

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4956939号
(P4956939)

(45) 発行日 平成24年6月20日(2012.6.20)

(24) 登録日 平成24年3月30日(2012.3.30)

(51) Int.Cl.	F I	
HO 1 B 19/00 (2006.01)	HO 1 B 19/00	3 2 1
HO 1 B 3/00 (2006.01)	HO 1 B 3/00	F
HO 1 B 17/62 (2006.01)	HO 1 B 17/62	
B 3 2 B 15/04 (2006.01)	B 3 2 B 15/04	Z
HO 1 G 4/33 (2006.01)	HO 1 G 4/06	1 0 2
請求項の数 5 (全 9 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2005-252435 (P2005-252435)
 (22) 出願日 平成17年8月31日(2005.8.31)
 (65) 公開番号 特開2007-66754 (P2007-66754A)
 (43) 公開日 平成19年3月15日(2007.3.15)
 審査請求日 平成20年4月25日(2008.4.25)

(73) 特許権者 000003067
 TDK株式会社
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100092657
 弁理士 寺崎 史朗
 (74) 代理人 100129296
 弁理士 青木 博昭
 (72) 発明者 宮本 ゆき
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内
 (72) 発明者 齋田 仁
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 誘電体膜及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属層上に形成された前駆体層を加熱することにより誘電体膜を形成させる焼成工程を備え、

前記金属層が、Cu、Ni、Al、ステンレス鋼及びインコネル(登録商標)からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含有し、

前記焼成工程の少なくとも一部において、圧力が200Pa以下となるように形成された減圧雰囲気下で前駆体層を加熱する、誘電体膜の製造方法。

【請求項2】

前記焼成工程が、前駆体層を300~500 に加熱する仮焼成工程と、前記仮焼成工程後の前駆体層を400~1200 に加熱して前記誘電体膜を形成させる本焼成工程と、を含み、

前記仮焼成工程及び前記本焼成工程のうち少なくとも一方において、減圧雰囲気下で前駆体層を加熱する、請求項1に記載の誘電体膜の製造方法。

【請求項3】

前記金属層がCuからなり、

前記焼成工程の少なくとも一部において、圧力が0.01Pa以上100Pa以下となるように形成された減圧雰囲気下で前駆体層を加熱する、請求項1に記載の誘電体膜の製造方法。

【請求項4】

前記金属層がNiからなり、

前記焼成工程の少なくとも一部において、圧力が0.001Pa以上10Pa以下となるように形成された減圧雰囲気下で前駆体層を加熱する、請求項1に記載の誘電体膜の製造方法。

【請求項5】

請求項1～4の何れか一項に記載の誘電体膜の製造方法によって得られる誘電体膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、誘電体膜及びその製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

金属層上にチタン酸バリウムストロンチウム(BST)等の金属酸化物を含有する誘電体膜を形成させる方法として、溶液法が知られている。溶液法においては、所定の原料を含有する溶液を金属層上に塗布し、これを乾燥して形成させた前駆体層を焼成することにより、誘電体膜を形成させる。しかし、金属層を構成する金属がCu、Ni等の酸化を受けやすい金属である場合、焼成の際に金属層が酸化されて導電性が低下するという問題がある。金属が酸化されると、例えば、誘電体層自体の誘電率が高くなったとしてもコンデンサの容量が十分に大きくなるといった問題が生じる。そこで、金属層の酸化を防止するため、金属層上にバッファ層を設ける方法(例えば、非特許文献1。)や、焼成をH₂O/H₂混合ガス等の還元雰囲気下で行う方法(例えば、非特許文献2、4、5。)が試みられている。

20

【非特許文献1】W. Fan他、ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス(Journal of Applied Physics)、Vol. 94、No. 9、p. 6192

【非特許文献2】Brian Laughlin他、2003 MRS Fall Meeting, Symposium C、2003年、p. 70

【非特許文献3】Jon-Paul Maria他、ジャーナル・オブ・アメリカン・セラミックス・ソサイエティ(J. Am. Ceram. Soc.)、84巻、10号、p. 2436

【非特許文献4】Jeff Dawley他、2003 MRS Fall Meeting, Symposium C、2003年、p. 70

30

【非特許文献5】R. J. Ong、ジャーナル・オブ・マテリアル・リサーチ(J. Mater. Res.)、2003年、Vol. 18、No. 10、p. 2310

【非特許文献6】Y. Fujisaki他、ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス(Jpn. J Appl. Phys.)、2003年、Vol. 42、p. L267

【非特許文献7】Y. Fujisaki他、ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス(Jpn. J Appl. Phys.)、2002年、Vol. 41、p. L1164

【特許文献1】特許第3188179号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

40

しかしながら、従来の方法の場合、焼成の際のCu等の金属の酸化は防止され得るものの、得られる誘電体膜を十分に高い誘電率のものとするのができなかった。また、リーク特性の点でも満足できるレベルの誘電体膜を得ることができなかった。

【0004】

そこで、本発明は、誘電率が十分に高く、リーク特性にも優れる誘電体膜を、金属層の酸化を防止しながら形成させることが可能な誘電体膜の製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は、誘電率が十分に高く、リーク特性にも優れる誘電体膜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】

【0005】

50

本発明は、金属層上に形成された前駆体層を加熱することにより誘電体膜を形成させる焼成工程を備え、金属層が、Cu、Ni、Al、ステンレス鋼及びインコネル（登録商標）からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含有し、焼成工程の少なくとも一部において、減圧雰囲気下で前駆体層を加熱する、誘電体膜の製造方法である。

【0006】

この方法によって、誘電率が十分に高く、リーク特性にも優れる誘電体膜を、金属層の酸化を防止しながら形成させることが可能となった。この方法においては、減圧雰囲気下で加熱を行うことにより、焼成中に酸素が金属層に衝突する頻度が著しく減少する結果、金属層の酸化が防止されると考えられる。一方、減圧雰囲気下で加熱すると、誘電体膜中で酸素欠損が生じて誘電率の低下を招くことも予想されたが、本発明者らによる検討の結果、得られる誘電体膜の誘電率は寧ろ高められ、さらにはリーク特性も改善されることが明らかとなった。

10

【0007】

上記方法において、焼成工程が、前駆体層を300～500に加熱する仮焼成工程と、仮焼成工程後の前駆体層を400～1200に加熱して誘電体膜を形成させる本焼成工程と、を含み、仮焼成工程及び本焼成工程のうち少なくとも一方において、減圧雰囲気下で前駆体層を加熱することが好ましい。これにより、得られる誘電体膜が、誘電率及びリーク特性等の点で更に改善される。なお、本焼成工程は仮焼成工程に続いて行われる必要は必ずしもない。例えば、焼成工程は、400～1200に加熱する本焼成工程の前又は後に、一回若しくは複数回の別の加熱工程を更に含んでいてもよい。

20

【0008】

上記焼成工程の少なくとも一部においては、圧力が200Pa以下となるように形成された減圧雰囲気下で前駆体層を加熱することが好ましい。これにより、上記のような本発明の効果をより一層顕著なものとすることができる。

【0009】

特に、金属層がCuからなり、焼成工程の少なくとも一部において、圧力が0.01Pa以上100Pa以下となるように形成された減圧雰囲気下で前駆体層を加熱することが好ましい。あるいは、金属層がNiからなり、焼成工程の少なくとも一部において、圧力が0.001Pa以上10Pa以下となるように形成された減圧雰囲気下で前駆体層を加熱することが好ましい。これにより、焼成の際の金属の蒸発を抑制しながら、高誘電率でリーク特性に優れる誘電体膜が得られる。

30

【0010】

本発明の誘電体膜は、上記本発明の誘電体膜の製造方法によって得られる誘電体膜である。この誘電体膜は、誘電率が十分に高く、リーク特性にも優れる。

【発明の効果】

【0011】

本発明の誘電体膜の製造方法によれば、誘電率が十分に高く、リーク特性にも優れる誘電体膜を、金属層の酸化を防止しながら形成させることが可能である。また、この製造方法の場合、金属層の酸化を防止するためのバッファ層を必ずしも設けなくてもよいため、工程をより簡略化して製造コストの削減を図ることも可能である。また、従来技術のようにH₂を含む還元雰囲気を用いる製造工程の場合、特殊な設備を必要とするために製造コストの上昇を招く傾向があるが、本発明によれば還元雰囲気を用いることなく十分な特性の誘電体膜を得ることが可能であり、この点でも本発明は有利である。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

【0013】

図1は、本発明による誘電体膜の製造方法の一実施形態を示すフロー図である。図1に示す本実施形態の製造方法は、金属化合物溶液の調製（S1）、金属化合物溶液膜の形成

50

(S2)、金属化合物溶液膜の乾燥(S3)及び焼成(S4)の各工程を備えている。言い換えると、本実施形態の製造方法は、金属層上に金属化合物溶液膜を形成させる工程(S1, S2)と、該金属化合物溶液膜から溶媒を除去して金属化合物を含有する前駆体層を形成させる工程(S3)と、金属層上に形成された前駆体層を加熱することにより誘電体膜を形成させる焼成工程(S4)とを備えている。更に、焼成工程S4は、仮焼成工程S41及び本焼成工程S42で構成されている。このように、誘電体膜の前駆体としての金属化合物の溶液を用いて誘電体膜を得る方法は、一般に化学溶液法と称される場合がある。

【0014】

金属化合物溶液中の金属化合物としては、焼成により金属酸化物等の誘電体を生成する化合物が用いられる。金属化合物としては、金属塩、金属アルコキシド等が好適に用いられる。金属塩としては、2-エチルヘキサン酸塩、トリフルオロ酢酸塩等の有機酸塩が好ましいが、無機塩を用いることもできる。より具体的には、誘電体であるチタン酸バリウムストロンチウムの前駆体となる金属化合物としては、例えば、Ba、Sr及びTiそれぞれの有機酸塩を所定の割合で混合した混合物が用いられる。

10

【0015】

金属化合物溶液は、これら金属化合物を溶媒に溶解又は分散して調製される(S1)。溶媒としては、酢酸イソアミル、アミルアルコール、アルコール系溶媒、トルエン、キシレン等が好適に用いられる。また、誘電体を生成させるための金属化合物溶液は、市販の試薬を容易に入手可能である。

20

【0016】

金属化合物溶液を金属層上に塗布すること等により、金属化合物溶液膜が形成される(S2)。塗布方法は特に限定されないが、例えば、スプレーコート法が挙げられる。塗布量は、焼成後の誘電体膜の厚みが0.1~2.0µmとなるような量の金属酸化物を含む量とすることが好ましい。なお、金属化合物溶液膜は、金属層上に直接形成させるのに代えて、金属層との間にパuffa層を設けた状態で形成させてもよい。この場合、パuffa層は、窒化アルミニウム等で形成される。

【0017】

金属層は、Cu、Ni、Al、ステンレス鋼及びインコネル(登録商標)からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含有する。これらの中でも、金属層はCu又はNiを含有することが好ましい。これら金属は酸化され易く、従来の方法ではこれらの金属を含有する金属層上に高誘電率でリーク特性にも優れる誘電体薄膜を形成することが極めて困難であった。しかし、本実施形態によれば、これらの金属を用いた場合であっても、金属層の酸化を防止しながら高誘電率でリーク特性にも優れる誘電体薄膜を形成させることが可能である。

30

【0018】

金属化合物溶液膜から、加熱等により膜中の溶媒を除去すると、金属化合物の膜が前駆体層として形成される(S3)。このとき溶媒の大部分が除去されていればよく、完全に除去される必要は必ずしもない。また、前駆体層中に金属酸化物が一部生成していてもよい。加熱により乾燥する場合、加熱の条件は溶媒の種類や膜厚等に応じて適宜調整すればよいが、通常、100~300で、5~30分の加熱が好ましい。また、大気中で加熱してもよいし、減圧下で加熱してもよい。なお、工程S3は、通常はこれに続く焼成工程(S4)とは別に行われるが、これらの工程と連続的に又は同時に行うこともできる。

40

【0019】

乾燥後の前駆体層は、仮焼成工程(S41)及び本焼成工程(S42)を経て、誘電体膜となる(S4)。仮焼成工程においては、加熱により金属化合物が分解される等して、金属酸化物が生成するとともに、有機酸塩の場合には有機成分が分解して除去される。すなわち、仮焼成工程後の前駆体層は、主としてアモルファス状態の金属酸化物で構成されている。ただし、仮焼成工程後、金属酸化物の一部が結晶化していてもよい。仮焼成工程における加熱条件は、前駆体からの金属酸化物の生成が十分に進行するように、金属化合

50

物の種類等に応じて適宜調整される。具体的には、仮焼成工程においては、金属酸化物の生成を効率的且つ十分に進行させるために、前駆体層を250～550℃に加熱することが好ましく、300～500℃に加熱することがより好ましい。この温度が300℃未満や500℃より上であると原料液中の炭素が多く残留するため金属酸化物の生成が十分に進行しなくなる傾向にある。仮焼成工程の加熱時間は、5～30分程度が好ましい。

【0020】

続いて、仮焼成工程後の前駆体層を、本焼成工程において更に加熱する。これにより、金属酸化物の結晶化が進行して、高い誘電率を有する誘電体膜が得られる。結晶化を十分に進行させるため、本焼成工程においては、前駆体層を400～1200℃に加熱することが好ましく、600～900℃に加熱することがより好ましい。この温度が400℃未満であると結晶化が十分に進行しなくなる傾向にあり、1200℃を超えると金属層からの金属の蒸発量が多くなる傾向にある。本焼成工程の加熱時間は、5～60分程度が好ましい。なお、本実施形態のように仮焼成工程及び本焼成工程をそれぞれ行うのに代えて、乾燥後の前駆体層から一体的な焼成工程により誘電体膜を直接的に形成させることもできる。また、本実施形態のように仮焼成工程(S1)及び本焼成工程(S2)を続けて行うのに代えて、仮焼成工程(S1)と本焼成工程(S2)との間に一回若しくは複数回の別の加熱工程を更に加えてもよい。

10

【0021】

本実施形態の場合、仮焼成工程又は本焼成工程において、1気圧未満に減圧された減圧雰囲気下で加熱が行われる。加熱する際の減圧雰囲気は、好ましくは200Pa以下、より好ましくは100Pa以下となるように形成される。200Pa以下となるように形成された減圧雰囲気下で加熱することにより、得られる誘電体膜の誘電率が特に高められるとともに、リーク電流も更に抑制される。特に、金属層が主としてCuからなる場合には、減圧雰囲気の圧力の範囲は、好ましくは0.01Pa以上、より好ましくは0.1Pa以上であり、また、好ましくは100Pa以下、より好ましくは50Pa以下である。一方、金属層が主としてNiからなる場合には、減圧雰囲気の圧力の範囲は、好ましくは0.001Pa以上、より好ましくは0.01Pa以上であり、また、好ましくは10Pa以下、より好ましくは1Pa以下である。圧力をこれら範囲内とすることにより、焼成の際の金属の蒸発を十分に抑制しながら、高い誘電率の誘電体膜をより効率的に形成させることができる。なお、上記圧力の値は、マンメータを用いて測定される炉内の圧力である。

20

30

【0022】

減圧雰囲気は、例えば、密閉された加熱炉内を真空ポンプ等の通常の設備を用いて形成することができる。より具体的な手順としては、例えば、常温において所定の圧力(好ましくは10Pa以下)になるように減圧雰囲気を形成し、形成された減圧雰囲気下で所定の温度まで昇温することにより、減圧雰囲気下での加熱を行うことができる。あるいは、これとは逆に、常圧で所定の温度まで加熱してから加熱炉内で減圧雰囲気を形成させてもよい。

【0023】

なお、仮焼成工程及び本焼成工程を含む焼成工程は、減圧されていない雰囲気下で加熱する過程を一部含んでいてもよい。例えば、本実施形態のように仮焼成工程及び本焼成工程の両方で減圧するのに代えて、仮焼成工程では大気中で加熱し、本焼成工程において減圧雰囲気下で加熱することもできる。

40

【0024】

図2は、本発明の一実施形態としての誘電体膜を備えるコンデンサを示す断面図である。図2に示すコンデンサ100は、誘電体膜1と、これを挟んで対向するように設けられた第1の電極2及び複数の第2の電極3とを備える。第1の電極2及び第2の電極3が対峙する部分において、コンデンサとしての機能が得られる。

【0025】

誘電体膜1は、金属層からなる第1の電極2上に、上述の製造方法によって形成された

50

ものである。誘電体膜 1 は、いわゆる薄膜であることが好ましい。より具体的には、誘電体膜 1 の厚みは $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0026】

誘電体膜 1 を構成する誘電体としては、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウムストロンチウム、チタン酸ジルコン酸鉛等の金属酸化物が好適に用いられる。これらの中でも、誘電体膜 1 は、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム及びチタン酸バリウムストロンチウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物を含有することが好ましい。

【0027】

第 1 の電極 2 は、上述の通り、Cu、Ni、Al、ステンレス鋼及びインコネル（登録商標）からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の金属を含有する。Cu 箔、Ni 箔等の金属箔を第 1 の電極 2 として好適に用いることができる。一方、第 2 の電極 3 は、これらの金属から形成されていてもよいし、Pt 等の貴金属を含有するものであってもよい。第 2 の電極 3 は、スパッタリング法等の物理的気相成長法により、好適に形成させることができる。

10

【0028】

本発明の誘電体膜は、上記実施形態のような薄膜コンデンサの他、DRAM、FeRAM、フィルタ等の各種素子における誘電体膜として用いることができる。

【実施例】

【0029】

以下、実施例を挙げて本発明についてより具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

20

【0030】

（実施例 1）

Ba、Sr 及び Ti を含む金属アルコキシドと、酢酸イソアミルと、アミルアルコールとを、質量比 20 : 70 : 10 の比率で混合し溶解させた前駆体溶液を、下部電極としての銅箔（Nilaco 社製、 $100 \mu\text{m}$ 厚、圧延箔）上にスピコート（ 3000rpm 、 15sec ）により塗布した。塗布後、大気中、ホットプレート上で 150°C で 10 分間加熱することにより塗膜を乾燥して、銅箔上に前駆体層を形成させた。

【0031】

続いて、銅箔及び前駆体層からなる積層体を赤外線加熱炉内に入れ、室温においてマノメータで実測される圧力が 0.1Pa となるように、真空ポンプを用いて炉内に減圧雰囲気形成させた。そして、真空ポンプによる減圧を継続しながら炉内温度を 400°C まで昇温し、その状態で 30 分間加熱した（仮焼成）。同様の塗布、乾燥及び仮焼成を、前駆体層が所定の厚さとなるように 4 回又は 6 回繰返した。その後、仮焼成と同様に 0.1Pa となるように減圧された赤外線加熱炉内で $700 \sim 800^\circ\text{C}$ で 30 分間更に加熱して誘電体膜を形成させた（本焼成）。次いで、誘電体膜上にスパッタリングにより上部電極としての Pt 電極を形成させた。作製した誘電体膜について、誘電特性及びリーク電流を測定した。

30

【0032】

誘電率の測定は、下部電極 - 上部電極間のインピーダンスを、インピーダンスアナライザ（アジレントテクノロジー製、「YHP-4194」（商品名））を用いて室温（RT）にて測定することにより行った。リーク電流は、下部電極 - 上部電極間の電流について、半導体パラメータアナライザ（アジレントテクノロジー製、「4156C」商品名）を用いて室温（RT）にて測定することによって評価した。

40

【0033】

（実施例 2）

Ba、Sr 及び Ti それぞれの 2 - エチルヘキサン酸塩を金属酸化物の前駆体として含有する前駆体溶液を、下部電極としての Ni 箔（Nilaco 社製、 $100 \mu\text{m}$ 厚、圧延箔）上にスピコート（ 3000rpm 、 20sec ）により塗布した。塗布後、大気

50

中、ホットプレート上で150℃で10分間加熱することにより塗膜を乾燥して、前駆体層をニッケル箔上に形成させた。続いて、大気中、ホットプレート上で、前駆体層を400℃で10分間加熱した(仮焼成)。同様の塗布、乾燥及び仮焼成を、前駆体層が所定の厚さとなるように10回繰返した。その後、実施例1と同様の方法で0.05Paとなるように減圧された赤外線加熱炉内で800℃で30分間更に加熱して誘電体膜を形成させた(本焼成)。次いで、誘電体膜上にスパッタリングにより上部電極としてのPt電極を形成させた。作製した誘電体膜について、実施例1と同様にして誘電特性及びリーク電流を測定した。

【0034】

(比較例)

本焼成において、減圧することなく、大気圧中、800℃にて、水素及び窒素の混合ガス(酸素分圧： 1.013×10^{-14} Pa)というNiが酸化しない雰囲気下で30分間加熱して誘電体膜を形成した他は実施例2と同様にして、誘電体膜を作製した。作製した誘電体膜について、実施例1と同様にして誘電特性及びリーク電流を測定した。

【0035】

【表1】

	層数	厚さ (nm)	Osc=1V, RT, 100kHz		リーク電流, RT
			C/A($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	tan δ (%)	電界強度 100kV/cm
実施例1	4	200	3	1.5	9.8×10^{-9}
	6	364	1.9	3.6	1.2×10^{-9}
実施例2	10	328	1.9	1.4	2.0×10^{-5}
比較例	10	417	0.7	6.9	2.6×10^{-2}

【0036】

表1に示すように、減圧下での焼成を経て作製した実施例1、2の誘電体膜は容量(C/A)の大きいコンデンサが得られることが確認された。また、リーク電流も十分に低いことが確認された。これに対して、大気圧下で本焼成を行った比較例の誘電体膜は100kHzにおける容量が実施例よりも著しく低く、また、リーク電流の値が大きかった。すなわち、本発明によれば、誘電率が十分に高く、リーク特性にも優れる誘電体膜が提供されることが確認された。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】本発明による誘電体膜の製造方法の一実施形態を示すフロー図である。

【図2】本発明の一実施形態としての誘電体膜を備えるコンデンサを示す断面図である。

【符号の説明】

【0038】

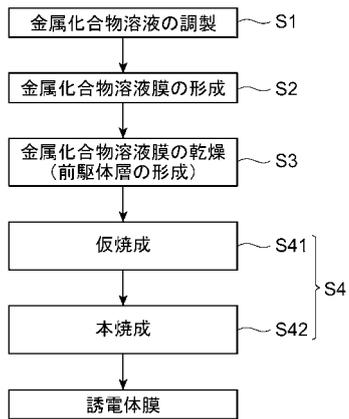
1...誘電体膜、2...第1の電極、3...第2の電極、100...コンデンサ。

10

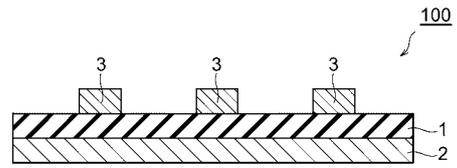
20

30

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 G 4/08 (2006.01) H 0 1 G 4/08
H 0 1 G 4/12 (2006.01) H 0 1 G 4/12 4 0 0

審査官 富士 美香

(56)参考文献 特開平05 - 234420 (JP, A)
特許第3188179 (JP, B2)
特開平11 - 163273 (JP, A)
特開2005 - 159259 (JP, A)
特開平05 - 028866 (JP, A)
特開2006 - 156202 (JP, A)
特開2002 - 003702 (JP, A)
特開平06 - 120020 (JP, A)
特開2005 - 159038 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 B 1 9 / 0 0
B 3 2 B 1 5 / 0 4
H 0 1 B 3 / 0 0
H 0 1 B 1 7 / 6 2
H 0 1 G 4 / 0 8
H 0 1 G 4 / 1 2
H 0 1 G 4 / 3 3