求項 24】

ビスマス (Bi) とニオブ (Nb) とからなる酸化物 (不可避不純物を含み得る) によって構成される第 1 酸化物層と、ストロンチウム (Sr) とタンタル (Ta) とからなる酸化物 (不可避不純物を含み得る) によって構成される第 2 酸化物層との積層酸化物からなり、かつ

10

前記第 1 酸化物層がパイロクロア型結晶構造の結晶相を有する、
誘電体層。

【請求項 25】

前記ストロンチウム (Sr) を 1 としたときにタンタル (Ta) が 0.11 以上 9 以下である、

請求項 24 に記載の誘電体層。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、誘電体層及び誘電体層の製造方法、並びに固体電子装置及び固体電子装置の製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

従来から、固体電子装置においては、高速動作の期待できる強誘電体薄膜を備えた装置が開発されている。固体電子装置に用いる誘電体材料として、金属酸化物が現在盛んに開発されているが、Pb を含まず、比較的低温で焼成可能な誘電セラミックスとして、BiNbO₄ が挙げられる。この BiNbO₄ については、固相成長法によって形成された BiNbO₄ の誘電特性が報告されている (非特許文献 1)。また、未だ出願公開はされていないが、本願出願人は、製造工程の簡素化がより図れるとともに、比較的高い絶縁性と比誘電率を備えた、ある特殊な結晶構造を有する結晶相を備えたビスマス (Bi) とニオブ (Nb) とからなる酸化物層 (不可避不純物を含み得る) とその製造方法に関する発明を出願している (特許文献 1 及び 2)。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特願 2011-245915

【特許文献 2】特願 2011-245916

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献 1】Effect of phase transition on the microwave dielectric properties of BiNbO₄, Eung Soo Kim, Woong Choi, Journal of the European Ceramic Society 26 (2006) 1761-1766

40

【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、従来技術である固相成長法によって形成された BiNbO₄ による誘電体の比誘電率は高くないため、積層キャパシターの誘電体として用いるには、さらに誘電特性を向上させる必要がある。また、積層キャパシターに限らず、各種の固体電子装置 (

50

例えば、半導体装置、又は微小電気機械システム)に適用し得る高性能の誘電体の開発も、産業界から強く望まれている。

【0006】

また、従来技術では、真空プロセスやフォトリソグラフィ法を用いたプロセス等、比較的長時間、及び/又は高価な設備を要するプロセスが一般的であるため、原材料や製造エネルギーの使用効率が非常に悪くなる。上述のような製造方法が採用された場合、積層キャパシターを製造するために多くの処理と長時間を要するため、工業性ないし量産性の観点から好ましくない。また、従来技術には、大面積化が比較的困難であるという問題も存在する。

【0007】

本出願人がこれまでに願した発明は、従来技術における上述の各技術課題に対する幾つかの解決手段を提案するが、積層キャパシター又は上述のその他の各種の固体電子装置に採用される誘電体及び電極の最適化に向けた研究及び開発は、未だ道半ばである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、上述の諸問題の少なくとも1つを解決することにより、酸化物を少なくとも誘電体層に適用した積層キャパシター又は上述のその他の各種の固体電子装置の高性能化、又はそのような積層キャパシター又は上述のその他の各種の固体電子装置の製造プロセスの簡素化と省エネルギー化を実現する。その結果、本発明は、工業性ないし量産性に優れた積層キャパシター又は上述のその他の各種の固体電子装置の提供に大きく貢献するものである。

【0009】

本願発明者らは、数多く存在する酸化物の中から、積層キャパシター又は上述のその他の各種の固体電子装置に用いられる、誘電体及び/又は電極層としての機能を適切に発揮させる酸化物の選定と組み合わせについて鋭意研究と分析を重ねた。興味深いことに、例えば、誘電体としての酸化物の性能が高い場合であっても、電極層間で挟み込んだときに誘電体としての性能の高さが全く活かされない場合や、誘電体としてはほとんど機能しない場合がある。

【0010】

しかしながら、本願発明者らは、多くの試行錯誤と詳細な分析の結果、積層キャパシター又は上述のその他の各種の固体電子装置に用いられる誘電体のある特定の酸化物層の組み合わせによって形成した特殊な積層構造とすることにより、誘電体層の性能を適切に発揮させることができることを知見した。加えて、その特殊な構造を採用すれば、その誘電体層を電極層間に挟み込むように、換言すれば、いわばサンドイッチ構造となるように配置することにより、さらに別の態様として誘電体層の性能を効果的に発揮させることができることを知見した。また、そのような誘電体層を少なくとも一層備えることにより、積層キャパシター又は上述のその他の各種の固体電子装置の高性能化が実現し得ることも、本願発明者らは併せて知見した。

【0011】

加えて、発明者らは、電極層についても特定の酸化物層を適用することにより、電極層及び誘電体層のいずれもが酸化物層を用いて形成されることを見出した。さらに、発明者らは、それらの特定の誘電体層及び/又は電極層が、製造工程の簡素化がより図れる材料となり得ることを見出した。本発明は上述の各視点に基づいて創出された。

【0012】

本発明の1つの誘電体層は、ビスマス(Bi)とニオブ(Nb)とからなる酸化物、又はビスマス(Bi)と亜鉛(Zn)とニオブ(Nb)とからなる酸化物(不可避不純物を含み得る)によって構成される第1酸化物層31と、ランタン(La)とタンタル(Ta)とからなる酸化物、ランタン(La)とジルコニウム(Zr)とからなる酸化物、及びストロンチウム(Sr)とタンタル(Ta)とからなる酸化物の群から選択される1種の酸化物(不可避不純物を含み得る)によって構成される第2酸化物層32との積層酸化物

10

20

30

40

50

からなる。

【 0 0 1 3 】

この誘電体層は、上述の特定の第 1 酸化物層と上述の特定の第 2 酸化物層とが積層された積層酸化物からなる。ここで、発明者らの研究の結果、第 1 酸化物は、比較的高誘電率ではあるが、リーク電流値が大きく、表面の平坦性が低いことが分かった。一方、第 2 酸化物は、比較的低誘電率ではあるが、リーク電流値が非常に小さく、表面平坦性に優れていることが分かった。そして、興味深いことに、発明者らが第 1 酸化物層と第 2 酸化物層とを積層した積層酸化物の調査と分析を行った結果、この積層酸化物が、リーク電流値及び平坦性に関しては第 2 酸化物の良さを活用し、誘電率に関しては第 1 酸化物の良さを活用していると考えられる結果が得られた。

10

【 0 0 1 4 】

また、本発明の 1 つの固体電子装置は、ビスマス (B i) とニオブ (N b) とからなる酸化物、又はビスマス (B i) と亜鉛 (Z n) とニオブ (N b) とからなる酸化物 (不可避不純物を含み得る) によって構成される第 1 酸化物層 3 1 と、ランタン (L a) とタンタル (T a) とからなる酸化物、ランタン (L a) とジルコニウム (Z r) とからなる酸化物、及びストロンチウム (S r) とタンタル (T a) とからなる酸化物の群から選択される 1 種の酸化物 (不可避不純物を含み得る) によって構成される第 2 酸化物層 3 2 との積層酸化物からなる誘電体層を備える。

【 0 0 1 5 】

この固体電子装置は、上述の特定の第 1 酸化物層と上述の特定の第 2 酸化物層とが積層された積層酸化物からなる誘電体層を備える。ここで、発明者らの研究の結果、第 1 酸化物は、比較的高誘電率ではあるが、リーク電流値が大きく、表面の平坦性が低いことが分かった。一方、第 2 酸化物は、比較的低誘電率ではあるが、リーク電流値が非常に小さく、表面平坦性に優れていることが分かった。そして、興味深いことに、発明者らが第 1 酸化物層と第 2 酸化物層とを積層した積層酸化物の調査と分析を行った結果、この積層酸化物が、リーク電流値及び平坦性に関しては第 2 酸化物の良さを活用し、誘電率に関しては第 1 酸化物の良さを活用していると考えられる結果が得られた。

20

【 0 0 1 6 】

なお、電極層と上述の誘電体層とが、それぞれ一層積み重ねられた構造を一部に備えていることも、上述の固体電子装置の好適な他の一態様である。

30

【 0 0 1 7 】

また、上述の固体電子装置の別態様として、さらに、上述の誘電体層の少なくとも一部を挟むように配置される上述の電極層が、ランタン (L a) とニッケル (N i) とからなる酸化物、アンチモン (S b) と錫 (S n) とからなる酸化物、及びインジウム (I n) と錫 (S n) とからなる酸化物の群から選択される 1 種の電極層用酸化物 (不可避不純物を含み得る) であることは、好ましい一態様である。これにより、誘電体層及び電極層用酸化物のいずれもが酸化物によって形成された高性能の固体電子装置 (特に好ましくは、積層キャパシター) が実現される。

【 0 0 1 8 】

本発明の 1 つの誘電体層の製造方法においては、次の (1) 第 1 酸化物層形成工程及び (2) 第 2 酸化物層形成工程の各工程が行われる。

40

(1) ビスマス (B i) を含む前駆体及びニオブ (N b) を含む前駆体を溶質とする前駆体溶液、又はビスマス (B i) を含む前駆体、亜鉛 (Z n) を含む前駆体、及びニオブ (N b) を含む前駆体を溶質とする前駆体溶液である第 1 前駆体溶液を出発材とする第 1 前駆体層を、酸素含有雰囲気中において加熱することにより、前記ビスマス (B i) と前記ニオブ (N b) 、又は前記ビスマス (B i) と前記亜鉛 (Z n) と前記ニオブ (N b) からなる第 1 酸化物層 (不可避不純物を含み得る) を形成する第 1 酸化物層形成工程。

(2) ランタン (L a) を含む前駆体及びタンタル (T a) を含む前駆体を溶質とする前駆体溶液、ランタン (L a) を含む前駆体及びジルコニウム (Z r) を含む前駆体を溶質とする前駆体溶液、及びストロンチウム (S r) を含む前駆体及びタンタル (T a) を

50

含む前駆体を溶質とする前駆体溶液の群から選択される１種の第２前駆体溶液を出発材とする第２前駆体層を、酸素含有雰囲気中において加熱することにより、前記ランタン（La）と前記タンタル（Ta）、前記ランタン（La）と前記ジルコニウム（Zr）、又は前記ストロンチウム（Sr）と前記タンタル（Ta）とからなる第２酸化物層（不可避不純物を含み得る）を、前述の第１酸化物層上又は下に形成する第２酸化物層形成工程。

なお、各工程の間に基板の移動や検査等の本発明の要旨とは関係のない工程が行われることを妨げるものではない。

【００１９】

この誘電体層の製造方法によれば、フォトリソグラフィー法を用いない比較的簡素な処理（例えば、インクジェット法、スクリーン印刷法、凹版／凸版印刷法、又はナノインプリント法）によって第１酸化物及び第２酸化物が形成され得る。加えて、大面積化も容易である。従って、この誘電体層の製造方法によれば、工業性ないし量産性に優れた誘電体層の製造方法を提供することができる。

【００２０】

また、本発明の１つの固体電子装置の製造方法においては、次の（１）第１酸化物層形成工程及び（２）第２酸化物層形成工程の各工程が行われる。

（１）ビスマス（Bi）を含む前駆体及びニオブ（Nb）を含む前駆体を溶質とする前駆体溶液、又はビスマス（Bi）を含む前駆体、亜鉛（Zn）を含む前駆体、及びニオブ（Nb）を含む前駆体を溶質とする前駆体溶液である第１前駆体溶液を出発材とする第１前駆体層を、酸素含有雰囲気中において加熱することにより、前記ビスマス（Bi）と前記ニオブ（Nb）、又は前記ビスマス（Bi）と前記亜鉛（Zn）と前記ニオブ（Nb）からなる第１酸化物層（不可避不純物を含み得る）を形成する第１酸化物層形成工程。

（２）ランタン（La）を含む前駆体及びタンタル（Ta）を含む前駆体を溶質とする前駆体溶液、ランタン（La）を含む前駆体及びジルコニウム（Zr）を含む前駆体を溶質とする前駆体溶液、及びストロンチウム（Sr）を含む前駆体及びタンタル（Ta）を含む前駆体を溶質とする前駆体溶液の群から選択される１種の第２前駆体溶液を出発材とする第２前駆体層を、酸素含有雰囲気中において加熱することにより、前記ランタン（La）と前記タンタル（Ta）、前記ランタン（La）と前記ジルコニウム（Zr）、又は前記ストロンチウム（Sr）と前記タンタル（Ta）とからなる第２酸化物層（不可避不純物を含み得る）を、前述の第１酸化物層上又は下に形成する第２酸化物層形成工程。

なお、各工程の間に基板の移動や検査等の本発明の要旨とは関係のない工程が行われることを妨げるものではない。

【００２１】

この固体電子装置の製造方法によれば、フォトリソグラフィー法を用いない比較的簡素な処理（例えば、インクジェット法、スクリーン印刷法、凹版／凸版印刷法、又はナノインプリント法）によって第１酸化物及び第２酸化物が形成され得る。加えて、大面積化も容易である。従って、この固体電子装置の製造方法によれば、工業性ないし量産性に優れた固体電子装置の製造方法を提供することができる。

【００２２】

また、本発明の固体電子装置の製造方法の他の一態様においては、上述の（１）第１酸化物層形成工程及び上述の（２）第２酸化物層形成工程の各工程が、第１電極層を形成する第１電極層形成工程と、その第１電極層との間に第１酸化物層と第２酸化物層とを挟むように形成される第２電極層を形成する第２電極層形成工程との間に行われる。加えて、前述の第１電極層形成工程、上述の（１）第１酸化物層形成工程、上述の（２）第２酸化物層形成工程、及び前述の第２電極層形成工程が、それぞれ１回行われることも、採用され得る。

【００２３】

また、上述の固体電子装置の製造方法の別態様として、さらに、第１電極層を形成する工程及び／又は第２電極層を形成する工程が、ランタン（La）を含む前駆体及びニッケル（Ni）を含む前駆体を溶質とする前駆体溶液、アンチモン（Sb）を含む前駆体及び

10

20

30

40

50

錫（Sn）を含む前駆体を溶質とする前駆体溶液、又はインジウム（In）を含む前駆体と錫（Sn）を含む前駆体を溶質とする前駆体溶液である電極層用前駆体溶液を出発材とする電極層用前駆体層を、酸素含有雰囲気中において加熱することにより、そのランタン（La）とそのニッケル（Ni）とからなる酸化物、そのアンチモン（Sb）とその錫（Sn）とからなる酸化物、又はそのインジウム（In）とその錫（Sn）とからなる酸化物である電極層用酸化物（不可避不純物を含み得る）を形成する工程であることは、好ましい一態様である。これにより、第1電極層及び／又は第2電極層、並びに誘電体層が、酸化物によって形成された高性能の固体電子装置（特に好ましくは、積層キャパシター）が実現される。

【0024】

10

また、上述の固体電子装置の製造方法の別態様として、第1酸化物層形成工程及び／又は第2酸化物層形成工程において、第1前駆体溶液を出発材とする第1前駆体層又は第2前駆体溶液を出発材とする第2前駆体層を、前述の第1酸化物又は前述の第2酸化物を形成する前に、酸素含有雰囲気中において、80 以上300 以下で加熱した状態で型押し加工を施すことにより、前述の第1前駆体層又は前述の第2前駆体層に対して型押し構造を形成する型押し工程をさらに含むことは、もう1つの好ましい一態様である。これにより、真空プロセスやフォトリソグラフィ法を用いたプロセス、あるいは紫外線の照射プロセス等、比較的長時間、及び／又は高価な設備を必要とするプロセスが不要になる。また、前述のような各プロセスを要せずに、比較的低温の加熱処理によって第1酸化物層及び第2酸化物層が形成されるため、工業性ないし量産性に優れる。

20

【0025】

また、上述の固体電子装置の製造方法の別態様として、第1電極層及び／又は第2電極層の形成工程において、電極層用前駆体溶液を出発材とする電極層用前駆体層を、前述の電極層用酸化物を形成する前に、酸素含有雰囲気中において、80 以上300 以下で加熱した状態で型押し加工を施すことにより、前述の電極層用前駆体層に対して型押し構造を形成する型押し工程をさらに含むことは、もう1つの好ましい一態様である。これにより、真空プロセスやフォトリソグラフィ法を用いたプロセス、あるいは紫外線の照射プロセス等、比較的長時間、及び／又は高価な設備を必要とするプロセスが不要になる。また、前述のような各プロセスを要せずに、比較的低温の加熱処理によって第1電極用及び／又は第2電極用の電極用酸化物が形成されるため、工業性ないし量産性に優れる。なお、本出願において、上述の「電極層用前駆体溶液」、「電極層用前駆体層」、及び「電極層用酸化物」は、いずれも、最終的に形成される第1電極又は第2電極に適用又は対応しうる。

30

【0026】

ところで、本願において、「型押し」は「ナノインプリント」と呼ばれることもある。

【発明の効果】

【0027】

本発明の1つの固体電子装置によれば、リーク電流を低く抑えるとともに平坦性が優れた誘電体層を有する固体電子装置が実現される。また、本発明の1つの固体電子装置の製造方法によれば、比較的簡素な処理によって第1酸化物層及び第2酸化物層が形成されるため、工業性ないし量産性に優れた固体電子装置の製造方法を提供することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】本発明の第1の実施形態における積層キャパシターの構造を示す断面模式図である。

【図2】本発明の第1の実施形態における積層キャパシターの製造方法の一過程を示す断面模式図である。

【図3】本発明の第1の実施形態における積層キャパシターの製造方法の一過程を示す断面模式図である。

【図4】本発明の第1の実施形態における積層キャパシターの製造方法の一過程を示す断

50

面模式図である。

【図 5】本発明の第 1 の実施形態における積層キャパシターの製造方法の一過程を示す断面模式図である。

【図 6】本発明の第 1 の実施形態における積層キャパシターの製造方法の一過程を示す断面模式図である。

【図 7】本発明の第 1 の実施形態における積層キャパシターの製造方法の一過程を示す断面模式図である。

【図 8】本発明の第 1 の実施形態における積層キャパシターの製造方法の一過程を示す断面模式図である。

【図 9】本発明の第 1 の実施形態における積層キャパシターの製造方法の一過程を示す断面模式図である。 10

【図 10】本発明の第 1 の実施形態における積層キャパシターの製造方法の一過程を示す断面模式図である。

【図 11】本発明の第 1 の実施形態における積層キャパシターの製造方法の一過程を示す断面模式図である。

【図 12】本発明の第 1 の実施形態における積層キャパシターの製造方法の一過程を示す断面模式図である。

【図 13】本発明の第 1 の実施形態における酸化物層の結晶構造を示す断面 TEM 写真及び電子線回析像である。

【図 14】比較例における酸化物層の結晶構造を示す断面 TEM 写真及び電子線回析像である。 20

【図 15】本発明の第 1 の実施形態における第 1 酸化物層及びその他の実施形態における酸化物層の、周波数 (Hz) に対する $\tan \delta$ 値を示すグラフである。

【図 16】本発明の第 4 の実施形態における積層キャパシターの構造を示す断面模式図である。

【図 17】本発明の各実施形態における積層キャパシターの第 1 酸化物層のうちの BNO 層の結晶構造を示す断面 TEM 写真及び電子線回析像である。

【図 18】比較例 (スパッタ法) によって形成された BNO 層の結晶構造を示す断面 TEM 写真及び電子線回析像である。

【図 19】日本国の「Spring-8, BL13XU 装置」を用いた LZO 層の分析結果を示す図である。 30

【図 20】本発明の各実施形態における積層キャパシターの第 1 酸化物層のうちの BNO 層の平面視における各結晶相の、(a) TOPO 像 (走査型プローブ顕微鏡 (高感度 S N D M モード)) 及び (b) 容量変化像である。

【図 21】比較例 (スパッタ法) によって形成された BNO 層の平面視における各結晶相の、(a) TOPO 像 (走査型プローブ顕微鏡 (高感度 S N D M モード)) 及び (b) 容量変化像である。

【図 22】比較例 (スパッタ法) によって形成された BNO 層 (a) と、本発明の各実施形態における積層キャパシターの第 1 酸化物層のうちの BNO 層 (b) の、平面視における各結晶相による、各容量変化像からの校正後の比誘電率の分布を示す比誘電率像である 40

【図 23】ある 1 つの条件における第 1 酸化物層のみのリーク電流値と、第 1 酸化物層と第 2 酸化物層との積層酸化物のリーク電流値とを比較したグラフである。

【符号の説明】

【0029】

10	基板	
20a, 20b, 20c, 20d, 20e	電極層	
21a, 21b	電極層用前駆体層	
30a, 30b, 30c, 30d	誘電体層	
31	第 1 酸化物層	

3 1 a 第 2 前駆体層
 3 2 第 2 酸化物層
 3 2 a 第 2 前駆体層
 3 3 a , 3 3 b 誘電体層用前駆体層
 1 0 0 , 2 0 0 積層キャパシター
 M 1 電極層用型
 M 2 誘電体層用型

【発明を実施するための形態】

【0030】

本発明の実施形態の固体電子装置の一例である積層キャパシター 1 0 0 及びその製造方法を、添付する図面に基づいて詳細に述べる。なお、この説明に際し、全図にわたり、特に言及がない限り、共通する部分には共通する参照符号が付されている。また、図中、本実施形態の要素は必ずしも互いの縮尺を保って記載されるものではない。さらに、各図面を見やすくするために、一部の符号が省略され得る。

【0031】

< 第 1 の実施形態 >

[積層キャパシター 1 0 0 の構造]

図 1 は、本実施形態の固体電子装置の一例である積層キャパシター 1 0 0 の構造を示す断面模式図である。図 1 に示すように、本実施形態の積層キャパシター 1 0 0 は、計 5 層の電極層と計 4 層の誘電体層とが交互に積層された構造を一部に備えている。また、電極層と誘電体層とが交互に積層されていない部分では、下層側の電極層（例えば、第 1 段目の電極層 2 0 a）と上層側の電極層（例えば、第 5 段目の電極層 2 0 e）とが電氣的に接続するように、各電極層が形成されている。また、図 1 中の縦の一点鎖線は、各層の形成後にダイシングによって分離される箇所を示している。なお、各電極層 2 0 a , 2 0 b , 2 0 c , 2 0 d , 2 0 e の材料ないし組成、及び各誘電体層 3 0 a , 3 0 b , 3 0 c , 3 0 d の材料ないし組成は、後述する本実施形態の積層キャパシター 1 0 0 の製造方法の説明の中で開示される。

【0032】

[積層キャパシター 1 0 0 の製造工程]

図 2 乃至図 1 2 は、製造方法の一過程を示す断面模式図である。なお、図 2、図 3、図 5、及び図 7 は、説明の便宜のため、図 1 に示す積層キャパシター 1 0 0 の一部の構造を抜き出して表したものである。また、本出願における温度の表示は、ヒーターの設定温度を表している。

【0033】

(1) 第 1 段目の電極層 2 0 a の形成

本実施形態では、まず、 SiO_2 / Si 基板（すなわち、シリコン基板上に酸化シリコン膜を形成した基板。以下、単に「基板」ともいう）1 0 上に、公知のスピンコーティング法により、ランタン（La）を含む前駆体及びニッケル（Ni）を含む前駆体を溶質とする前駆体溶液（電極層用前駆体溶液という。以下、第 1 段目乃至第 5 段目の電極層用前駆体の溶液に対して同じ。）を出発材とする電極層用前駆体層 2 1 a を形成する。その後、予備焼成として、約 5 分間、1 5 0 以上 2 5 0 以下に加熱する。なお、この予備焼成は、酸素雰囲気中又は大気中（以下、総称して、「酸素含有雰囲気」ともいう。）で行われる。

【0034】

なお、この予備焼成により、電極層用前駆体層 2 1 a 中の溶媒を十分に蒸発させるとともに、将来的な塑性変形を可能にする特性を発現させるために好ましいゲル状態（熱分解前であって有機鎖が残存している状態と考えられる）を形成することができる。前述の観点より確度高く実現することから言えば、予備焼成温度は、8 0 以上 2 5 0 以下が好ましい。その後、第 1 段目の電極層 2 0 a のパターンニングを行うために、図 2 に示すように、2 0 0 に加熱した状態で、電極層用型 M 1 を用いて、1 M P a 以上 2 0 M P a 以

10

20

30

40

50

下の圧力（代表的には、 5 MPa ）の圧力で型押し加工を施す。その結果、本実施形態の電極層用型M 1により、層厚が約 100 nm ～約 300 nm の厚層部と層厚が約 10 nm ～約 100 nm の薄層部とを備える第1段目の電極層用前駆体層2 1 aが形成される。

【0035】

また、発明者らの研究によれば、上述の型押し加工の際、第1段目の電極層用前駆体層2 1 aのみならず、後述する第2乃至第5の電極層用前駆体層を 80 以上 300 以下の範囲内で加熱することにより、前述の各電極層用前駆体層の塑性変形能力が高くなるとともに、主溶媒を十分に除去できることが明らかとなった。従って、前述の各電極層用前駆体層を、型押し加工の際、 80 以上 300 以下の範囲内で加熱することは好ましい一態様である。ここで、型押し加工時の加熱温度が 80 未満である場合には、前述の各電極層用前駆体層の温度が低下することに起因して各前駆体層の塑性変形能力が低下することになるため、型押し構造の成型時の成型の実現性、又は成型後の信頼性ないし安定性が乏しくなる。また、型押し加工時の加熱温度が 300 を超える場合には、塑性変形能力の根源である有機鎖の分解（酸化熱分解）が進むため、塑性変形能力が低下するからである。さらに、前述の観点から言えば、前述の各電極層用前駆体層を、型押し加工の際、 100 以上 250 以下の範囲内で加熱することは、さらに好ましい一態様である。

【0036】

その後、第1段目の電極層用前駆体層2 1 aを全面エッチングすることにより、図3に示すように、第1段目の電極層に対応する領域以外の領域から第1段目の電極層用前駆体層2 1 aを除去する（第1段目の電極層用前駆体層2 1 aの全面に対するエッチング工程）。なお、本実施形態のエッチング工程は、真空プロセスを用いることないウェットエッチング技術を用いて行われたが、プラズマを用いた、いわゆるドライエッチング技術によってエッチングされることを妨げない。なお、プラズマ処理を大気圧下において行う公知技術を採用することも可能である。

【0037】

さらにその後、本焼成として、第1段目の電極層用前駆体層2 1 aを、酸素雰囲気中、約 15 分間、 580 に加熱することにより、図4に示すように、基板1 0上に、ランタン（La）とニッケル（Ni）とからなる第1段目の電極層用酸化物層（但し、不可避不純物を含み得る。以下、同じ。また、単に「第1段目の電極層」ともいう。）2 0 aが形成される。また、ランタン（La）とニッケル（Ni）とからなる電極用酸化物層（第1段目の電極用酸化物層のみならず、その他の電極用酸化物層を含む）は、LNO層とも呼ばれる。

【0038】

また、本実施形態における第1段目の電極層2 0 aのためのランタン（La）を含む前駆体の例は、酢酸ランタンである。その他の例として、硝酸ランタン、塩化ランタン、又は各種のランタンアルコキシド（例えば、ランタンイソプロポキシド、ランタンブトキシド、ランタンエトキシド、ランタンメトキシエトキシド）が採用され得る。また、本実施形態における第1段目の電極層2 0 aのためのニッケル（Ni）を含む前駆体の例は、酢酸ニッケルである。その他の例として、硝酸ニッケル、塩化ニッケル、又は各種のニッケルアルコキシド（例えば、ニッケルイソプロポキシド、ニッケルブトキシド、ニッケルエトキシド、ニッケルメトキシエトキシド）が採用され得る。

【0039】

加えて、本実施形態では、ランタン（La）とニッケル（Ni）とからなる第1段目の電極層2 0 aが採用されているが、第1段目の電極層2 0 aはこの組成に限定されない。例えば、アンチモン（Sb）と錫（Sn）とからなる第1段目の電極層（但し、不可避不純物を含み得る。以下、同じ。）を採用することもできる。その場合、アンチモン（Sb）を含む前駆体の例として、酢酸アンチモン、硝酸アンチモン、塩化アンチモン、又は各種のアンチモンアルコキシド（例えば、アンチモンイソプロポキシド、アンチモンブトキシド、アンチモンエトキシド、アンチモンメトキシエトキシド）が採用され得る。また、錫（Sn）を含む前駆体の例として、酢酸錫、硝酸錫、塩化錫、又は各種の錫アルコキシ

ド（例えば、錫イソプロポキシド、錫ブトキシド、錫エトキシド、錫メトキシエトキシド）が採用され得る。また、インジウム（In）と錫（Sn）とからなる酸化物（但し、不可避不純物を含み得る。以下、同じ。）を採用することもできる。その場合、インジウム（In）を含む前駆体の例は、酢酸インジウム、硝酸インジウム、塩化インジウム、又は各種のインジウムアルコキシド（例えば、インジウムイソプロポキシド、インジウムブトキシド、インジウムエトキシド、インジウムメトキシエトキシド）が採用され得る。また、錫（Sn）を含む前駆体の例は、前述の例と同じである。

【0040】

（2）第1段目の誘電体層30aの形成

まず、図5に示すように、基板10上に、公知のスピンコーティング法により、ビスマス（Bi）を含む前駆体及びニオブ（Nb）を含む前駆体を溶質とする前駆体溶液（第1前駆体溶液という。以下、第1前駆体の溶液に対して同じ。）を出発材とする第1前駆体層31aを形成する。その後、予備焼成として、約5分間、250℃に加熱する。なお、この予備焼成は、酸素含有雰囲気で行われる。また、この予備焼成により、第1前駆体層31a中の溶媒を十分に蒸発させるとともに、将来的な塑性変形を可能にする特性を発現させるために好ましいゲル状態（熱分解前であって有機鎖が残存している状態と考えられる）を形成することができる。前述の観点をより確度高く実現することから言えば、予備焼成温度は、80℃以上250℃以下が好ましい。本実施形態では、最終的に十分な第1酸化物層31の厚み（例えば、約180nm）を得るために、前述のスピンコーティング法による第1前駆体層31aの形成と予備焼成を5回繰り返した。

【0041】

続いて、第1前駆体層31a上に、公知のスピンコーティング法により、ランタン（La）を含む前駆体及びタンタル（Ta）を含む前駆体を溶質とする前駆体溶液を出発材とする第2前駆体層32aを形成する。その後、予備焼成として、酸素含有雰囲気中で、約5分間、80℃以上250℃以下に加熱（代表的には、250℃）に加熱する。本実施形態では、最終的に十分な第2酸化物層32の厚み（例えば、約20nm）を得るために、前述のスピンコーティング法による第2前駆体層32aの形成と予備焼成を1回実施した。その結果、図6に示すように、基板10及び第1段目の電極層20a上に、第1前駆体層31aと第2前駆体層32aとの積層構造を備えた誘電体層用前駆体層33aが形成される。

【0042】

本実施形態では、予備焼成のみを行った積層状態の第1前駆体層31a及び第2前駆体層32aに対して、型押し加工を施す。具体的には、誘電体層30aのパターニングを行うため、図7に示すように、80℃以上300℃以下に加熱した状態で、誘電体層用型M2を用いて、1MPa以上20MPa以下の圧力（代表的には、5MPa）で型押し加工を施す。その結果、本実施形態の誘電体層用型M2により、いずれも、層厚が約100nm～約300nmの厚層部と層厚が約10nm～約100nmの薄層部とを備える、第1前駆体層31aと第2前駆体層32aとの積層構造が形成される。

【0043】

その後、誘電体層用前駆体層33aを全面エッチングすることにより、誘電体層30aに対応する領域以外の領域からゲート誘電体層用前駆体層33aを除去する（誘電体層用前駆体層33aの全面に対するエッチング工程）。なお、本実施形態の誘電体層用前駆体層33aのエッチング工程は、真空プロセスを用いることのないウェットエッチング技術を用いて行われたが、プラズマを用いた、いわゆるドライエッチング技術によってエッチングされることを妨げない。

【0044】

その後、本焼成として、第1前駆体層31a及び第2前駆体層32aを、酸素雰囲気中、約20分間、550℃で加熱することにより、図8に示すように、基板10及び第1段目の電極層20a上に、ビスマス（Bi）とニオブ（Nb）とからなる第1酸化物層31（不可避不純物を含み得る。以下、同じ。）と、ランタン（La）とタンタル（Ta）と

からなる第2酸化物層32（不可避不純物を含み得る。以下、同じ。）との積層酸化物が形成される。なお、本実施形態における第1酸化物層31の厚みは約50nm～約250nmであり、第2酸化物層32の厚みは約5nm～約50nmである。また、ビスマス（Bi）とニオブ（Nb）とからなる第1酸化物層31は、BNO層とも呼ばれる。また、ランタン（La）とタンタル（Ta）とからなる第2酸化物層32は、LTO層とも呼ばれる。

【0045】

ところで、本実施形態の積層キャパシター100では、上述の第1酸化物層31と第2酸化物層32との積層酸化物層が誘電体層30aとして用いられることになる。

【0046】

ここで、本実施形態における第1酸化物層31のためのビスマス（Bi）を含む前駆体の例は、オクチル酸ビスマスである。その他の例として、塩化ビスマス、硝酸ビスマス、又は各種のビスマスアルコキシド（例えば、ビスマスイソプロポキシド、ビスマスブトキシド、ビスマスエトキシド、ビスマスメトキシエトキシド）が採用され得る。また、本実施形態における第1酸化物層31のためのニオブ（Nb）を含む前駆体の例は、オクチル酸ニオブである。その他の例として、塩化ニオブ、硝酸ニオブ、又は各種のニオブアルコキシド（例えば、ニオブイソプロポキシド、ニオブブトキシド、ニオブエトキシド、ニオブメトキシエトキシド）が採用され得る。

【0047】

また、本実施形態における第2酸化物層32のためのランタン（La）を含む前駆体の例は、酢酸ランタンである。その他の例として、硝酸ランタン、塩化ランタン、又は各種のランタンアルコキシド（例えば、ランタンイソプロポキシド、ランタンブトキシド、ランタンエトキシド、ランタンメトキシエトキシド）が採用され得る。また、本実施形態における第2酸化物層32のためのタンタル（Ta）を含む前駆体の例は、タンタルブトキシドである。その他の例として、硝酸タンタル、塩化タンタル、又はその他の各種のタンタルアルコキシド（例えば、タンタルイソプロポキシド、タンタルブトキシド、タンタルエトキシド、タンタルメトキシエトキシド）が採用され得る。

【0048】

また、本実施形態の第1酸化物層31におけるビスマス（Bi）とニオブ（Nb）との原子組成比は、ビスマス（Bi）が1としたときにニオブ（Nb）が1であった。また、本実施形態の第2酸化物層32におけるランタン（La）とタンタル（Ta）との原子組成比は、ランタン（La）を1としたときにタンタル（Ta）が1.5であった。また、このときの第1酸化物層31の厚みは約160nmであり、第2酸化物層32の厚みは約20nmであった。なお、第1酸化物層31におけるビスマス（Bi）とニオブ（Nb）との原子組成比については、ビスマス（Bi）が1としたときにニオブ（Nb）が0.3以上3以下であれば、本実施形態の効果の少なくとも一部の効果が確度高く奏され得る。また、第2酸化物層32におけるランタン（La）とタンタル（Ta）との原子組成比については、ランタン（La）を1としたときにタンタル（Ta）が0.11以上9以下であれば、少なくとも一部の効果が確度高く本実施形態の効果が奏され得る。

【0049】

加えて、本実施形態では、ランタン（La）とタンタル（Ta）とからなる第2酸化物層32が採用されているが、第2酸化物層32はこの組成に限定されない。例えば、ランタン（La）とジルコニウム（Zr）とからなる第2酸化物層（但し、不可避不純物を含み得る。以下、同じ。また、LZO層とも呼ばれる。）を採用することもできる。その場合、ランタン（La）を含む前駆体の例は、酢酸ランタンである。その他の例として、硝酸ランタン、塩化ランタン、又は各種のランタンアルコキシド（例えば、ランタンイソプロポキシド、ランタンブトキシド、ランタンエトキシド、ランタンメトキシエトキシド）が採用され得る。また、ジルコニウム（Zr）を含む前駆体の例は、ジルコニウムブトキシドである。その他の例として、硝酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、又はその他の各種のジルコニウムアルコキシド（例えば、ジルコニウムイソプロポキシド、ジルコニウム

10

20

30

40

50

プトキシド、ジルコニウムエトキシド、ジルコニウムメトキシエトキシド)が採用され得る。また、ストロンチウム(Sr)とタンタル(Ta)とからなる第2酸化物層(但し、不可避不純物を含み得る。以下、同じ。また、STO層とも呼ばれる。)を採用することもできる。その場合、ストロンチウム(Sr)を含む前駆体の例は、酢酸ストロンチウムである。その他の例として、硝酸ストロンチウム、塩化ストロンチウム、又は各種のストロンチウムアルコキシド(例えば、ストロンチウムイソプロポキシド、ストロンチウムプトキシド、ストロンチウムエトキシド、ストロンチウムメトキシエトキシド)が採用され得る。またタンタル(Ta)を含む前駆体の例は、前述の例と同じである。

【0050】

また、本実施形態の第2酸化物層32におけるランタン(La)とジルコニウム(Zr)との原子組成比は、ランタン(La)を1としたときにジルコニウム(Zr)が1.5であった。また、第2酸化物層32におけるランタン(La)とジルコニウム(Zr)との原子組成比については、ランタン(La)を1としたときにジルコニウム(Zr)が0.11以上9以下であれば、少なくとも一部の効果が確度高く本実施形態の効果が奏され得る。

【0051】

また、本実施形態の第2酸化物層32におけるストロンチウム(Sr)とタンタル(Ta)との原子組成比は、ストロンチウム(Sr)を1としたときにタンタル(Ta)が1.5であった。また、第2酸化物層32におけるストロンチウム(Sr)とタンタル(Ta)との原子組成比については、ストロンチウム(Sr)を1としたときにタンタル(Ta)が0.11以上9以下であれば、少なくとも一部の効果が確度高く本実施形態の効果が奏され得る。

【0052】

また、発明者らの研究によれば、上述の型押し加工の際、積層状態の第1前駆体層31a及び第2前駆体層32aを80 以上300 以下の範囲内で加熱することにより、第1前駆体層31a及び第2前駆体層32aの塑性変形能力が高くなるとともに、主溶媒を十分に除去できることが明らかとなった。従って、第1前駆体層31a及び第2前駆体層32aを、型押し加工の際、80 以上300 以下の範囲内で加熱することは好ましい一態様である。ここで、型押し加工時の加熱温度が80 未満である場合には、第1前駆体層31a及び第2前駆体層32aの温度が低下することに起因して各前駆体層の塑性変形能力が低下することになるため、型押し構造の成型時の成型の実現性、又は成型後の信頼性ないし安定性が乏しくなる。また、型押し加工時の加熱温度が300 を超える場合には、塑性変形能の根源である有機鎖の分解(酸化熱分解)が進むため、塑性変形能力が低下するからである。さらに、前述の観点から言えば、第1前駆体層31a及び第2前駆体層32aを、型押し加工の際、100 以上250 以下の範囲内で加熱することは、さらに好ましい一態様である。

【0053】

(3) 第2段目以降の電極層及び誘電体層の形成

その後は、これまでに説明した電極層(第1段目の電極層20a)及び積層構造を有する誘電体層30aの製造工程を用いて、電極層及び誘電体層を交互に積層するとともに、型押し加工によるパターンニングが行われる。なお、第1段目の電極層20a、第1酸化物層31、第2酸化物層32、及び後述する第2段目の電極層20bがそれぞれ一層積み重ねられた構造のみによって、1つの単位としての積層キャパシターが形成されるが、前述の各層をさらに積み重ねることによって本実施形態の複数の単位の積層キャパシター100を形成することもできる。

【0054】

具体的には、第1段目の誘電体層30aがパターンニングされた後、図9に示すように、誘電体層30a及び第1段目の電極層20a上に、第1段目の電極層用前駆体層21aと同じ材料の第2段目の電極層用前駆体層21bが、第1段目の電極層用前駆体層21aと同様に形成される。その後、図10に示すように、第1段目の電極層20aと同様に、パ

ターニングされた第２段目の電極層２０ｂが形成される。なお、第２段目の電極層２０ｂのパターニングをするための型押し加工の際には、上述の電極層用型Ｍ１及び誘電体層用型Ｍ２とは凹凸の位置と深さを異ならせた形状の型（便宜上、型Ｍ３という。）が採用される。

【００５５】

さらにその後、図１１に示すように、第２段目の電極層２０ｂ及び第１段目の誘電体層３０ａ上に、第１段目の誘電体層用前駆体層３３ａ（すなわち、第１前駆体層３１ａと第２前駆体層３２ａとの積層酸化物層）と同じ材料の第２段目の誘電体層用前駆体層３３ｂが、第１段目の誘電体層用前駆体層３３ａと同様に形成される。その後、図１２に示すように、第１段目の誘電体層３０ａと同様に、パターニングされた第２段目の誘電体層３０

10

【００５６】

このように、交互に電極層及び誘電体層を積層するとともに、型押し加工を施すことによるパターニングを行うことにより、最終的に、図１に示すような積層キャパシター１００が製造される。

【００５７】

上述のとおり、本実施形態の積層キャパシター１００は、各電極層及び各誘電体層が、いずれも金属酸化物によって形成されている点は特筆すべきである。加えて、本実施形態では、各電極層及び各誘電体層いずれも各種の前駆体溶液を酸素含有雰囲気中で加熱することによって形成されているため、従来の方法と比較して大面積化が容易になるとともに、工業性ないし量産性が格段に高められる。

20

【００５８】

なお、本出願の内容を知ることにより、上述の各電極層及び各誘電体層の形成工程をさらに交互に繰り返すことによって上方に積み重ねることができることは、当業者であれば理解できるであろう。従って、本実施形態において、第１段目の電極層２０ａ、第２段目の電極層２０ｂ、第３段目の電極層２０ｃ、及び第４段目の電極層２０ｄは、いずれも、本出願における「第１電極層」となり得る。また、本実施形態において、第２段目の電極層２０ｂ、第３段目の電極層２０ｃ、及び第４段目の電極層２０ｄは、いずれも、本出願における「第２電極層」となり得る。

30

【００５９】

[１．断面ＴＥＭによる観察]

また、種々の分析の過程において、積層酸化物である誘電体層のうち、第１酸化物層３１は、結晶相及びアモルファス相を含んでいることが確認された。より詳細に見れば、第１酸化物層３１は、結晶相、微結晶相、及びアモルファス相を含んでいることが分かった。図１３は、本実施形態の第１酸化物層３１の製造工程と同じ工程を経て作製された第１酸化物を含む積層構造を示す断面ＴＥＭ（Transmission Electron Microscopy）写真である。図１３に示すように、第１酸化物層３１中には、少なくとも一部には結晶構造を有する領域が存在することが確認された。より詳細には、第１酸化物層３１中には、アモルファス相、微結晶相、及び結晶相が確認された。なお、本出願において、「微結晶相」とは、ある層状の材料が形成されている場合に、その層の膜厚方向の上端から下端に至るまで一様に成長した結晶相ではない結晶相を意味する。また、その後の発明者らによる研究によれば、第１酸化物層３１が微結晶を含むアモルファス状であるために、第１酸化物層３１が概して高誘電率を備えているが、リーク電流値が積層キャパシターへの適用の許容範囲を超えるとともに、第１酸化物層３１の表面の平坦性が低いと考えられる。

40

【００６０】

一方、第２酸化物層３２は、特定の結晶構造が確認されない、実質的にアモルファス状の層であるという興味深い知見が得られた。なお、本願において「実質的にアモルファス状」という用語は、後述する図１９に示すように、第２酸化物層３２の中に、巨視的に見

50

ればアモルファス状である一方、nmオーダーよりも短距離（代表的には、オングストローム・オーダー）ではあるが、一部にある規則性を持った原子配列をも含んでいることを意味する。また、図14は、本実施形態の第2酸化物層32の製造工程と同じ工程を経て作製された第2酸化物層の表面のAFM（Atomic force microscopy）像である。図14に示すように、一定の結晶構造を有する第1酸化物層31とは異なり、第2酸化物層32が実質的にアモルファス状であることが確認される。従って、このような第2酸化物層32が、電極層（例えば、第2段目の電極層20b）との良好な接合界面（原子相互拡散の少ない界面）の形成に貢献し、その結果、リーク電流が低減されたものと考えられる。また、本実施形態では、第1酸化物層31及び第2酸化物層32が完全に結晶化をさせない状態で形成されることによって上述の電気的特性を発揮していることから、本実施形態のゲート誘電体層30が、比較的低温の加熱処理によって形成され得る点は、特筆に値する。

10

【0061】

また、本実施形態においては、積層キャパシター100を1つの態様として例示してきたが、上述の積層された誘電体層の適用例は、積層キャパシターに限定されない。比較的高誘電率ではあるがリーク電流値が比較的大きい第1酸化物と、比較的低誘電率ではあるが、リーク電流値が非常に小さく、表面平坦性に優れた第2酸化物との積層によって形成された誘電体である積層酸化物は、各種の固体電子装置（例えば、半導体装置、又は微小電気機械システム）に適用されることも採用し得る他の好ましい態様である。すなわち、この積層酸化物は、リーク電流値及び平坦性に関しては第2酸化物の良さを活用し、誘電率に関しては第1酸化物の良さを活用していると考えられる興味深い特性を備えているため、各種の固体電子装置（例えば、キャパシタ、半導体装置、又は微小電気機械システム）に適用され得る。

20

【0062】

加えて、本実施形態の電極層と誘電体層とが、それぞれ一層積み重ねられた構造を一部に備える、本実施形態以外の各種の固体電子装置（例えば、半導体装置、又は微小電気機械システム）に適用されることも、上述の各種の特性を活用する観点から、採用し得る他の好ましい態様である。

【0063】

<第2の実施形態>

本実施形態は、第2酸化物層が異なる点を除いて、第1の実施形態と同様である。したがって、第1の実施形態と重複する説明は省略され得る。

30

【0064】

本実施形態の第2酸化物層は、ランタン（La）を含む前駆体及びジルコニウム（Zr）を含む前駆体を溶質とする前駆体溶液から形成された、ランタン（La）とジルコニウム（Zr）とからなる、いわゆる複合酸化物である。なお、本実施形態の第2酸化物層におけるランタン（La）とジルコニウム（Zr）との原子組成比は、ランタン（La）を3としたときにジルコニウム（Zr）が7であった。また、このときの第1酸化物層の厚みは約160nmであり、第2酸化物層の厚みは約20nmであった。

40

【0065】

上述のように、第2酸化物層がランタン（La）とジルコニウム（Zr）とからなる酸化物層であっても、第1の実施形態の積層キャパシター100又は既に述べた他の各種の固体電子装置の少なくとも一部の効果が奏され得る。

【0066】

<第3の実施形態>

本実施形態も、第2酸化物層が異なる点を除いて、第2の実施形態と同様である。したがって、第1の実施形態と重複する説明は省略され得る。

【0067】

本実施形態の第2酸化物層は、ストロンチウム（Sr）を含む前駆体及びタンタル（Ta）を含む前駆体を溶質とする前駆体溶液から形成された、ストロンチウム（Sr）とタ

50

ンタル (Ta) とからなる、いわゆる複合酸化物である。なお、本実施形態の第 2 酸化物層におけるストロンチウム (Sr) とタンタル (Ta) との原子組成比は、ストロンチウム (Sr) を 1 としたときにタンタル (Ta) が 1 であった。また、このときの第 1 酸化物層 31 の厚みは約 160 nm であり、第 2 酸化物層の厚みは約 20 nm であった。

【0068】

上述のように、第 2 酸化物層がストロンチウム (Sr) とタンタル (Ta) とからなる酸化物層であっても、第 1 の実施形態の積層キャパシター 100 又は既に述べた他の各種の固体電子装置の少なくとも一部の効果が奏され得る。

【0069】

なお、上述の第 2 の実施形態の酸化物層及び第 3 の実施形態の酸化物層が採用された場合であっても、リーク電流値が、代表的には、1 MV / cm において、 10^{-7} A / cm² オーダー以下であった。特に、ランタン (La) とジルコニウム (Zr) とからなる酸化物層である第 2 酸化物層におけるリーク電流値は、代表的には、1 MV / cm において、 10^{-8} A / cm² オーダー以下であった。

【0070】

また、LTO 層である第 2 酸化物層が採用された場合、BNO 層である第 1 酸化物層 31 と第 2 酸化物層との積層酸化物の合成された比誘電率 ϵ_r は、約 123 であった。また、LZO 層である第 2 酸化物層が採用された場合、第 1 酸化物層 31 と第 2 酸化物層との積層酸化物の合成された比誘電率 ϵ_r は、約 94 であった。一方、STO 層である第 2 酸化物層が採用された場合、第 1 酸化物層 31 と第 2 酸化物層との積層酸化物の合成された比誘電率 ϵ_r が約 134 という高い値となった点は特筆すべきである。

【0071】

ところで、上述の各実施形態における第 1 酸化物層 31 は、ビスマス (Bi) を含む前駆体及びニオブ (Nb) を含む前駆体を溶質とする前駆体溶液を焼成することによって形成されている。本出願では、前述のように、前駆体溶液を出発材とし、それを焼成することによって第 1 酸化物層 31 やその他の酸化物層を形成する方法を、便宜上、「溶液法」とも呼ぶ。この溶液法によって形成された第 1 酸化物層 31 は、誘電損失が小さい点でも好ましい誘電体層である。

【0072】

図 15 は、溶液法によって形成された第 1 酸化物層 31 における、周波数 (Hz) に対する誘電損失の割合を示す $\tan \delta$ 値を示すグラフである。なお、図 15 には、本実施形態における第 1 酸化物層 31 の変形例である「他の実施例 1」として、公知のスパッタリング法によって形成された BNO 層、及び「他の実施例 2」として、第 1 の実施形態と同様に、溶液法によって形成したビスマス (Bi) と亜鉛 (Zn) とニオブ (Nb) とからなる複合酸化物 (BZNO 層) の結果が合わせて示されている。

【0073】

また、この他の実施例 2 における複合酸化物の前駆体溶液は、ビスマス (Bi) を含む前駆体の例は、オクチル酸ビスマスである。その他の例として、塩化ビスマス、硝酸ビスマス、又は各種のビスマスアルコキシドが採用され得る。また、亜鉛 (Zn) を含む前駆体の例は、塩化亜鉛である。その他の例として、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛、又は各種の亜鉛アルコキシド (例えば、亜鉛イソプロポキシド、亜鉛ブトキシド、亜鉛エトキシド、亜鉛メトキシエトキシド) が採用され得る。なお、亜鉛 (Zn) を含む前駆体として酢酸亜鉛を採用する場合、亜鉛の溶解性を高めるため、酢酸亜鉛中に添加物モノエタノールアミンを少量加えることは好適な一態様である。その他の添加物として、ジエチルアミノエタノール、アセチルアセトン、又はジエタノールアミンなども採用できる。また、ニオブ (Nb) を含む前駆体の例は、オクチル酸ニオブである。その他の例として、塩化ニオブ、硝酸ニオブ、又は各種のニオブアルコキシド (例えば、ニオブイソプロポキシド、ニオブブトキシド、ニオブエトキシド、ニオブメトキシエトキシド) が採用され得る。

【0074】

図 15 に示すように、本実施形態の第 1 酸化物層 31 及びスパッタリング法による BN

10

20

30

40

50

〇層（他の実施例１）は、他の実施例２に対して $\tan \delta$ 値、すなわち誘電損失が少ないことが分かった。さらに組成は同じであっても、溶液法によって形成された第１酸化物層３１は、スパッタリング法によるＢＮＯ層（他の実施例１）よりも、さらに誘電損失が少ないことが明らかとなった。

【００７５】

上述のとおり、溶液法によって形成された第１酸化物層３１は、比誘電率が高いうえに誘電損失が少ないという特性を備えている。加えて、真空装置等の複雑で高価な設備を要することなく比較的短時間で形成されるため、工業性ないし量産性に優れた積層キャパシター又は既に述べた他の各種の固体電子装置の提供に大きく貢献する。同様に、溶液法によって形成された第２酸化物層も、真空装置等の複雑で高価な設備を要することなく比較的短時間で形成されるため、工業性ないし量産性に優れた積層キャパシター又は既に述べた他の各種の固体電子装置の提供に大きく貢献する。従って、溶液法を用いて形成した第１酸化物層３１を備える積層キャパシター又は既に述べた他の各種の固体電子装置は、その第１酸化物層３１中に亜鉛（Ｚｎ）を含まずに積層キャパシター又は既に述べた他の各種の固体電子装置の高性能化を実現することができる点で優れているといえる。なお、上述の「他の実施例２」で採用したＢＺＮＯ膜は、誘電損失の観点では第１酸化物層３１（つまり、ＢＮＯ層）に劣るが、ＢＺＮＯ膜を用いた積層キャパシター又は既に述べた他の各種の固体電子装置のリーク電流が比較的少ないため、ＢＺＮＯ膜もＢＮＯ層に代替し得る一例である。

【００７６】

< 第４の実施形態 >

本実施形態の固体電子装置は、電極層と誘電体層（第１酸化物層と第２酸化物層との積層酸化物）とが、それぞれ一層積み重ねられた構造を備えている点を除き、第１の実施形態と同様である。したがって、第１の実施形態と重複する説明は省略され得る。より具体的には、本実施形態においては、前述の電極層が前述の誘電体層を挟み込んだ、いわば「サンドイッチ構造」が１つだけ形成されている。

【００７７】

[積層キャパシター２００の構造]

図１６は、本実施形態の固体電子装置の一例である積層キャパシター２００の構造を示す断面模式図である。図１６に示すように、本実施形態の積層キャパシター２００は、２層の電極層と１層の誘電体層とが交互に積層された構造を一部に備えている。また、電極層と誘電体層とが交互に積層されていない部分では、下層側の電極層（例えば、第１段目の電極層２０ａ）と上層側の電極層（例えば、第２段目の電極層２０ｂ）とが電氣的に接続するように、各電極層が形成されている。また、各層の形成後にダイシングによって分離される箇所は、第１の実施形態の積層キャパシター１００と同様に行われる。

【００７８】

[積層キャパシター２００の製造工程]

本実施形態の積層キャパシター２００の製造方法は、第１の実施形態の積層キャパシター１００と同様に、図２乃至図１０に示す工程によって行われるため、その説明は省略される。

【００７９】

本実施形態の積層キャパシター２００は、第１の実施形態の積層キャパシター１００のように積層される電極層と誘電体層の数が異なる。しかしながら、積層キャパシター２００であっても、第１の実施形態の積層キャパシター１００の主たる効果が奏され得る。具体的には、積層キャパシター２００の第１酸化物層３１も、第１の実施形態の積層キャパシター１００と同様に、比較的高誘電率ではあるが、リーク電流値が大きく、表面の平坦性が低いことが分かった。一方、積層キャパシター２００の第２酸化物層３２も、第１の実施形態の積層キャパシター１００と同様に、比較的低誘電率ではあるが、リーク電流値が非常に小さく、表面平坦性に優れていることが分かった。そして、興味深いことに、この積層酸化物が、リーク電流値及び平坦性に関しては第２酸化物層３２の良さを活用し、誘

電率に関しては第1酸化物31の良さを活用していると考えられる結果が得られた。

【0080】

さらに、2層の電極層と1層の誘電体層とが交互に積層された構造を備える、本実施形態の積層キャパシターの変形例として、上述の第2の実施形態、第3の実施形態、又はBZNO層に関する実施形態に対応する各積層キャパシターが作製された場合であっても、既に述べた主たる効果が奏され得る。

【0081】

[積層キャパシター100及び積層キャパシター200の他の分析結果]

ところで、第1の実施形態及び第2の実施形態に共通することであるが、発明者らの第1酸化物層32の特にBNO層に関する研究と分析によれば、次の興味深い事実が確認された。

10

【0082】

A. 断面TEM写真及び電子線回析による結晶構造解析

図17は、第1酸化物層32のBNO層の結晶構造を示す断面TEM写真及び電子線回析像である。図17(a)は、第1酸化物層32のBNO層の断面TEM写真である。図17(b)は、図17(a)に示したBNO層の断面TEM写真の領域Xにおける電子線回析像である。また、図18は、比較例(スパッタ法)によって形成されたBNO層の結晶構造を示す断面TEM写真及び電子線回析像である。なお、図18(a)は、比較例(スパッタ法)によって形成されたBNO層の結晶構造を示す断面TEM写真である。また、図18(b)は、図18(a)に示したBNO層の断面TEM写真の領域Yにおける電子線回析像である。なお、図17及び図18に示すデータは、電極層の影響を可能な限り小さくする観点から、白金電極層が採用されている。

20

【0083】

図17に示すように、断面TEM写真及び電子線回析像の結果から、本実施例のBNO層は、結晶相及びアモルファス相を含んでいることが確認された。より詳細に見れば、BNO層は、結晶相、微結晶相、及びアモルファス相を含んでいることが分かった。なお、本出願において、「微結晶相」とは、ある層状の材料が形成されている場合に、その層の膜厚方向の上端から下端に至るまで一様に成長した結晶相ではない結晶相を意味する。さらに、ミラー指数及び原子間距離から、既知の結晶構造モデルとフィッティングを行うことによって、BNO層は、 $A_2B_2O_7$ (但し、Aは金属元素、Bは遷移金属元素、以下、同じ)の一般式で示されるパイロクロア型結晶構造の微結晶相及び三斜晶(triclinic)の β -BiNbO₄型結晶構造の結晶相を有していることが示された。

30

【0084】

ここで、興味深いことに、第1酸化物層32のBNO層は、亜鉛を含有しないにもかかわらず、パイロクロア型結晶構造の微結晶相が出現することが分かった。また、さらに具体的には、パイロクロア型結晶構造は、 $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ 型構造であるか、あるいは $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ 型構造と略同一又は近似していることが分かった。

【0085】

これまでに知られているパイロクロア型結晶構造は、「亜鉛」が含まれた結果として取り得る構造であったが、上述の実施形態の第1酸化物層32のBNO層においては、既知の態様とは異なる結果が得られた。上述の実施形態の第1酸化物層32のBNO層のように、亜鉛を含まない組成において、なぜそのようなパイロクロア型結晶構造を出現させるのかについて、現時点では明らかではない。しかしながら、後述するように、パイロクロア型結晶構造の結晶相を有することによって、良好な誘電特性(特に、高い比誘電率)につながることが判明した。

40

【0086】

一方、比較例として、公知のスパッタ法を用いて形成したBNO層について、断面TEM写真及び電子線回析像が調べられた結果、図18に示すように、スパッタ法によるBNOには、パイロクロア型結晶構造の微結晶相や β -BiNbO₄型結晶構造の結晶相が確

50

認められなかった。他方、この比較例においては、 Bi_3NbO_7 型結晶構造を有する微結晶相が確認された。そして、この比較例のBNO層の比誘電率はわずか50にすぎなかった。

【0087】

また、本願発明者らが、LTO層、LZO層、及びSTO層である第2酸化物層について詳細に分析を進めた結果、別の興味深い知見が得られた。

【0088】

具体的には、LTO層、LZO層、及びSTO層のいずれも、巨視的に見ればアモルファス状ではあるが、極めて微視的に分析すれば、nmオーダーよりも短距離（代表的には、オングストローム・オーダー）ではあるが、一部にある規則性を持った原子配列が確認される。例えば、図19は、日本国の「Spring-8, BL13XU装置」を用いたLZO層の分析結果を示す図である。なお、このLZO層は400℃で焼成して形成されたものである。本分析により、極めて微視的な（代表的には、nmオーダーよりも短い距離の原子配列の規則性）を調べることができる。測定対象物は、LZO層である。また、測定条件は以下のとおりである。

〔測定条件〕

Photo energy : 12.4 keV

Multi-axis diffractometer, under He flow
out-of-plane

Incidence angle : from 0.1 to 0.7 deg. (mostly
from 0.1 to 0.3 deg.)

【0089】

図19に示すように、上述の分析により、P1乃至P3の3つのピークが確認された。これらのピークが確認されたことから、LZO層は、nmオーダーよりも短距離（代表的には、オングストローム・オーダー）ではあるが、一部にある規則性を持った原子配列を有する層であることが分かる。

【0090】

B. 誘電率の異なる結晶相の分布の解析

図20は、第1酸化物層32のBNO層の平面視における各結晶相の、(a)TOPO像（走査型プローブ顕微鏡（高感度SNDMモード））及び(b)容量変化像である。また、図21は、比較例（スパッタ法）によって形成されたBNO層の平面視における各結晶相の、(a)TOPO像及び(b)容量変化像である。さらに、図22は、比較例（スパッタ法）によって形成されたBNO層(a)と、第1酸化物層32のBNO層(b)の、平面視における各結晶相による、各容量変化像からの校正後の比誘電率の分布を示す比誘電率像である。

【0091】

なお、上述のTOPO像及び容量変化像は、走査型プローブ顕微鏡（エスアイアイナ・ノテクノロジー株式会社製）の高感度SNDMモードによって観察された。また、図22に示す比誘電率の分布を示す比誘電率像は、図20及び図21によって得られた容量変化像を、校正曲線を作成することによって比誘電率に変換したものである。

【0092】

図20乃至図22に示すように、上述の各BNO層の表面粗さは大きな差が見られないが、第1酸化物層32のBNO層の比誘電率(ϵ_r)の値は、比較例のBNO層の比誘電率の値に比べて非常に高いことが確認された。また、第1酸化物層32のBNO層のTOPO像及び容量変化像は、比較例のそれらと比較して、明らかに濃淡の分布が大きいことが分かる。スパッタ法によるBNO層の様な表面状態と比較して、第1酸化物層32のBNO層は、種々の結晶相によって構成されていることが確認された。

【0093】

さらに詳細に分析を進めた結果、第1酸化物層32のBNO層は、比誘電率が、他の結晶相の比誘電率と比べて突出して高い数値を示すパイロクロア型結晶構造の結晶相、図2

0 (b) における Z の領域 (色が濃い領域) に示す β -BiNbO₄ 型結晶構造の結晶相、及びアモルファス相によって構成されていることが確認できた。そして、図 20 及び図 22 に示すように、第 1 酸化物層 32 の BNO 層の平面視において、パイロクロア型の構造が確認された。

【0094】

本願発明者らの分析及び検討の結果、これまでに知られている、「亜鉛」が含まれた上で取り得るパイロクロア型結晶構造の結晶相の比誘電率が比較的高い数値であることを踏まえると、パイロクロア型結晶構造の結晶相を有することが、高い比誘電率を発現させる原因であるとの結論に至った。従って、パイロクロア型結晶構造の結晶相以外の結晶相を有することによって酸化物層全体としての比誘電率がそれほど高い値ではない場合であっても、パイロクロア型結晶構造の結晶相を有する、ピスマス (Bi) とニオブ (Nb) とからなる酸化物層を用いることにより、各種の固体電子装置の電気特性を向上させることが可能となる。この興味深い特異性によって、これまでに得られなかった誘電特性が得られたことは特筆に値する。

10

【0095】

上述のとおり、上述の各実施形態における酸化物層は、パイロクロア型結晶構造の微結晶相が分布していることにより、BNO 層としては従来にない高い比誘電率を有していることが確認された。

【0096】

なお、本実施形態においても、積層キャパシター 100 及び積層キャパシター 200 を 1 つの態様として例示してきたが、上述の積層された誘電体層の適用例は、積層キャパシターに限定されない。比較的高誘電率ではあるがリーク電流値が比較的大きい第 1 酸化物と、比較的低誘電率ではあるが、リーク電流値が非常に小さく、表面平坦性に優れた第 2 酸化物との積層によって形成された誘電体である積層酸化物は、リーク電流値及び平坦性に関しては第 2 酸化物の良さを活用し、誘電率に関しては第 1 酸化物の良さを活用していると考えられる誘電体を形成する。そして、その積層酸化物が、その優れた特性によって、各種の固体電子装置 (例えば、半導体装置、又は微小電気機械システム) に適用されることも採用し得る他の好ましい態様である。

20

【0097】

加えて、本実施形態の電極層と誘電体層とが、それぞれ一層積み重ねられた構造を一部に備える、本実施形態以外の各種の固体電子装置 (例えば、半導体装置、又は微小電気機械システム) に適用されることも、上述の各種の特性を活用する観点から、採用し得る他の好ましい態様である。

30

【0098】

<その他の実施形態>

ところで、上述のとおり、第 1 酸化物層 31 が微結晶を含むアモルファス状であるために、第 1 酸化物層 31 が概して高誘電率を備えているが、リーク電流値が積層キャパシターへの適用の許容範囲を超える場合がある。代表的な一例について以下に説明する。図 23 は、ある 1 つの条件における第 1 酸化物層のみのリーク電流値と、第 1 酸化物層と第 2 酸化物層 (LTO 層) との積層酸化物のリーク電流値とを比較したグラフである。具体的には、白金 (Pt) 電極図で挟み込んだ第 1 酸化物層のみ、及び白金 (Pt) 電極で挟み込んだ第 1 酸化物層と第 2 酸化物層 (LTO 層) との積層酸化物について、電界強度の変化によるリーク電流値の変化を調べた。図 23 に示すように、電界強度の大小を問わず、第 1 酸化物層のみの方が、第 1 酸化物層と第 2 酸化物層 (LTO 層) との積層酸化物よりもリーク電流値が大きくなっていることが分かった。加えて、リーク電流値の差は、電界強度が大きくなれば広がる傾向にあることも明らかとなった。従って、上述の各実施形態が開示する第 1 酸化物層と第 2 酸化物層との積層酸化物は、リーク電流値を低減するための非常に有効な例であることが分かる。

40

【0099】

また、上述の各実施形態における誘電体層は、低い駆動電圧で大きな電流を制御する各

50

種の固体電子装置に適したものである。従って、上述したとおり、各実施形態における誘電体層を備えた固体電子装置として、主として例示したキャパシタ以外にも、数多くの装置に適用され得る。例えば、金属酸化物半導体接合電界効果トランジスタ（MOSFET）、不揮発性メモリ等の半導体装置、あるいは、マイクロTAS（Total Analysis System）、マイクロ化学チップ、DNAチップ等のMEMS（microelectromechanical system）又はNEMS（nanoelectromechanical system）に代表される微小電気機械システムのデバイスに、上述の各実施形態における誘電体層を適用することもできる。

【0100】

また、上述の各実施形態では、溶液法による各層の形成と型押し加工によるパターンニング技術が説明されているが、上述の各実施形態におけるパターンニング方法は特に限定されない。例えば、公知のグリーンシート工法や印刷工法も採用しうる。

10

【0101】

また、上述の各実施形態では、基材としてSiO₂/Si基板が採用されているが、本実施形態の基材はSiO₂/Si基板に限定されない。例えば、SiO₂/Si基板以外の絶縁性基板（例えば、高耐熱ガラス、アルミナ（Al₂O₃）基板、STO（SrTiO）基板、Si基板の表面にSiO₂層及びTi層を介してSTO（SrTiO）層を形成した絶縁性基板など。）、半導体基板（例えば、Si基板、SiC基板、Ge基板など。）を含む、種々の基材を用いることができる。

【0102】

また、上述の各実施形態では、電極層としてLTO層に代表される酸化物層が採用されているが、そのような酸化物層の代わりに、白金（Pt）層が採用されてもよい。この白金層220は、公知のスパッタリング法により、例えばSiO₂/Si基板10上に形成され得る。なお、白金（Pt）層10と基材であるSiO₂/Si基板との接着性を高めるために、本実施形態では、SiO₂上に約10nm厚のTiO_x膜（図示しない）が形成されている。

20

【0103】

また、上述の各実施形態における効果を適切に奏させるために、第1前駆体溶液の溶媒は、エタノール、プロパノール、ブタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノールの群から2種が選択されるアルコールの混合溶媒であることが好ましい。また、第2前駆体溶液の溶媒は、エタノール、プロパノール、ブタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノールの群から選択される1種のアルコール溶媒、又は酢酸、プロピオン酸、オクチル酸の群から選択される1種のカルボン酸たる溶媒であることが好ましい。また、チャンネル用前駆体溶液の溶媒は、エタノール、プロパノール、ブタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノールの群から選択される1種のアルコール溶媒、又は酢酸、プロピオン酸、オクチル酸の群から選択される1種のカルボン酸たる溶媒であることが好ましい。

30

【0104】

加えて、上述の各実施形態における効果を適切に奏させるために、電極層用前駆体溶液の溶媒は、エタノール、プロパノール、ブタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノールの群から選択される1種のアルコール溶媒、又は酢酸、プロピオン酸、オクチル酸の群から選択される1種のカルボン酸である溶媒であることが好ましい。

40

【0105】

また、上述の各実施形態においては、溶液法における本焼成として、第1酸化物を形成するための加熱温度が450以上700以下であれば、上述の各実施形態の少なくとも一部の効果が奏され得る。また、溶液法における本焼成として、第2酸化物を形成するための加熱温度が250以上700以下であれば、上述の各実施形態の少なくとも一部の効果が奏され得る。また、溶液法における本焼成として、チャンネル用酸化物を形成するための加熱温度が250以上700以下であれば、上述の各実施形態の少なくとも

50

一部の効果が奏され得る。

【0106】

加えて、上述の各実施形態においては、溶液法における本焼成として、電極用酸化物層を形成するための加熱温度が500以上900以下であれば、上述の各実施形態の少なくとも一部の効果が奏され得る。

【0107】

また、上述の各実施形態では、各酸化物層の形成の際に、型押し加工を施す「型押し工程」が行われている。この型押し工程における圧力は、代表的に例示されている5MPaには限定されない。幾つかの例で既に述べたとおり、この型押し工程における圧力が1MPa以上20MPa以下の範囲内の圧力であれば、上述の各実施形態の少なくとも一部の効果が奏され得る。

10

【0108】

上述の各実施形態では、高い塑性変形能力を得た各前駆体層に対して型押し加工を施すこととしている。その結果、型押し加工を施す際に印加する圧力を1MPa以上20MPa以下という低い圧力であっても、各前駆体層が型の表面形状に追従して変形するようになり、所望の型押し構造を高い精度で形成することが可能となる。また、その圧力を1MPa以上20MPa以下という低い圧力範囲に設定することにより、型押し加工を施す際に型が損傷し難くなるとともに、大面積化にも有利となる。

【0109】

ここで、上記の圧力を「1MPa以上20MPa以下」の範囲内としたのは、以下の理由による。まず、その圧力が1MPa未満の場合には、圧力が低すぎて各前駆体層を型押しすることができなくなる場合があるからである。他方、その圧力が20MPaもあれば、十分に前駆体層を型押しすることができるため、これ以上の圧力を印加する必要がないからである。前述の観点から言えば、上述の各実施形態における型押し工程においては、2MPa以上10MPa以下の範囲内にある圧力で型押し加工を施すことがより好ましい。

20

【0110】

また、上述の各実施形態における各酸化物層を形成するための予備焼成の際、予備焼成温度は、もっとも好ましくは、100以上250以下である。これは、各種の前駆体層中の溶媒をより確度高く蒸発させることが出来るからである。また、特に、その後型押し工程を行う場合は、前述の温度範囲で予備焼成を行うことにより、将来的な塑性変形を可能にする特性を発現させるためにより好ましいゲル状態（熱分解前であって有機鎖が残存している状態と考えられる）を形成することができる。

30

【0111】

また、上述の各実施形態における型押し工程において、予め80以上300以下に加熱した型（代表的には、電極層用型M1及び誘電体層用型M2）を用いて型押し加工を施すことは、他の好ましい一態様である。

【0112】

型の好適な温度を80以上300以下としたのは、以下の理由による。まず、80未満の場合には、各前駆体層の温度が低下することに起因して各前駆体層の塑性変形能力が低下することになる。加えて、300を超える場合には、各前駆体層の固化反応が進みすぎることにより起因して各前駆体層の塑性変形能力が低下する。上記観点から言えば、型押し工程において、100以上250以下に加熱した型を用いて型押し加工を施すことがより好ましい。

40

【0113】

また、上述の型押し工程において、予め、型押し面が接触することになる各前駆体層の表面に対する離型処理及び／又はその型の型押し面に対する離型処理を施しておき、その後、各前駆体層に対して型押し加工を施すことが好ましい。そのような処理を施すことにより、各前駆体層と型との間の摩擦力を低減することができるため、各前駆体層に対してより一層精度良く型押し加工を施すことが可能となる。なお、離型処理に用いることがで

50

きる離型剤としては、界面活性剤（例えば、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤等）、フッ素含有ダイヤモンドライクカーボン等を例示することができる。

【 0 1 1 4 】

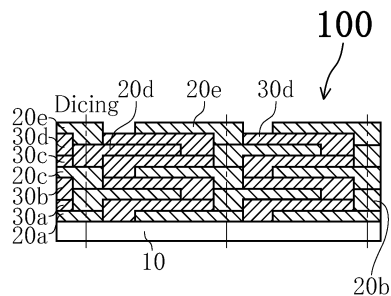
また、上述の各実施形態における各前駆体層に対する型押し工程と本焼成の工程との間に、型押し加工が施された各前駆体層（例えば、電極層用前駆体層）のうち最も層厚が薄い領域においてその前駆体層が除去される条件で、その前駆体層を全体的にエッチングする工程が含まれることは、より好ましい一態様である。これは、各前駆体層を本焼成した後にエッチングするよりも容易に不要な領域を除去することが可能なためである。従って、本焼成後に全面エッチングを行うよりも、本焼成前に全面エッチングを行うことが好ましい。

10

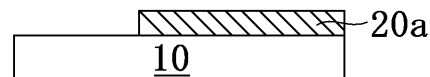
【 0 1 1 5 】

以上述べたとおり、上述の各実施形態の開示は、それらの実施形態の説明のために記載したものであって、本発明を限定するために記載したものではない。加えて、各実施形態の他の組合せを含む本発明の範囲内に存在する変形例もまた、特許請求の範囲に含まれるものである。

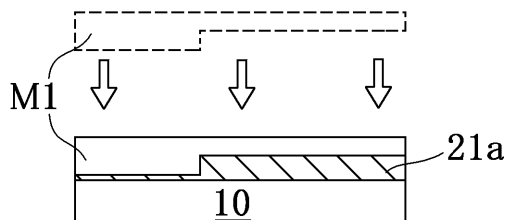
【 図 1 】



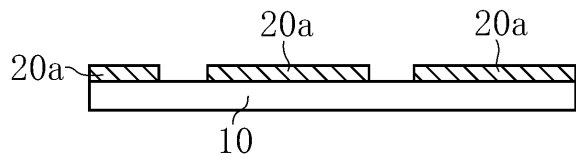
【 図 3 】



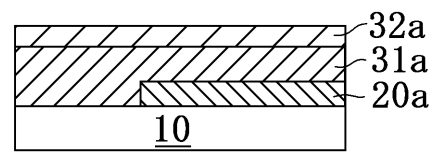
【 図 2 】



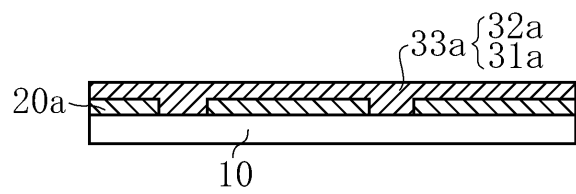
【図 4】



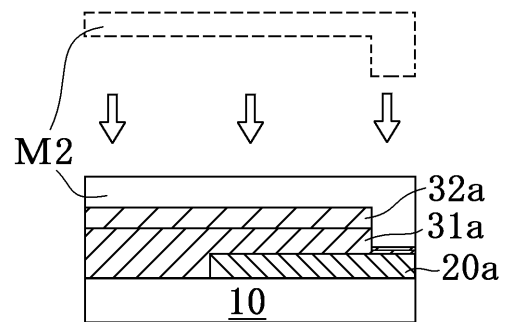
【図 5】



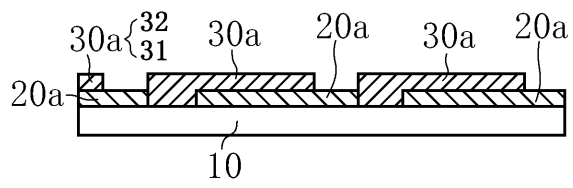
【図 6】



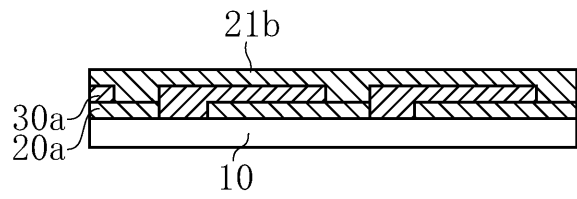
【図 7】



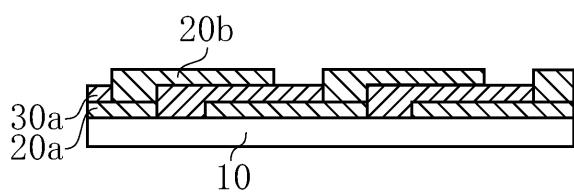
【図 8】



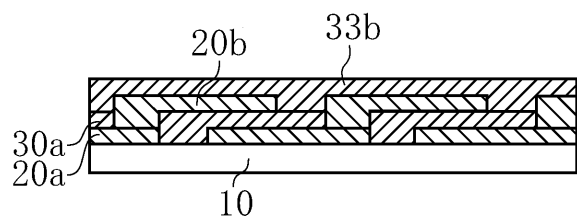
【図 9】



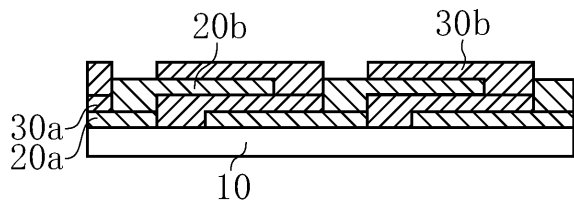
【図 10】



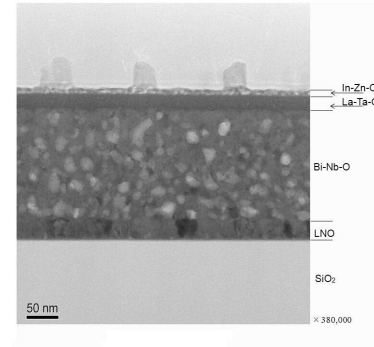
【図 11】



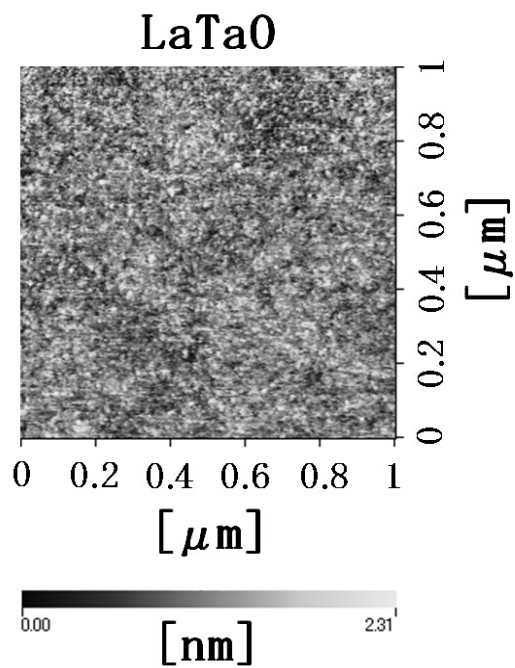
【図 1 2】



【図 1 3】

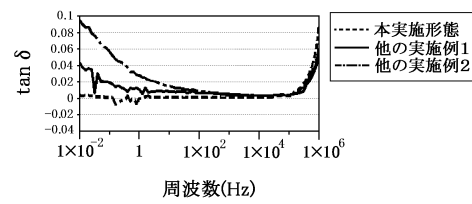


【図 1 4】

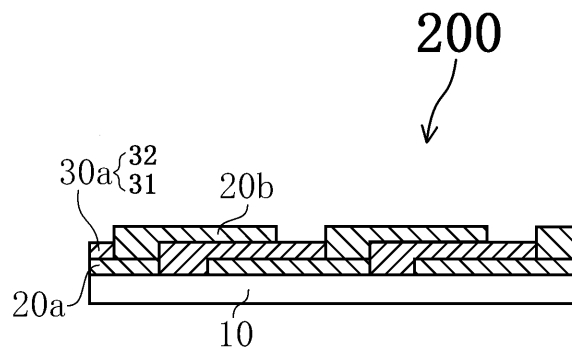


Rms: 0.2nm
P-V: 2.5nm

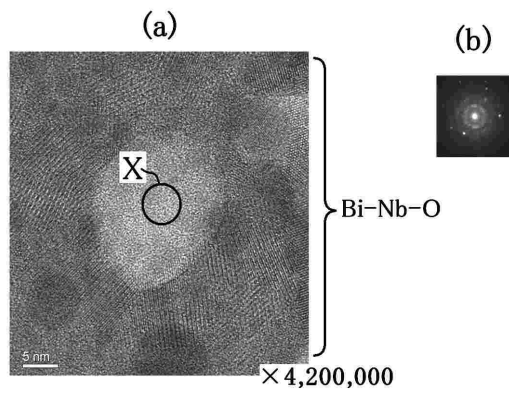
【図 1 5】



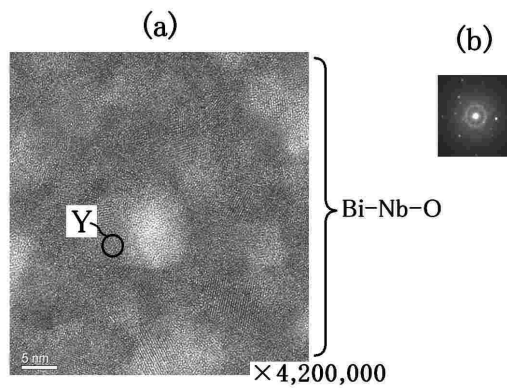
【図 1 6】



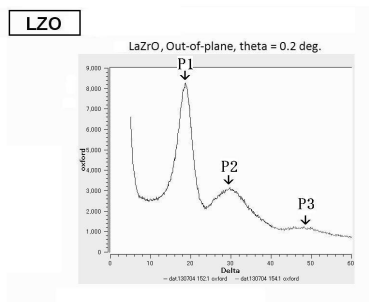
【図 17】



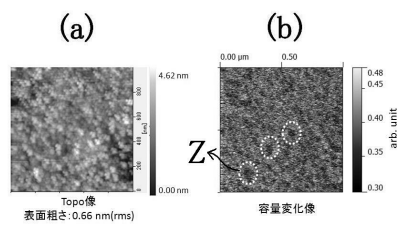
【図 18】



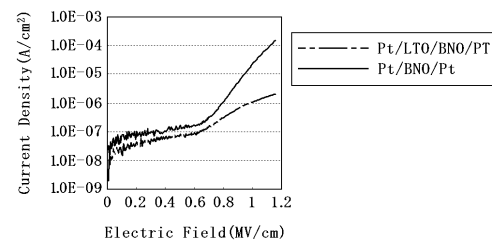
【図 19】



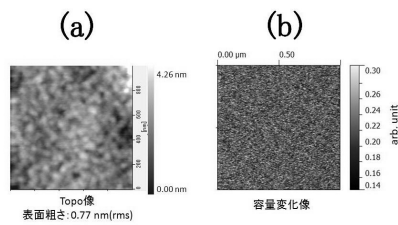
【図 20】



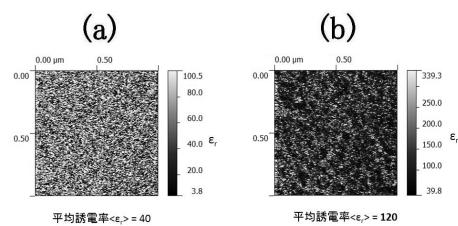
【図 23】



【図 21】



【図 22】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
H 0 1 G	4/232	(2006.01)	H 0 1 G	4/12	3 6 1
H 0 1 G	4/30	(2006.01)	H 0 1 G	4/12	3 6 4
			H 0 1 G	4/30	3 0 1 E
			H 0 1 G	4/30	3 0 1 C
			H 0 1 G	4/30	3 1 1 D
			H 0 1 G	4/30	3 1 1 Z

(72)発明者 宮迫 毅明
 日本国三重県四日市市川尻町 1 0 0 J S R株式会社ディスプレイ研究所内

審査官 正山 旭

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 2 / 0 3 3 1 0 6 (W O , A 1)
 特開 2 0 1 1 - 2 3 8 7 1 4 (J P , A)
 特開 2 0 1 1 - 0 8 6 8 1 9 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 1 / 0 8 9 7 4 8 (W O , A 1)
 特開 2 0 0 8 - 3 0 5 8 4 4 (J P , A)
 T.Miyasako et al. , Solution-Processed Oxide Thin-Film Transistors Using La-Ta-O/Bi-Nb-O Stacked Gate Insulator. , Fall meeting, Materials Research Society, abstract , 米国 , Materials Research Society , 2 0 1 1 年 1 1 月 2 9 日 , Program Number:S2.8

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