

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第5278717号
(P5278717)

(45) 発行日 平成25年9月4日(2013.9.4)

(24) 登録日 平成25年5月31日(2013.5.31)

(51) Int.Cl. F 1
H 0 1 G 4/33 (2006.01) H 0 1 G 4/06 1 0 2

請求項の数 1 (全 28 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2012-551406 (P2012-551406)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成24年10月25日 (2012.10.25)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/JP2012/077624</p> <p>審査請求日 平成24年11月12日 (2012.11.12)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願2011-245916 (P2011-245916)</p> <p>(32) 優先日 平成23年11月9日 (2011.11.9)</p> <p>(33) 優先権主張国 日本国(JP)</p> <p>早期審査対象出願</p>	<p>(73) 特許権者 503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町四丁目1番8号</p> <p>(74) 代理人 100125450 弁理士 河野 広明</p> <p>(72) 発明者 下田 達也 石川県能美市旭台1-50</p> <p>(72) 発明者 ▲徳▼光 永輔 東京都港区赤坂2-17-50-1702</p> <p>(72) 発明者 尾上 允敏 石川県石川郡野々市町稲荷3-36 グレ ース御園105</p> <p>(72) 発明者 宮迫 毅明 石川県白山市八ツ矢町579-3 サルビ アガーデン307号</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
---	---

(54) 【発明の名称】 固体電子装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ピスマス(Bi)とニオブ(Nb)とからなる酸化物層(不可避不純物を含み得る)を備え、

前記酸化物層が、 $(Bi_{1-0.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5}Nb_{1-0.5})O_7$ と略同じ構造であるパイロクロア型結晶構造の結晶相を有し、

前記酸化物層中の炭素含有率が1.5atm%以下である、

キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体電子装置に関する。

【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)。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0003】

【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

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、固相成長法によって形成されたBiNbO₄による絶縁体においては、比誘電率が小さくなく、固体電子装置の絶縁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。

【0005】

また、製造面においても工業性ないし量産性に優れた製造方法によって得られる絶縁体を備えた固体電子装置が望まれる。

【0006】

従って、本発明は、固体電子装置として適用可能な電気特性を備えるとともに、製造プロセスが簡素である工業性ないし量産性に優れた固体電子装置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】

【0007】

本願発明者らは、キャパシタや薄膜トランジスタ等の固体電子装置に適用することができるとともに、安価で簡便な手法を用いても形成することができる酸化物の研究に鋭意取り組んだ。多くの試行錯誤を重ねた結果、発明者らは、従来から広く採用されてきた酸化物に代わるある特定の酸化物材料が、比較的廉価であるとともに製造工程の簡素化がより図れ、比較的高い絶縁性と比誘電率を備えていることを知見した。また、その酸化物が固体電子装置にも適用が可能であることを知見した。本発明は上述の視点に基づいて創出された。

【0008】

第1の態様に係る固体電子装置は、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)を備え、酸化物層が、パイロクロア型結晶構造及び/又はBiNbO₄型結晶構造の結晶相を有し、酸化物層中の炭素含有率が1.5atm%以下である。

【0009】

第2の態様に係る固体電子装置は、酸化物層が、パイロクロア型結晶構造及びBiNbO₄型結晶構造の結晶相を有する。

【0010】

第3の態様に係る固体電子装置は、パイロクロア型結晶構造が、(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O₇と略同じ構造である。

【0011】

第4の態様に係る固体電子装置は、前記酸化物層が、さらにアモルファス相を有する。

【0012】

第5の態様に係る固体電子装置は、キャパシタである。

【0013】

第6の態様に係る固体電子装置は、半導体装置である。

【0014】

第7の態様に係る固体電子装置は、MEMSデバイスである。

【発明の効果】

【0015】

10

20

30

40

50

第1の態様に係る固体電子装置によれば、高い比誘電率を有し、リーク電流が抑制された絶縁層となる酸化物を備えるので、電気特性が良好な固体電子装置を得ることが可能となる。

【0016】

第2の態様に係る固体電子装置から第3の態様に係る固体電子装置によれば、より優れた電気特性を得ることができる。

【0017】

第4の態様に係る固体電子装置によれば、リーク電流の低減を図ることができる。

【0018】

第5の態様に係る固体電子装置によれば、電気特性が良好なキャパシタを提供することが可能となる。

【0019】

第6の態様に係る固体電子装置によれば、電気特性が良好な半導体装置を提供することが可能となる。

【0020】

第7の態様に係る固体電子装置によれば、電気特性が良好なMEMSデバイスを提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本発明の第1の実施形態における固体電子装置の一例である薄膜キャパシタの全体構成を示す図である。

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

【図5】本発明の第1の実施形態における薄膜キャパシタ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2の実施形態における薄膜キャパシタ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2の実施形態における薄膜キャパシタ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2の実施形態における薄膜キャパシタ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2の実施形態における薄膜キャパシタの製造方法の一過程を示す断面模式図である。

【図10】本発明の第2の実施形態における固体電子装置の一例である薄膜キャパシタの全体構成を示す図である。

【図11】本発明の第3の実施形態における固体電子装置の一例である薄膜キャパシタの全体構成を示す図である。

【図12】本発明の第3の実施形態における薄膜キャパシタ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3の実施形態における薄膜キャパシタの製造方法の一過程を示す断面模式図である。

【図14】本発明の第3の実施形態における薄膜キャパシタの製造方法の一過程を示す断面模式図である。

【図15】本発明の第3の実施形態における薄膜キャパシタの製造方法の一過程を示す断面模式図である。

【図16】本発明の第3の実施形態における薄膜キャパシタの製造方法の一過程を示す断

10

20

30

40

50

面模式図である。

【図 1 7】本発明の第 3 の実施形態における薄膜キャパシタの製造方法の一過程を示す断面模式図である。

【図 1 8】本発明の第 3 の実施形態における薄膜キャパシタの製造方法の一過程を示す断面模式図である。

【図 1 9】本発明の第 3 の実施形態における薄膜キャパシタの製造方法の一過程を示す断面模式図である。

【図 2 0】本発明の第 3 の実施形態における薄膜キャパシタの製造方法の一過程を示す断面模式図である。

【図 2 1】本発明の第 3 の実施形態における薄膜キャパシタの製造方法の一過程を示す断面模式図である。 10

【図 2 2】本発明の第 4 の実施形態における薄膜キャパシタの製造方法の一過程を示す断面模式図である。

【図 2 3】本発明の第 4 の実施形態における薄膜キャパシタの製造方法の一過程を示す断面模式図である。

【図 2 4】本発明の第 4 の実施形態における薄膜キャパシタの製造方法の一過程を示す断面模式図である。

【図 2 5】本発明の第 4 の実施形態における固体電子装置の一例である薄膜キャパシタの全体構成を示す図である。

【図 2 6】本発明の第 1 の実施形態における絶縁層とな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 2 7】比較例における絶縁層とな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。

【符号の説明】

【 0 0 2 2 】

1 0	基板	
2 0 , 2 2 0 , 3 2 0 , 4 2 0	下部電極層	
2 2 0 a , 3 2 0 a , 4 2 0 a	下部電極層用前駆体層	
3 0 , 2 3 0 , 3 3 0 , 4 3 0	酸化物層	
3 0 a , 2 3 0 a , 3 3 0 a , 4 3 0 a	酸化物層用前駆体層	30
4 0 , 2 4 0 , 3 4 0 , 4 4 0	上部電極層	
2 4 0 a , 3 4 0 a , 4 4 0 a	上部電極層用前駆体層	
1 0 0 , 2 0 0 , 3 0 0 , 4 0 0	固体電子装置の一例である薄層キャパシタ	
M 1	下部電極層用型	
M 2	絶縁層用型	
M 3	上部電極層用型	
M 4	積層体用型	

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 3 】

本発明の実施形態である固体電子装置を、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。 40

【 0 0 2 4 】

< 第 1 実施形態 >

1 . 本実施形態の薄膜キャパシタの全体構成

図 1 は、本実施形態における固体電子装置の一例である薄膜キャパシタ 1 0 0 の全体構成を示す図である。図 1 に示すように、薄膜キャパシタ 1 0 0 は、基板 1 0 上に、基板 1 0 の側から下部電極層 2 0、誘電体から構成される絶縁層である酸化物層 3 0 及び上部電 50

極層40を備える。また、本実施形態はこの構造に限定されない。また、図面を簡略化するため、各電極層からの引き出し電極層のパターニングについての記載は省略する。

【0025】

基板10は、例えば、高耐熱ガラス、 SiO_2/Si 基板、アルミナ(Al_2O_3)基板、 $\text{STO}(\text{SrTiO})$ 基板、 Si 基板の表面に SiO_2 層及び Ti 層を介して $\text{STO}(\text{SrTiO})$ 層を形成した絶縁性基板等)、半導体基板(例えば、 Si 基板、 SiC 基板、 Ge 基板等)を含む、種々の絶縁性基材を用いることができる。

【0026】

下部電極層20及び上部電極層40の材料としては、白金、金、銀、銅、アルミ、モリブデン、パラジウム、ルテニウム、イリジウム、タングステン、などの高融点金属、あるいはその合金等の金属材料が用いられる。

10

【0027】

本実施形態においては、誘電体から構成される絶縁層が、ビスマス(Bi)とニオブ(Nb)とからなる(不可避不純物を含み得る)酸化物層30で構成されている。なお、ビスマス(Bi)とニオブ(Nb)とからなる酸化物層は、 BNO 層とも呼ばれる。また、酸化物層30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。より詳細には、酸化物層30は、結晶相、微結晶相、及びアモルファス相を含む。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。より具体的には、 BNO 酸化物層は、 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (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(triclinc)の $-\text{BiNbO}_4$ 型結晶構造の結晶相のうちの少なくとも一方を有する。

20

【0028】

パイロクロア型結晶構造は、特に($\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}$)($\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}$) O_7 型構造であるか、あるいは($\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}$)($\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}$) O_7 型構造と略同一ないし近似するので、薄膜キャパシタの絶縁層として、良好な電気特性が得ることが可能となる。さらに、絶縁層となる酸化物層は、パイロクロア型結晶構造の微結晶相及び $-\text{BiNbO}_4$ 型結晶構造の結晶相の双方を有することによって、固体電子装置の絶縁層として、より良好な電気特性が得ることが可能となる。

【0029】

また、酸化物層30中の炭素含有率が1.5atm%以下である、酸化物層中の炭素含有率が1.5atm%以下であることによって、リーク電流を抑制することができ、絶縁層となる酸化物層の電気特性が向上する。

30

【0030】

2. 薄膜キャパシタ100の製造方法

次に薄膜キャパシタ100の製造方法の例を説明する。本実施形態においては、いわゆる溶液法に基づく製造方法について説明しているが、この方法に限られるものではない。他の実施形態についても同様である。なお、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。図2乃至図5は、それぞれ、薄膜キャパシタ100の製造方法の一過程を示す断面模式図である。図2に示すように、まず、基板10上に下部電極層20が形成される。次に、下部電極層20上に酸化物層30が形成されて、その後、酸化物層30上に上部電極層40が形成される。

40

【0031】

(1) 下部電極層の形成

図2は、下部電極層20の形成工程を示す図である。本実施形態においては、薄膜キャパシタ100の下部電極層20が、白金(Pt)によって形成される例を説明する。下部電極層20は、公知のスパッタリング法により基板10上に白金(Pt)よりなる層が形成される。

【0032】

(2) 絶縁層としての酸化物層の形成

50

次に、下部電極層 20 上に酸化物層 30 が形成される。酸化物層 30 は、(a) 前駆体層の形成及び予備焼成の工程、(b) 本焼成の工程の順で形成される。図 3 及び図 5 は、酸化物層 30 の形成工程を示す図である。本実施形態においては、薄膜キャパシタ 100 の製造工程の酸化物層 30 が、ビスマス (Bi) とニオブ (Nb) とからなる酸化物によって形成される例を説明する。

【0033】

(a) 前駆体層の形成及び予備焼成

図 3 に示すように、下部電極層 20 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 (前駆体溶液という。以下、前駆体の溶液に対して同じ。) を出発材とする前駆体層 30 a が形成される。ここで、酸化物層 30 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、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酸化物層 30 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、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。また、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。

【0034】

その後、予備焼成として、酸素雰囲気中又は大気中 (総称して、「酸素含有雰囲気中」ともいう。) で所定の時間、80 以上 250 以下の温度範囲で予備焼成を行う。予備焼成では、前駆体層 30 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) が形成される。前述の観点をより確度高く実現するために、予備焼成温度は、80 以上 250 以下が好ましい。また、前述のスピンコーティング法による前駆体層 30 a の形成及び予備焼成を複数回繰り返すことによって、酸化物層 30 の所望の厚みを得ることができる。

【0035】

(b) 本焼成

その後、本焼成として、前駆体層 30 a を、酸素雰囲気中 (例えば 100 体積%であるが、これに限定されない) で、所定の時間、520 以上 650 以下の範囲の温度で加熱する。その結果、図 4 に示すように、電極層上に、ビスマス (Bi) とニオブ (Nb) とからなる酸化物層 30 (不可避不純物を含み得る。以下、同じ。) が形成される。ここで、溶液法における本焼成として、酸化物層を形成するための加熱温度は、520 以上 650 以下であるが、上限を限定するものではない。しかし、加熱温度が、650 を超える場合は、酸化物層の結晶化が進み、リーク電流量が顕著に増大してしまう傾向にある点から、加熱温度を 650 以下とすることがより好ましい。一方、加熱温度が、520 未満の場合は、前駆体溶液の溶媒及び溶質中の炭素が残存し、リーク電流量が顕著に増大してしまうので、加熱温度は、520 以上 650 以下とすることが好ましい。

【0036】

酸化物層 30 の結晶構造は、前駆体層 30 a の本焼成の温度により異なる。本実施形態においては、本焼成の温度が 600 及び 650 の場合に、 $-BiNbO_4$ 型結晶構造の結晶相が得られる。また、本焼成の温度が 520、530、及び 550 の場合に、パイロクロア型結晶構造の微結晶相及び $-BiNbO_4$ 型結晶構造の結晶相の双方を得ることができる。

【0037】

また、酸化物層 30 の膜厚の範囲は 30 nm 以上が好ましい。酸化物層 30 の膜厚が 3

10

20

30

40

50

0 nm未満になると、膜厚の減少に伴うリーク電流及び誘電損失の増大により、固体電子装置に適用するには、実用的ではなくなるため好ましくない。

【0038】

なお、酸化物層30におけるビスマス(Bi)及びニオブ(Nb)の原子組成比と、1 KHzにおける比誘電率並びに0.5 MV/cm印加時のリーク電流値の関係について測定した結果を表1に示す。

【0039】

【表1】

Nb/Bi比	比誘電率 (1KHz)	リーク電流(A/cm ²) (0.5MV/cm)
3.3	62	1.4×10^{-6}
2.0	134	2.5×10^{-4}
1.1	201	5.8×10^{-6}
0.8	137	4.2×10^{-6}

10

20

【0040】

ビスマス(Bi)及びニオブ(Nb)の原子組成比については、ラザフォード後方散乱分光法(RBS法)を用いて、ビスマス(Bi)及びニオブ(Nb)の元素分析を行い、ビスマス(Bi)及びニオブ(Nb)の原子組成比を求めた。比誘電率並びにリーク電流値の測定方法の詳細については後述しているが、表1については、1 KHzの交流電圧印加時の比誘電率と、0.5 MV/cmの電圧印加時のリーク電流値の結果を示している。表1に示すように、酸化物層30におけるビスマス(Bi)及びニオブ(Nb)の原子組成比については、(Bi)が1としたときにニオブ(Nb)が0.8以上3.3以下の範囲内においては、比誘電率並びにリーク電流値は、デバイスとして適用可能な値を示していた。

30

【0041】

(3) 上部電極層の形成

次に、酸化物層30上に上部電極層40が形成される。図5は、上部電極層40の形成工程を示す図である。本実施形態においては、薄膜キャパシタ100の上部電極層40が、白金(Pt)によって形成される例を説明する。上部電極層40は、下部電極層20と同様、公知のスパッタリング法により酸化物層30上に白金(Pt)よりなる層が形成される。

40

【0042】

本実施形態によれば、ビスマス(Bi)とニオブ(Nb)とからなる酸化物層を備え、酸化物層が、パイロクロア型結晶構造及び/又は $-BiNbO_4$ 型結晶構造の結晶相を有し、酸化物層中の炭素含有率が1.5 at%以下であるので、良好な電気特性を備えるとともに、簡素な製造プロセスにより製造することができるので、工業性ないし量産性に優れた固体電子装置を得ることができる。

【0043】

50

< 第 2 実施形態 >

1. 本実施形態の薄膜キャパシタの全体構成

本実施形態においては、固体電子装置の一例である薄膜キャパシタの下部電極層及び上部電極層が、金属酸化物からなる導電性酸化物（不可避不純物を含みうる）で構成されている。本実施形態における固体電子装置の一例である薄膜キャパシタ 200 の全体構成は、図 10 に示されている。本実施形態は、下部電極層及び上部電極層が、金属酸化物からなる導電性酸化物で構成されている以外は第 1 実施形態と同じである。従って、本実施の形態の構成については、前述の図 1 と対応する構成には同一の参照符号を付して説明を省略し、異なる構成について説明する。図 10 に示すように、薄膜キャパシタ 200 は、基板 10 を有し、基板 10 上に、基板 10 の側から下部電極層 220、誘電体から構成される絶縁層である酸化物層 30、上部電極層 240 を備える。

10

【 0044 】

下部電極層 220 及び上部電極層 240 の例としては、ランタン（La）とニッケル（Ni）とからなる酸化物層、アンチモン（Sb）と錫（Sn）とからなる酸化物層、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。）を採用することができる。

【 0045 】

2. 薄膜キャパシタ 200 の製造工程

次に薄膜キャパシタ 200 の製造方法を説明する。図 6 乃至図 9 は、それぞれ、薄膜キャパシタ 200 の製造方法の一過程を示す断面模式図である。図 6 に示すようにまず、基板 10 上に下部電極層 220 が形成される。次に、下部電極層 220 上に酸化物層 30 が形成されて、その後、上部電極層 240 が形成される。なお、薄膜キャパシタ 200 の製造工程においては、第 1 実施形態と重複する説明は省略する。

20

【 0046 】

(1) 下部電極層の形成

図 6 及び図 7 は、下部電極層 220 の形成工程を示す図である。本実施形態においては、薄膜キャパシタ 200 の下部電極層 220 が、ランタン（La）とニッケル（Ni）とからなる導電性酸化物層によって形成される例を説明する。下部電極層 220 は、(a) 前駆体層の形成及び予備焼成の工程、(b) 本焼成の工程の順で形成される。

【 0047 】

(a) 前駆体層の形成及び予備焼成

図 6 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、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（下部電極層用前駆体溶液という。以下、下部電極層用前駆体の溶液に対して同じ。）を出発材とする下部電極層用前駆体層 220a が形成される。ここで、下部電極層 220 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、下部電極層用前駆体層 220a 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、ニッケルインジウムイソプロポキシド、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。

30

40

【 0048 】

なお、下部電極層としてアンチモン（Sb）と錫（Sn）とからなる導電性酸化物層を採用する場合、アンチモン（Sb）を含む下部電極層用前駆体の例として、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、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

50

用され得る。さらに、下部電極層としてインジウム (In) と錫 (Sn) とからなる導電用酸化物を採用する場合、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) を含む下部電極層用前駆体の例は、前述の例と同じである。

【0049】

その後、酸素含有雰囲気中で所定の時間、前述の第1実施形態の酸化物層と同様の理由により、80 以上250 以下の温度範囲で予備焼成を行う。また、前述のスピンコーティング法による下部電極層用前駆体層220aの形成及び予備焼成を複数回繰り返すこと
10

【0050】

(b) 本焼成

その後、本焼成として、下部電極層用前駆体層220aを、酸素雰囲気中、約20分間、550 に加熱する。その結果、図7に示すように、基板10上に、ランタン (La) とニッケル (Ni) とからなる下部電極層220 (但し、不可避不純物を含み得る。以下、同じ。) が形成される。ここで、溶液法における本焼成として、導電用酸化物層を形成するための加熱温度は、第1実施形態の酸化物層と同様の理由により、520 以上650 以下が好ましい。なお、ランタン (La) とニッケル (Ni) とからなるとからなる
20

【0051】

(2) 絶縁層としての酸化物層の形成

次に、下部電極層220上に酸化物層30を形成する。本実施形態の酸化物層30は、第1実施形態と同様、(a) 前駆体層の形成及び予備焼成の工程、(b) 本焼成の工程の順で形成される。図8は、下部電極層220上に酸化物層30が形成された状態を示す図
である。第1実施形態と同様、酸化物層30の膜厚の範囲は30nm以上が好ましい。

【0052】

(3) 上部電極層の形成

次に、図9及び図10に示すように、上部電極層240を酸化物層30上に形成する。本実施形態においては、薄膜キャパシタ200の上部電極層240が、下部電極層220
30と同様に、ランタン (La) とニッケル (Ni) とからなる導電用酸化物層によって形成される例を説明する。上部電極層240は、下部電極層220と同様、(a) 前駆体層の形成及び予備焼成の工程、(b) 本焼成の工程の順で形成される。酸化物層30上に形成された下部電極層用前駆体層240aが、図9に示され、酸化物層30上に形成された上部電極層240が、図10に示されている。

【0053】

本実施形態においても、ビスマス (Bi) とニオブ (Nb) とからなる酸化物層を備え、酸化物層が、パイロクロア型結晶構造及び/又は $-BiNbO_4$ 型結晶構造の結晶相を有し、酸化物層中の炭素含有率が1.5atm%以下であるので、良好な電気特性を備え
るとともに、簡素な製造プロセスにより製造することができるので、工業性ないし量産性に優れた固体電子装置を得ることができる。また、下部電極層、絶縁層となる酸化物層、及び上部電極層すべてが金属酸化物によって構成され、真空プロセスを用いることなく
40全ての工程を酸素含有雰囲気中で行うことができるため、工業性ないし量産性を格段に高めることが可能となる。

【0054】

< 第3実施形態 >

1. 本実施形態の薄膜キャパシタの全体構成

本実施形態においては、固体電子装置の一例である薄膜キャパシタの全ての層の形成過程において型押し加工が施されている。本実施形態における固体電子装置の一例である薄膜キャパシタ300の全体構成は、図11に示されている。本実施形態では、下部電極層
50

及び酸化物層が、型押し加工を施されている以外は第2実施形態と同じである。従って、本実施の形態の構成については、前述の図6と対応する構成には同一の参照符号を付して説明を省略し、異なる構成について説明する。図11に示すように、薄膜キャパシタ300は、基板10を有し、基板10上に、基板10の側から下部電極層320、誘電体から構成される絶縁層である酸化物層330、上部電極層340を備える。

【0055】

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。

【0056】

2. 薄膜キャパシタ300の製造工程

次に薄膜キャパシタ300の製造方法を説明する。図12乃至図21は、それぞれ、薄膜キャパシタ300の製造方法の一過程を示す断面模式図である。薄膜キャパシタ300は、まず基板10上に型押し加工が施された下部電極層320が形成される。次に、下部電極層320上に型押し加工が施された酸化物層330が形成される。その後、酸化物層330上に上部電極層340が形成される。薄膜キャパシタ300の製造工程においても第2実施形態と重複する説明は省略する。

【0057】

(1) 下部電極層の形成

本実施形態においては、薄膜キャパシタ300の下部電極層320が、ランタン(La)とニッケル(Ni)とからなる導電用酸化物層によって形成される例を説明する。下部電極層320は、(a)前駆体層の形成及び予備焼成の工程、(b)型押し加工の工程、(c)本焼成の工程の順で形成される。初めに、基板10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下部電極層用前駆体溶液を出発材とする下部電極層用前駆体層320aが形成される。

【0058】

その後、予備焼成として、酸素含有雰囲気中で所定の時間、下部電極層用前駆体層320aを80以上250以下の温度範囲で加熱する。また、前述のスピンコーティング法による下部電極層用前駆体層320aの形成及び予備焼成を複数回繰り返すことによって、下部電極層320の所望の厚みを得ることができる。

【0059】

(b) 型押し加工

次に、下部電極層用前駆体層320aのパターニングを行うために、図12に示すように、80以上300以下の範囲内で加熱した状態で、下部電極層用型M1を用いて、1MPa以上20MPa以下の圧力で型押し加工が施される。型押し加工における加熱方法の例としては、チャンパー、オープン等により、所定の温度雰囲気の状態にする方法、基板10を搭載する基台を下部からヒーターにより加熱する方法、また、予め80以上300以下に加熱した型を用いて型押し加工が施される方法等がある。この場合、基台を下部からヒーターにより加熱する方法と予め80以上300以下に加熱した型を併用することが加工性の面でより好ましい。

【0060】

なお、上述の型の加熱温度を80以上300以下としたのは、以下の理由による。型押し加工時の加熱温度が80未満である場合には、下部電極層用前駆体層320aの温度が低下することに起因して下部電極層用前駆体層320a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、下部電極層用前駆体層320a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。

【0061】

また、型押し加工における圧力は、1MPa以上20MPa以下の範囲内の圧力であれ

10

20

30

40

50

ば、下部電極層用前駆体層 320a 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、型押し加工が施される際に印加する圧力を 1 MPa 以上 20 MPa 以下という低い圧力範囲に設定する。その結果、型押し加工が施される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。

【0062】

その後、下部電極層用前駆体層 320a を全面エッチングする。その結果、図 13 に示すように、下部電極層に対応する領域以外の領域から下部電極層用前駆体層 320a を完全に除去する（下部電極層用前駆体層 320a の全面に対するエッチング工程）。

【0063】

また、上述の型押し加工において、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く、その後、各前駆体層に対して型押し加工が施されることが好ましい。そのような処理を施す。その結果、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が施されることが可能となる。なお、離型処理に用いることがで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。

10

【0064】

（c）本焼成

次に、下部電極層用前駆体層 320a に対して本焼成を行う。その結果、図 14 に示すように、基板 10 上に、ランタン（La）とニッケル（Ni）とからなる下部電極層 320（但し、不可避不純物を含み得る。以下、同じ。）が形成される。

20

【0065】

（2）絶縁層となる酸化物層の形成

次に、下部電極層 320 上に絶縁層となる酸化物層 330 を形成する。酸化物層 330 は、（a）前駆体層の形成及び予備焼成の工程、（b）型押し加工の工程、（c）本焼成の工程の順で形成される。図 15 乃至図 18 は、酸化物層 330 の形成工程を示す図である。

【0066】

（a）前駆体層の形成及び予備焼成

図 15 に示すように、基板 10 及びパターニングされた下部電極層 320 上に、第 2 実施形態と同様に、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出発材とする前駆体層 330a を形成する。その後、酸素含有雰囲気中で、800 以上 2500 以下に加熱した状態で予備焼成を行う。

30

【0067】

（b）型押し加工

本実施形態では、図 16 に示すように、予備焼成のみを行った前駆体層 330a に対して、型押し加工が施される。具体的には、酸化物層のパターニングを行うため、800 以上 3000 以下に加熱した状態で、絶縁層用型 M2 を用いて、1 MPa 以上 20 MPa 以下の圧力で型押し加工が施される。

40

【0068】

その後、前駆体層 330a を全面エッチングする。その結果、図 17 に示すように、酸化物層 330 に対応する領域以外の領域から前駆体層 330a を完全に除去する（前駆体層 330a の全面に対するエッチング工程）。なお、本実施形態の前駆体層 330a 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。

【0069】

（c）本焼成

その後、第 2 実施形態と同様に、前駆体層 330a を本焼成する。その結果、図 18 に

50

示すように、下部電極層 320 上に、絶縁層となる酸化物層 330 (但し、不可避不純物を含み得る。以下、同じ。) が形成される。本焼成として、前駆体層 330 a を、酸素雰囲気中で、所定時間 520 以上 650 以下の温度範囲で加熱する。

【0070】

なお、前駆体層 330 a の全面に対するエッチング工程を本焼成後に行うことも可能であるが、前述のように、型押し工程と本焼成の工程との間に、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。

【0071】

(3) 上部電極層の形成

その後、酸化物層 330 上に、下部電極層 320 と同様に、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を出発材とする上部電極層用前駆体層 340 a が形成される。その後、上部電極層用前駆体層 340 a に対して酸素含有雰囲気中において 80 以上 250 以下の温度範囲で加熱して予備焼成を行う。

【0072】

続いて、図 19 に示すように、予備焼成が行われた上部電極層用前駆体層 340 a のパターニングを行うため、上部電極層用前駆体層 340 a を、80 以上 300 以下に加熱した状態で、上部電極層用型 M3 を用いて、上部電極層用前駆体層 340 a に対して 1 MPa 以上 20 MPa 以下の圧力で型押し加工が施される。その後、図 20 に示すように、上部電極層用前駆体層 340 a を全面エッチングすることにより、上部電極層 340 に対応する領域以外の領域から上部電極層用前駆体層 340 a を完全に除去する。

【0073】

さらにその後、図 21 に示すように、本焼成として、酸素雰囲気中で、上部電極層用前駆体層 340 a を、所定の時間、530 乃至 600 に加熱することにより、酸化物層 330 上に、ランタン (La) とニッケル (Ni) とからなる上部電極層 340 (但し、不可避不純物を含み得る。以下、同じ。) が形成される。

【0074】

本実施形態においても、ビスマス (Bi) とニオブ (Nb) とからなる酸化物層を備え、酸化物層が、パイロクロア型結晶構造及び / 又は $-BiNbO_4$ 型結晶構造の結晶相を有し、酸化物層中の炭素含有率が 1.5 at m % 以下であるので、良好な電気特性を備えたとともに、簡素な製造プロセスにより製造することができるので、工業性ないし量産性に優れた固体電子装置を得ることができる。

【0075】

また、本実施形態では、基板 10 上に、基板 10 の側から下部電極層 320、誘電体から構成される絶縁層である酸化物層 330、上部電極層 340 を備える型押し加工が施されることによって型押し構造を形成する、型押し加工が採用されている。その結果、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、本実施形態では、溶液法及び型押し加工を採用する。その結果、上部電極層及び酸化物層が、いずれも簡便にパターニングされ得るため、本実施形態の薄膜キャパシタ 300 は、極めて工業性ないし量産性に優れている。

【0076】

< 第 4 実施形態 >

1. 本実施形態の薄膜キャパシタの全体構成

本実施形態においても、固体電子装置の一例である薄膜キャパシタの全ての層の形成過程において型押し加工が施されている。本実施形態における固体電子装置の一例である薄膜キャパシタ 400 の全体構成は、図 25 に示されている。本実施形態では、下部電極層、酸化物層、及び上部電極層は、各々の前駆体層を積層した後に予備焼成が行なわれる。そして、予備焼成が行なわれた全ての前駆体層は、型押し加工を施された後に本焼成が行

10

20

30

40

50

われる。従って、本実施の形態の構成については、前述の図 1 1 と対応する構成には同一の参照符号を付して説明を省略し、異なる構成について説明する。図 2 5 に示すように、薄膜キャパシタ 4 0 0 は、基板 1 0 を有し、基板 1 0 上に、基板 1 0 の側から下部電極層 4 2 0、誘電体から構成される絶縁層である酸化物層 4 3 0、上部電極層 4 4 0 を備える。

【 0 0 7 7 】

2 . 薄膜キャパシタ 4 0 0 の製造工程

次に薄膜キャパシタ 4 0 0 の製造方法を説明する。図 2 2 乃至図 2 4 は、それぞれ、薄膜キャパシタ 4 0 0 の製造方法の一過程を示す断面模式図である。薄膜キャパシタ 4 0 0 は、まず基板 1 0 上に、下部電極層 4 2 0 の前駆体層である下部電極層用前駆体層 4 2 0 a、酸化物層 4 3 0 の前駆体層である前駆体層 4 3 0 a、上部電極層 4 4 0 の前駆体層である上部電極層用前駆体層 4 4 0 a の積層体が形成される。次に、この積層体に型押し加工が施され、本焼成が行われる。薄膜キャパシタ 4 0 0 の製造工程においては、第 3 実施形態と重複する説明は省略する。

【 0 0 7 8 】

(1) 前駆体層の積層体の形成

図 2 2 に示すように、まず基板 1 0 上に、下部電極層 4 2 0 の前駆体層である下部電極層用前駆体層 4 2 0 a、酸化物層 4 3 0 の前駆体層である前駆体層 4 3 0 a、上部電極層 4 4 0 の前駆体層である上部電極層用前駆体層 4 4 0 a の積層体が形成される。本実施形態においては、第 3 実施形態と同様、薄膜キャパシタ 4 0 0 の下部電極層 4 2 0 及び上部電極層 4 4 0 が、ランタン (L a) とニッケル (N i) とからなる導電用酸化物層によって形成され、絶縁層となる酸化物層 4 3 0 がビスマス (B i) 及びニオブ (N b) とからなる酸化物層によって形成される例を説明する。初めに、基板 1 0 上に、公知のスピンコーティング法により、ランタン (L a) を含む前駆体及びニッケル (N i) を含む前駆体を溶質とする下部電極層用前駆体溶液を出発材とする下部電極層用前駆体層 4 2 0 a が形成される。その後、予備焼成として、酸素含有雰囲気中で所定の時間、下部電極層用前駆体層 4 2 0 a を 8 0 以上 2 5 0 以下の温度範囲で加熱する。また、前述のスピンコーティング法による下部電極層用前駆体層 4 2 0 a の形成及び予備焼成を複数回繰り返すことによって、下部電極層 4 2 0 の所望の厚みを得ることができる。

【 0 0 7 9 】

次に、予備焼成が行われた下部電極層用前駆体層 4 2 0 a 上に前駆体層 4 3 0 a を形成する。まず下部電極層用前駆体層 4 2 0 a 上にビスマス (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を出発材とする前駆体層 4 3 0 a を形成する。その後、予備焼成として、酸素含有雰囲気中で所定の時間、前駆体層 4 3 0 a を 8 0 以上 2 5 0 以下の温度範囲で加熱する。

【 0 0 8 0 】

次に、予備焼成が行われた前駆体層 4 3 0 a 上に、下部電極層用前駆体層 4 2 0 a と同様に、公知のスピンコーティング法により、ランタン (L a) を含む前駆体及びニッケル (N i) を含む前駆体を溶質とする前駆体溶液を出発材とする上部電極層用前駆体層 4 4 0 a が形成される。その後、上部電極層用前駆体層 4 4 0 a に対して酸素含有雰囲気中で 8 0 以上 2 5 0 以下の温度範囲で加熱して予備焼成を行う。

【 0 0 8 1 】

(2) 型押し加工

次に、各前駆体層の積層体 (4 2 0 a , 4 3 0 a , 4 4 0 a) のパターンニングを行うために、図 2 3 に示すように、8 0 以上 3 0 0 以下の範囲内で加熱した状態で、積層体用型 M 4 を用いて、1 M P a 以上 2 0 M P a 以下の圧力で型押し加工が施される。

【 0 0 8 2 】

その後、各前駆体層の積層体 (4 2 0 a , 4 3 0 a , 4 4 0 a) を全面エッチングする。その結果、図 2 4 に示すように、下部電極層、酸化物層、及び上部電極層に対応する領域以外の領域から各前駆体層の積層体 (4 2 0 a , 4 3 0 a , 4 4 0 a) を完全に除去す

10

20

30

40

50

る（各前駆体層の積層体（420a, 430a, 440a）の全面に対するエッチング工程）。

【0083】

（3）本焼成

次に、各前駆体層の積層体（420a, 430a, 440a）に対して本焼成を行う。その結果、図25に示すように、基板10上に、下部電極層420、酸化物層430、上部電極層440が形成される。

【0084】

本実施形態においても、ビスマス（Bi）とニオブ（Nb）とからなる酸化物層を備え、酸化物層が、パイロクロア型結晶構造及び/又は $-BiNbO_4$ 型結晶構造の結晶相を有し、酸化物層中の炭素含有率が1.5atm%以下であるので、良好な電気特性を備えるとともに、簡素な製造プロセスにより製造することができるので、工業性ないし量産性に優れた固体電子装置を得ることができる。また、本実施形態では、予備焼成が行われた全ての酸化物層の前駆体層に対して型押し加工が行った後に本焼成が行われるので、より製造プロセスの簡素化を図ることが可能となる。

10

【0085】

<実施例>

以下、本発明をより詳細に説明するために、実施例及び比較例をあげて説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0086】

実施例及び比較例については、以下の方法によって、固体電子装置の物性の測定及びBNO酸化物層の組成分析を実施した。

20

1. 電気特性

（1）リーク電流

下部電極層と上部電極層の間に0.25MV/cmの電圧を印加して電流を測定した。この測定にはアジレントテクノロジー社製、4156C型を用いた。

【0087】

（2）誘電損失（tan δ ）

実施例及び比較例の誘電損失は以下のようにして測定した。室温において、下部電極層と上部電極層の間に0.1Vの電圧、1KHzの交流電圧を印加して誘電損失を測定した。この測定には東陽テクニカ社製、1260-SYS型広帯域誘電率測定システムを用いた。

30

【0088】

（3）比誘電率

実施例及び比較例の比誘電率は以下のようにして測定した。下部電極層と上部電極層の間に0.1Vの電圧、1KHzの交流電圧を印加して比誘電率を測定した。この測定には東陽テクニカ社製、1260-SYS型広帯域誘電率測定システムを用いた。

【0089】

2. BNO酸化物層の炭素及び水素の含有率

National Electrostatics Corporation 製 Pelletron 3SDHを用いて、ラザフォード後方散乱分光法（Rutherford Backscattering Spectrometry: RBS分析法）、水素前方散乱分析法（Hydrogen Forward scattering Spectrometry: HFS分析法）、及び核反応解析法（Nuclear Reaction Analysis: NRA分析法）により元素分析を行い、実施例及び比較例におけるBNO酸化物層の炭素及び水素の含有率を求めた。

40

【0090】

3. BNO酸化物層の断面TEM写真及び電子線回析による結晶構造解析

実施例及び比較例におけるBNO酸化物層について断面TEM（Transmission Electron Microscopy）写真V及び電子線回析像による観察を

50

行った。また、実施例及び比較例におけるBNO酸化物層の電子線回析像を用いて、ミラー指数及び原子間距離を求め、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り構造解析を行った。既知の結晶構造モデルとして、 $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ 、 $-\text{BiNbO}_4$ 、及び Bi_3NbO_7 を用いた。

【0091】

(実施例1)

実施例1においては、本実施形態の実施形態の製造方法に基づき、薄膜キャパシタを作成した。まず、基板の上に下部電極層を形成し、次に、酸化物層を形成する。その後、酸化物層上に上部電極層を形成する。基板として、高耐熱ガラスを用いた。下部電極層は、公知のスパッタリング法により基板上に白金(Pt)よりなる層を形成した。このときの下部電極層の膜厚は200nmであった。絶縁層となる酸化物層のためのビスマス(Bi)を含む前駆体は、オクチル酸ビスマスを用い、ニオブ(Nb)を含む前駆体は、オクチル酸ニオブを用いた。予備焼成として、5分間、250に加熱し、スピンコーティング法による前駆体層の形成と予備焼成を5回繰り返した。本焼成として、前駆体層を、酸素雰囲気中で、約20分間、520に加熱した。酸化物層30の厚みを約170nmとした。各層の膜厚は、各層と基板の段差を触針法により求めた。酸化物層におけるビスマス(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)を1とした。上部電極層は、公知のスパッタリング法により酸化物層上に白金(Pt)よりなる層を形成した。このときの上部電極層のサイズは100 μm ×100 μm とし、膜厚は150nmであった。BNO酸化物層の結晶相の組成は、パイロクロア型結晶構造の微結晶相及び $-\text{BiNbO}_4$ 型結晶構造の結晶相の双方を得ることができた。また、パイロクロア型結晶構造は、より具体的には $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ 型構造であるか、あるいは $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ 型構造と略同一ないし近似していた。また、電気特性は、リーク電流値が、 $3.0 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 、誘電損失が、0.025、比誘電率が62であった。

【0092】

(実施例2)

実施例2においては、本焼成として、前駆体層を、酸素雰囲気中で、1時間、520に加熱した以外は実施例1と同様の条件で薄膜キャパシタを作成した。BNO酸化物層の結晶相の組成は、パイロクロア型結晶構造の微結晶相及び $-\text{BiNbO}_4$ 型結晶構造の結晶相の双方を得ることができた。また、パイロクロア型結晶構造は、より具体的には $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ 型構造であるか、あるいは $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ 型構造と略同一ないし近似していた。また、炭素含有率は、1.5atm%以下と検出限界以下の小さな値となり、水素含有率が1.6atm%であった。また、電気特性は、リーク電流値が、 $3.0 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 、誘電損失が、0.01、比誘電率が70であった。

【0093】

(実施例3)

実施例3においては、本焼成として、前駆体層を、酸素雰囲気中で、20分、530に加熱した以外は実施例1と同様の条件で薄膜キャパシタを作成した。BNO酸化物層の結晶相の組成は、パイロクロア型結晶構造の微結晶相及び $-\text{BiNbO}_4$ 型結晶構造の結晶相の双方を得ることができた。また、パイロクロア型結晶構造は、より具体的には $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ 型構造であるか、あるいは $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ 型構造と略同一ないし近似していた。電気特性は、リーク電流値が、 $3.0 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 、誘電損失が、0.01、比誘電率が110であった。

【0094】

(実施例4)

実施例4においては、本焼成として、前駆体層を、酸素雰囲気中で、2時間、530に加熱した以外は実施例1と同様の条件で薄膜キャパシタを作成した。BNO酸化物層の

10

20

30

40

50

結晶相の組成は、パイロクロア型結晶構造の微結晶相及び $-BiNbO_4$ 型結晶構造の結晶相の双方を得ることができた。また、パイロクロア型結晶構造は、より具体的には $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ 型構造であるか、あるいは $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ 型構造と略同一ないし近似していた。また、炭素含有率が $1.5 \text{ atm}\%$ 以下と検出限界以下の小さな値となり、水素含有率が $1.4 \text{ atm}\%$ であった。電気特性は、リーク電流値が、 $8.8 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 、誘電損失が、 0.018 、比誘電率が 170 であった。

【0095】

(実施例5)

実施例5においては、本焼成として、前駆体層を、酸素雰囲気中で、1分、 550 に加熱した以外は実施例1と同様の条件で薄膜キャパシタを作成した。BNO酸化物層の結晶相の組成は、パイロクロア型結晶構造の微結晶相及び $-BiNbO_4$ 型結晶構造の結晶相の双方を得ることができた。また、パイロクロア型結晶構造は、より具体的には $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ 型構造であるか、あるいは $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ 型構造と略同一ないし近似していた。電気特性は、リーク電流値が、 $5.0 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 、誘電損失が、 0.01 、比誘電率が 100 であった。

【0096】

(実施例6)

実施例6においては、本焼成として、前駆体層を、酸素雰囲気中で、20分、 550 に加熱した以外は実施例1と同様の条件で薄膜キャパシタを作成した。BNO酸化物層の結晶相の組成は、パイロクロア型結晶構造の微結晶相及び $-BiNbO_4$ 型結晶構造の結晶相の双方を得ることができた。また、パイロクロア型結晶構造は、より具体的には $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ 型構造であるか、あるいは $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ 型構造と略同一ないし近似していた。また、炭素含有率が $1.5 \text{ atm}\%$ 以下、水素含有率が $1.0 \text{ atm}\%$ 以下と双方検出限界以下の小さな値となった。電気特性は、リーク電流値が、 $1.0 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 、誘電損失が、 0.001 、比誘電率が 180 であった。

【0097】

(実施例7)

実施例7においては、本焼成として、前駆体層を、酸素雰囲気中で、12時間、 550 に加熱した以外は実施例1と同様の条件で薄膜キャパシタを作成した。BNO酸化物層の結晶相の組成は、パイロクロア型結晶構造の微結晶相及び $-BiNbO_4$ 型結晶構造の結晶相の双方を得ることができた。また、パイロクロア型結晶構造は、より具体的には $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ 型構造であるか、あるいは $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ 型構造と略同一ないし近似していた。電気特性は、リーク電流値が、 $2.0 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 、誘電損失が、 0.004 、比誘電率が 100 であった。

【0098】

(実施例8)

実施例8においては、本焼成として、前駆体層を、酸素雰囲気中で、20分、 600 に加熱した以外は実施例1と同様の条件で薄膜キャパシタを作成した。BNO酸化物層の結晶相の組成は、 $-BiNbO_4$ 型結晶構造の結晶相を得ることができた。電気特性は、リーク電流値が、 $7.0 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 、誘電損失が、 0.001 、比誘電率が 80 であった。

【0099】

(実施例9)

実施例9においては、本焼成として、前駆体層を、酸素雰囲気中で、20分、 650 に加熱した以外は実施例1と同様の条件で薄膜キャパシタを作成した。BNO酸化物層の結晶相の組成は、 $-BiNbO_4$ 型結晶構造の結晶相を得ることができた。電気特性は

10

20

30

40

50

、リーク電流値が、 $5.0 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 、誘電損失が、0.001、比誘電率が95であった。

【0100】

(実施例10)

実施例10においては、本実施形態の第4実施形態の製造方法に基づき、薄膜キャパシタを作成した。基板10として、高耐熱ガラスを用いた。下部電極層及び上部電極層は、ランタン(La)とニッケル(Ni)とからなる酸化物層を形成した。下部電極層及び上部電極層のためのランタン(La)を含む前駆体は、酢酸ランタンを用いた。また、絶縁層となる酸化物層は、ビスマス(Bi)とニオブ(Nb)とからなる酸化物層を形成した。酸化物層のためのビスマス(Bi)を含む前駆体は、オクチル酸ビスマスを、ニオブ(Nb)を含む前駆体は、オクチル酸ニオブを用いた。まず、基板の上に下部電極層の前駆体層を形成して予備焼成した。予備焼成として、約5分間、250に加熱し、スピコーティング法による前駆体層の形成と予備焼成を5回繰り返した。次に、下部電極層の前駆体層の上に、絶縁層となるBNO酸化物層の前駆体層を形成し、予備焼成として、約5分間、250に加熱した。その後、BNO酸化物層の前駆体層の上に、下部電極層の前駆体層と同様の条件で上部電極層の前駆体層を形成した。次に予備焼成として、約5分間、150に加熱し、スピコーティング法による前駆体層の形成と予備焼成を5回繰り返した。その後、これら前駆体層の積層体を本焼成として、酸素含有雰囲気中で、20分間、650に加熱した。絶縁層となる酸化物層の厚みは約170nmであった。BNO酸化物層におけるビスマス(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)を1とした。上部電極層及び下部電極層の厚みは約60nmであった。このときの上部電極層のサイズを100 μm ×100 μm とした。BNO酸化物層の結晶相の組成は、 BiNbO_4 型結晶構造の結晶相を得ることができた。電気特性は、リーク電流値が、 $2.4 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 、誘電損失が、0.015、比誘電率が120であった。

【0101】

(比較例1)

比較例1においては、本焼成として、前駆体層を、酸素雰囲気中で、20分、500に加熱した以外は実施例1と同様の条件で薄膜キャパシタを作成した。BNO酸化物層の結晶相の組成は、パイロクロア型結晶構造の微結晶相及び BiNbO_4 型結晶構造の結晶相の双方を得ることができた。電気特性は、リーク電流値が、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 、誘電損失が、0.001、比誘電率が100であった。

【0102】

(比較例2)

比較例2においては、本焼成として、前駆体層を、酸素雰囲気中で、2時間、500に加熱した以外は実施例1と同様の条件で薄膜キャパシタを作成した。BNO酸化物層の結晶相の組成は、パイロクロア型結晶構造の微結晶相及び BiNbO_4 型結晶構造の結晶相の双方を得ることができた。炭素含有率が6.5atm%、水素含有率が7.8atm%と大きい値となった。電気特性は、リーク電流値が、 $1.0 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ と大きく、誘電損失が、0.007、比誘電率が180であった。

【0103】

(比較例3)

比較例3においては、下部電極層上に絶縁層となるBNO酸化物層を、公知のスパッタリング法により室温にて形成し、この後550で20分熱処理を行った。その他については、実施例1と同様の条件で薄膜キャパシタを作成した。BNO酸化物層の結晶相の組成は、 Bi_3NbO_7 型結晶構造の微結晶相を得ることができた。また、炭素含有率が1.5atm%以下、水素含有率が1.0atm%以下と双方検出限界以下の小さな値となった。電気特性は、リーク電流値が、 $1.0 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 、誘電損失が、0.005となり、比誘電率が50であった。

【0104】

10

20

30

40

50

実施例 1 乃至 7 および比較例 1 乃至 3 における薄層キャパシタの構成及び酸化物層の成膜条件、得られた電気特性及び B N O 酸化物層の炭素及び水素の含有率、結晶構造の結果を表 2 及び表 3 に示す。なお、表 2 及び表 3 における「結晶相の組成」とは、結晶相及び微結晶相を含む。また、表 2 及び表 3 における $B i N b O_4$ は、 $- B i N b O_4$ を示す。

【 0 1 0 5 】

【表 2】

実施例										
処理条件 及び測定結果	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
プロセス	溶液法	溶液法	溶液法	溶液法	溶液法	溶液法	溶液法	溶液法	溶液法	溶液法
本焼成の 温度	520	520	530	530	550	550	550	600	650	650
本焼成の 処理時間	20分	1時間	20分	2時間	1分	20分	12時間	20分	20分	20分
電極層	白金層	白金層	白金層	白金層	白金層	白金層	白金層	白金層	白金層	LNO層
誘電損失 (1KHz)	0.025	0.01	0.01	0.018	0.01	0.001	0.004	0.001	0.001	0.015
リーク電流 (A/cm ²) (0.25MV/cm)	3.0×10^{-4}	3.0×10^{-8}	3.0×10^{-6}	8.8×10^{-8}	5.0×10^{-7}	1.0×10^{-6}	2.0×10^{-5}	7.0×10^{-6}	5.0×10^{-3}	2.4×10^{-5}
比誘電率 (1KHz)	62	70	110	170	100	180	100	80	95	120
炭素含有率 (atm%)	—	1.5以下	—	1.5以下	—	1.5以下	—	—	—	—
水素含有率 (atm%)	—	1.6	—	1.4	—	1.0以下	—	—	—	—
結晶相 の組成	BiNbO ₄ Bi ₂ Nb ₂ O ₇	BiNbO ₄ Bi ₂ Nb ₂ O ₇	BiNbO ₄ Bi ₂ Nb ₂ O ₇	BiNbO ₄ Bi ₂ Nb ₂ O ₇	BiNbO ₄ Bi ₂ Nb ₂ O ₇	BiNbO ₄ Bi ₂ Nb ₂ O ₇	BiNbO ₄ Bi ₂ Nb ₂ O ₇	BiNbO ₄	BiNbO ₄	BiNbO ₄

【 0 1 0 6 】

【表 3】

処理条件 及び測定結果	比較例		
	1	2	3
プロセス	溶液法	溶液法	スパッタ法
本焼成の温度	500	500	—
本焼成の処理時間	20分	2時間	—
電極層	白金層	白金層	白金層
誘電損失 (1KHz)	0.001	0.007	0.005
リーク電流(A/cm ²) (0.25MV/cm)	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-1}	1.0×10^{-7}
比誘電率 (1KHz)	100	180	50
炭素含有率 (atm%)	—	6.5	1.5以下
水素含有率 (atm%)	—	7.8	1.0以下
結晶相 の組成	BiNbO_4 $\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	BiNbO_4 $\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	Bi_3NbO_7

10

20

30

【 0 1 0 7 】

1. 断面TEM写真及び電子線回析による結晶構造解析と電気特性

図26は、実施例6におけるBNO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26(a)は、実施例6におけるBNO酸化物層の断面TEM写真である。図26(b)は、図26(a)に示したBNO酸化物層の断面TEM写真の領域Xにおける電子線回析像である。また、図27は、比較例3における絶縁層とな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27(a)は、比較例3におけるBNO酸化物層の結晶構造を示す断面TEM写真である。図27(b)は、図27(a)に示したBNO酸化物層の断面TEM写真の領域Yにおける電子線回析像である。

図26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酸化物層は、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酸化物層は、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。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酸化物層は、 $A_2B_2O_7$ （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 BiNbO_4 型結晶構造の結晶相うちの少なくとも一方を有していることが示された。また、さらに具体的には、パイロクロア型結晶構造は、 $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ 型構造であるか、あるいは $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ 型構造と略同一ないし近似していること

40

50

が判明した。

【0108】

パイロクロア型結晶構造の微結晶相及び $-BiNbO_4$ 型結晶構造の結晶相は、絶縁層となる酸化物層の前駆体層の本焼成の温度によって、出現性が異なる。実施例8, 9, 10に示すように、本焼成の温度が600及び650の場合に、 $-BiNbO_4$ 型結晶構造の結晶相を得ることができた。また、実施例1乃至7に示すように、本焼成の温度が520、530、及び550の場合に、パイロクロア型結晶構造の微結晶相及び $-BiNbO_4$ 型結晶構造の結晶相の双方を得ることができた。

【0109】

一方、比較例3におけるスパッタ法による酸化物層は、パイロクロア型結晶構造の微結晶相及び $-BiNbO_4$ 型結晶構造の結晶相が確認できず、 Bi_3NiO_7 型結晶構造を有する微結晶相を有していた。

10

【0110】

測定した電気特性のうち、リーク電流については、表2及び表3に示すように、実施例では、いずれも $0.25 MV/cm$ 印加時のリーク電流値が、 $5.0 \times 10^{-3} A/cm^2$ 以下となり、キャパシタとしての十分な特性を得ることができた。誘電損失 (\tan) については、表2及び表3に示すように、実施例においては、誘電損失が1kHzにおいて、0.03以下となり、キャパシタとしての十分な特性を得ることができた。比誘電率については、表2及び表3に示すように、実施例においては、1kHzにおける比誘電率が60以上となり、キャパシタとしての十分な特性を得ることができた。一方、比較例3の Bi_3NbO_7 型結晶構造のBNO層は、比誘電率が50と低い結果が得られた。

20

【0111】

実施例の測定結果から、BNO層が、パイロクロア型結晶構造の微結晶相及び $-BiNbO_4$ 型結晶構造の結晶相の双方を有することによって、薄層キャパシタの絶縁層として、比較的良好な比誘電率が得られることが判明した。

【0112】

2. BNO酸化物層の炭素及び水素の含有率と電気特性

本焼成の温度が520～650の範囲である実施例2, 4, 6については、BNO酸化物層の炭素含有率が1.5atm%以下であった。ここで、本測定法による炭素含有率の測定下限値は、およそ1.5atm%であるため、実際の濃度は、この測定下限値以下であると考えられる。また、これらの実施例においては、炭素含有率が比較例3のスパッタ法によるBNO酸化物層と同様のレベルであることが判明した。一方、比較例2に示すように、本焼成の温度が500と低い場合には、前駆体溶液の溶媒中の炭素が残存すると考えられ、炭素含有率が6.5atm%と大きな値を示した。その結果、リーク電流 $1.0 \times 10^{-1} A/cm^2$ と大きい値になったものと考えられる。

30

【0113】

また、水素含有率については、本焼成の温度が520～650の範囲である実施例2, 4, 6については、BNO酸化物層の水素含有率が1.6atm%以下と良好な結果であった。ここで、本測定法による水素含有率の測定下限値は、およそ1.0atm%であるため、実施例6における実際の濃度は、この測定下限値以下であると考えられる。また、実施例6においては、水素含有率が比較例3のスパッタ法によるBNO酸化物層と同様のレベルであることが判明した。一方、比較例2に示すように、本焼成の温度が500と低い場合には、前駆体溶液の溶媒及び溶質中の水素が残存すると考えられ、水素含有率が7.8atm%と大きな値を示した。このように水素含有率が大きいことも、リーク電流が $1.0 \times 10^{-1} A/cm^2$ と大きい値になった原因と考えられる。

40

【0114】

上述のとおり、上述の各実施形態における固体電子装置は、ビスマス (Bi) とニオブ (Nb) とからなる酸化物層を備え、酸化物層が、パイロクロア型結晶構造または $-BiNbO_4$ 型結晶構造の結晶相、あるいは、パイロクロア型結晶構造及び $-BiNbO_4$ 型結晶構造の結晶相を有し、かつ酸化物層中の炭素含有率が1.5atm%以下である

50

ことによって、良好な電気特性を備えるものである。したがって、本発明の固体電子装置は、その絶縁層となる酸化物層中に従来汎用的に用いられてきた亜鉛（Zn）等を含ませることなく、ビスマス及びニオブのみからなる金属酸化物によって構成される絶縁層を備えることで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。

【0115】

<その他の実施形態>

以上、この発明の実施形態について説明したが、この発明は上記説明した内容のものに限定されるものではない。

【0116】

上述の各実施形態においては、BNO酸化物層の製造方法は、いわゆる溶液法に基づく製造方法について説明しているが、この方法に限られるものではなく、その他の化学的蒸着法または物理的蒸着法を用いることも可能である。

10

【0117】

上述の各実施形態における固体電子装置は、低い駆動電圧で大きな電流を制御する固体電子装置に適したものである。上述の各実施形態における固体電子装置として、上述した薄膜キャパシタ以外にも、例えば、積層薄膜キャパシタ、容量可変薄膜キャパシタ等のキャパシタ、また、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、さらに、マイクロTAS（Total Analysis System）、マイクロ化学チップ、DNAチップ等のMEMS（微小電気機械システム）デバイスとして適用することもできる。

20

【0118】

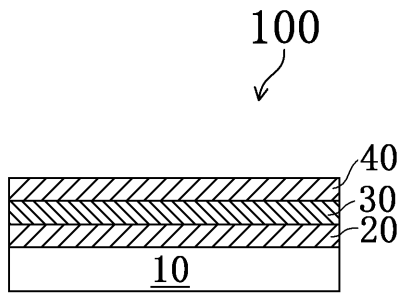
以上述べたとおり、上述の各実施形態の開示は、それらの実施形態の説明のために記載したものであって、本発明を限定するために記載したものではない。加えて、各実施形態の他の組合せを含む本発明の範囲内に存在する変形例もまた、特許請求の範囲に含まれるものである。

【要約】

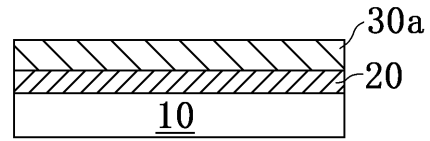
本発明の1つの固体電子装置は、ビスマス（Bi）とニオブ（Nb）とからなる酸化物層（不可避不純物を含み得る）を備え、酸化物層が、パイロクロア型結晶構造及び/又は - BiNbO₄ 型結晶構造の結晶相を有し、酸化物層中の炭素含有率が1.5atm%以下である。

30

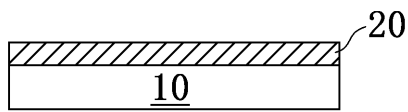
【図1】



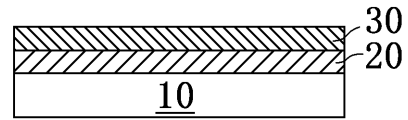
【図3】



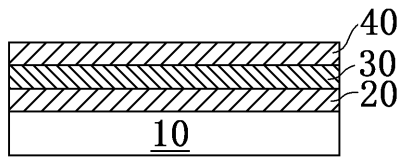
【図2】



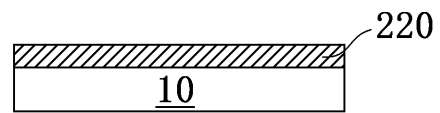
【図4】



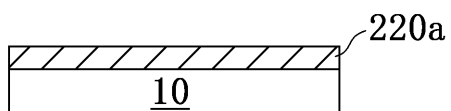
【図5】



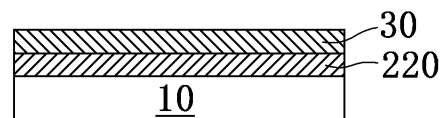
【図7】



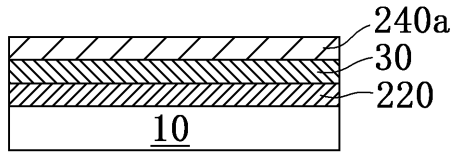
【図6】



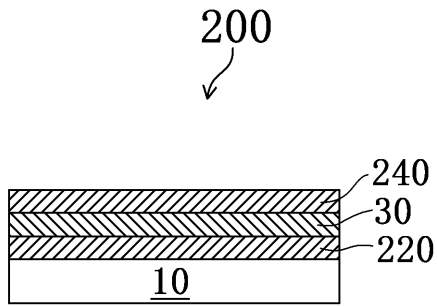
【図8】



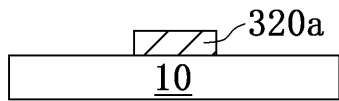
【図9】



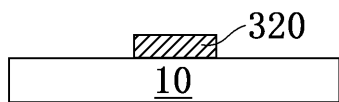
【図10】



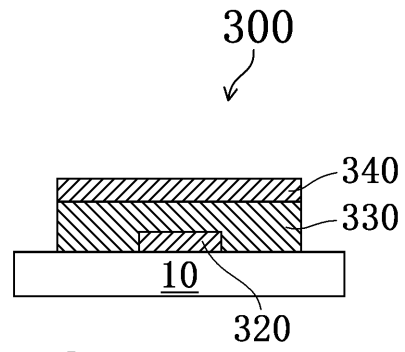
【図13】



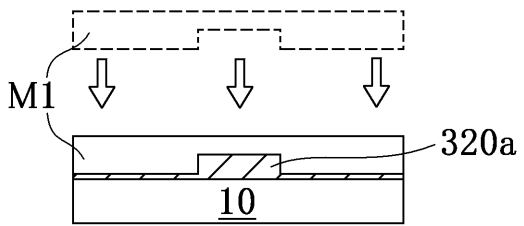
【図14】



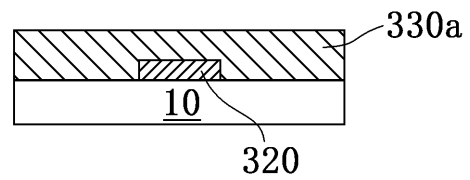
【図11】



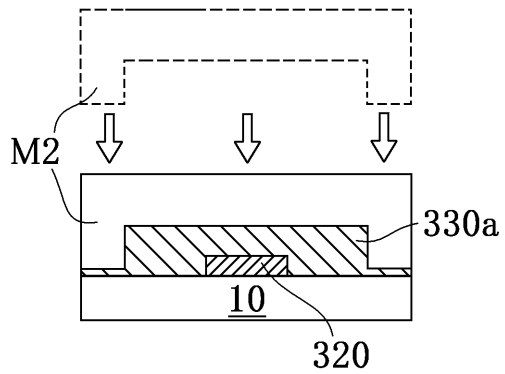
【図12】



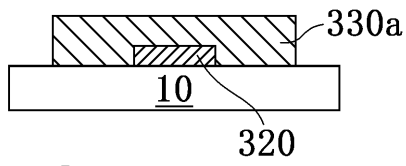
【図15】



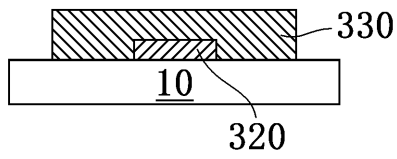
【図16】



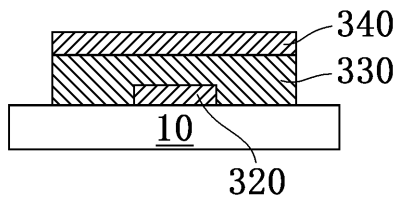
【図17】



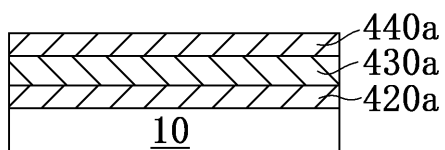
【図18】



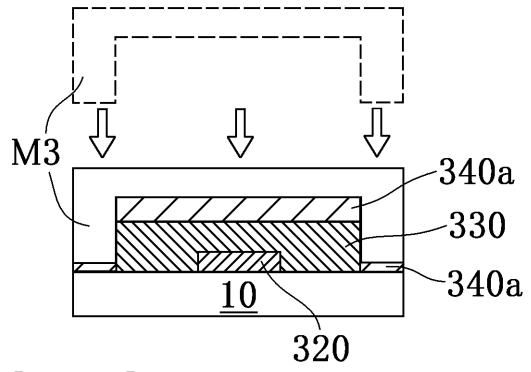
【図21】



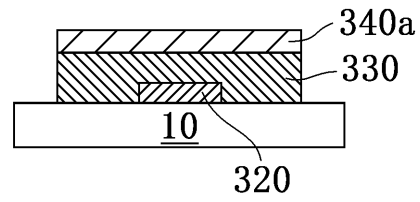
【図22】



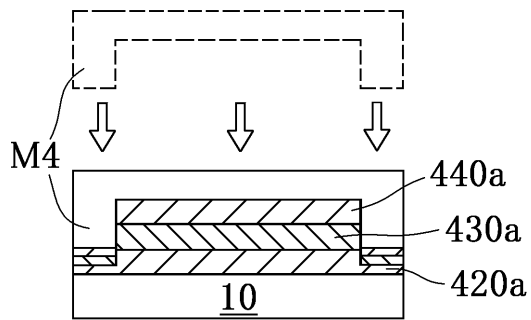
【図19】



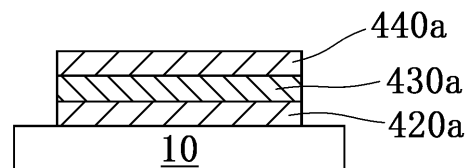
【図20】



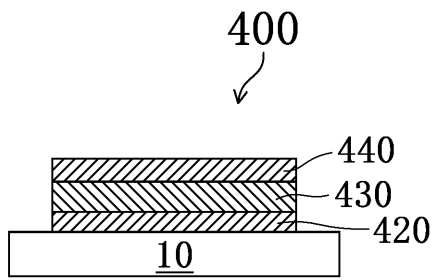
【図23】



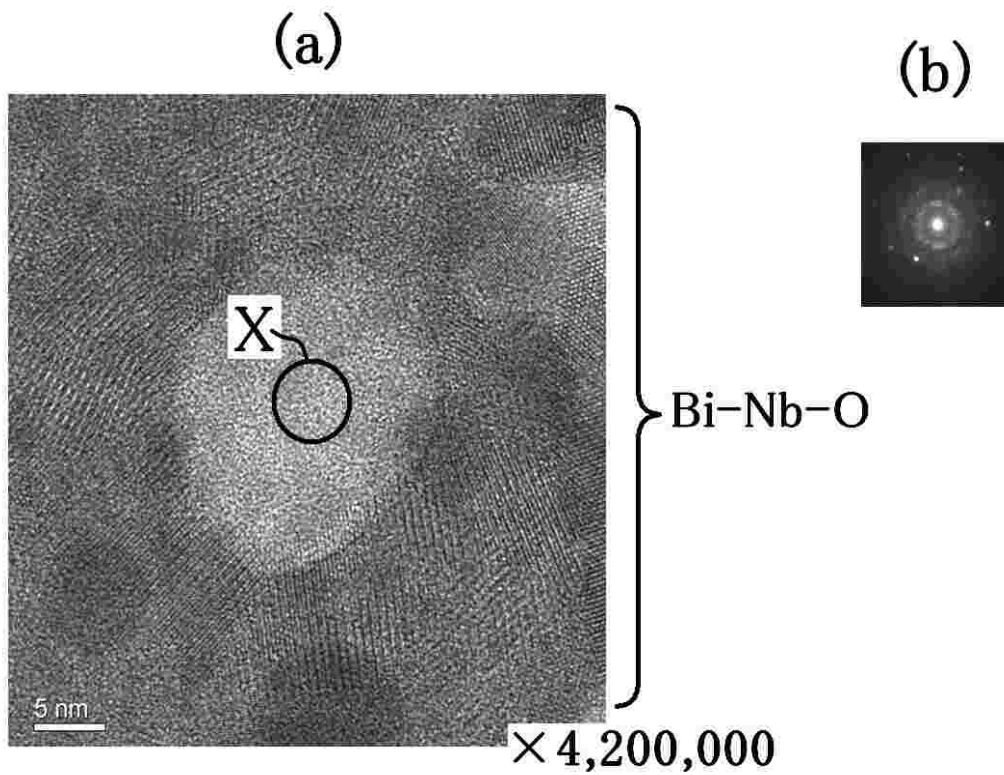
【図24】



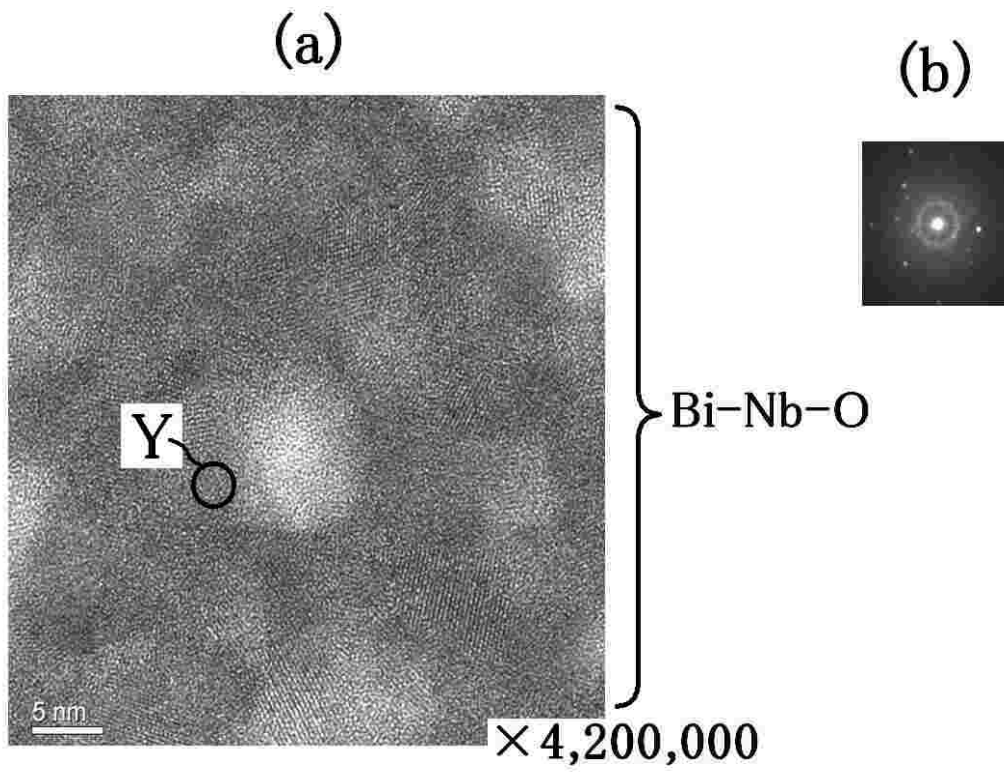
【 図 2 5 】



【 図 2 6 】



【 図 27 】



フロントページの続き

審査官 田中 晃洋

(56)参考文献 特開2007-051050(JP,A)

ALMEIDA J. S., SOMBRA A. S. B., ALMEIDA J. S., FERNANDES T. S. M., SALES A. J. M., SILVA M. A. S., JUNIOR G. F. M. P., RODRIGUES H. O., SOMBRA A. S. B., FERNANDES T. S. M., SALES A. J. M., JUNIOR G. F. M. P., RODRIGUES H. O., Study of the structural and dielectric properties of Bi₂O₃ and PbO addition on BiNbO₄ ceramic matrix for RF applications, J Mater Sci Mater Electron, 英国, 2011年 8月, Vol.22 No.8, Page.978-987

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01G 4/33