

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5461951号
(P5461951)

(45) 発行日 平成26年4月2日(2014.4.2)

(24) 登録日 平成26年1月24日(2014.1.24)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 L 21/316 (2006.01)	HO 1 L 21/316 G
HO 1 L 21/8246 (2006.01)	HO 1 L 27/10 4 4 4 C
HO 1 L 27/105 (2006.01)	HO 1 L 41/18 1 O 1 D
HO 1 L 41/187 (2006.01)	HO 1 L 41/43
HO 1 L 41/43 (2013.01)	HO 1 L 21/316 B

請求項の数 4 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-239488 (P2009-239488)
 (22) 出願日 平成21年10月16日(2009.10.16)
 (65) 公開番号 特開2011-86819 (P2011-86819A)
 (43) 公開日 平成23年4月28日(2011.4.28)
 審査請求日 平成24年7月27日(2012.7.27)

(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
 (73) 特許権者 000000387
 株式会社A D E K A
 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
 (74) 代理人 100110423
 弁理士 曾我 道治
 (74) 代理人 100084010
 弁理士 古川 秀利
 (74) 代理人 100094695
 弁理士 鈴木 憲七
 (74) 代理人 100111648
 弁理士 梶並 順

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックス膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

$PbZr_xTi_{1-x}O_3$ (式中、 x は0~0.6である)の前駆体溶液を基板に塗布した後、300 以下の温度で乾燥させて、炭素成分が残存する前駆体膜を形成する工程と、

前記前駆体膜中に残存する炭素成分の働きによって前記前駆体膜中の2価の鉛イオン(Pb^{2+})を0価の鉛(Pb^0)に還元してパイロクロア相の生成を抑制した後、酸化性雰囲気中で低温焼成してペロブスカイト相を生成させる工程であって、前記還元が、前記前駆体膜を形成した基板を、非酸化性雰囲気中、5 /分以上の昇温速度で300 ~ 450 に加熱することにより行われる工程と

を含むことを特徴とするセラミックス膜の製造方法。

【請求項2】

$PbZr_xTi_{1-x}O_3$ (式中、 x は0~0.6である)の前駆体溶液を基板に塗布した後、300 以下の温度で乾燥させて、炭素成分が残存する前駆体膜を形成する工程と、

前記前駆体膜中に残存する炭素成分の働きによって前記前駆体膜中の2価の鉛イオン(Pb^{2+})を0価の鉛(Pb^0)に還元してパイロクロア相の生成を抑制した後、酸化性雰囲気中で低温焼成してペロブスカイト相を生成させる工程であって、前記還元が、前記前駆体膜を形成した基板を、酸化性雰囲気中、5 /秒以上の昇温速度で300 ~ 450 に加熱することにより行われる工程と

を含むことを特徴とするセラミックス膜の製造方法。

【請求項 3】

前記低温焼成は、400 ~ 500 の温度範囲で行なわれることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のセラミックス膜の製造方法。

【請求項 4】

前記ペロブスカイト相は、(111) 方向に優先配向していることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のセラミックス膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セラミックス膜の製造方法、強誘電体素子及び電子部品に関し、特に、強誘電体素子を有するメモリ素子、圧電素子、電気光学素子及び焦電センサなどの電子部品に用いられるセラミックス膜の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

$Pb(Zr, Ti)O_3$ (PZT) や $PbTiO_3$ などのセラミックス膜（以下、PZT系膜を「セラミック膜」という）は、ペロブスカイト構造を有する強誘電体膜として一般的に公知であり、強誘電性、圧電性、電気光学効果及び焦電性などの各種特性を有していることから、様々な電子部品に用いられている。

【0003】

また、セラミック膜は、分極軸方向が(001)方向であるため、理想的にはこの配向を持つセラミック膜を形成することが好ましい。

しかしながら(001)方向に優先配向させることが技術的に難しいと共に、(001)配向膜は不安定であるという問題がある。

【0004】

一方、(111)方向に優先配向したセラミック膜は、(001)方向に優先配向したセラミック膜に比べて上記特性が僅かに劣るものの、基板上への形成が容易であるという利点がある。すなわち、当該基板においてセラミック膜の下地となる下部電極（一般的にPt電極）として、(111)方向に配向したものを簡単に得ることができるため、その上に形成されるセラミック膜も所定の条件下で(111)方向に容易に配向させることが可能である。これに加えて、(111)方向に優先配向したセラミック膜は、安定であるという利点もある。このような事情から、セラミック膜を(111)方向に優先配向させることが提案されている（例えば、非特許文献1参照）。

【0005】

通常、種々のセラミック膜の製造方法としては、これまでに多くの方法が開発されており、化学的方法と物理的方法とに主に分けられる。例えば、化学的方法には化学気相蒸着や溶液法などがあり、物理的方法にはスパッタリングやレーザーアブレーションなどがある。これらの方法の中でも、溶液法は、低コスト化、工程の簡略化、成分制御性、膜厚制御性及び大面積化などの面において他の方法に比べて有利である。

【0006】

また、セラミック膜の製造方法では、前駆体膜を結晶化させるために、通常の条件下（例えば、大気中）で焼成すると、パイロクロア相という準安定化相が形成される。そこで、このパイロクロア相をペロブスカイト相に転移させるために、一般に600~700の高温で焼成しなければならない。そのため、前駆体膜を形成する基板の種類が、高温焼成に耐え得るものに限定されるという問題がある。また、様々な電子部品の集積回路などにセラミック膜を形成する場合、高温焼成は、回路を構成する金属配線や各種デバイスに損傷を与えると共に、セラミック膜と基板との間に内部拡散を生じさせるという問題もある。

そこで、高温焼成を避けるために、幾つかの方法が提案されている。例えば、UVフォトリソグラフィ（例えば、非特許文献2参照）、加圧酸素下でのアニーリング（例えば、

10

20

30

40

50

非特許文献3参照)、マイクロウェーブによるアニーリング(例えば、非特許文献4参照)などを行うことが提案されている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】テオドル・シュネラー(Theodor Schneller)、外1名、「Pb($Zr_{0.3}, Ti_{0.7}$) O_3 前駆体溶液の化学的修飾、及び得られる薄膜の形態学的及び電気的特性に対するその影響(Chemical modification of Pb($Zr_{0.3}, Ti_{0.7}$) O_3 precursor solutions and their influence on the morphological and electrical properties of the resulting thin films)」、ジャーナル・オブ・ゾルゲル・サイエンス・アンド・テクノロジー(JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY)、2007年、第42巻、第337頁 - 第352頁

10

【非特許文献2】M. ルルド・カルザダ(M. Lourdes Calzada)、外4名、「シリコン集積回路技術に適合する強誘電体薄膜の低温処理(Low-Temperature Processing of Ferroelectric Thin Films Compatible with Silicon Integrated Circuit Technology)」、アドバンスド・マテリアルズ(ADVANCED MATERIALS)、2004年9月16日、第16巻、第18号、第1620頁 - 第1624頁

【非特許文献3】X. D. チャン(X. D. Zhang)、外4名、「高加圧酸素処理による高(100)配向Pb($Zr_x Ti_{1-x}$) O_3 薄膜の低温調製(Low-Temperature preparation of highly (100)-oriented Pb($Zr_x Ti_{1-x}$) O_3 thin film by high oxygen-pressure processing)」、アプライド・フィジックス・レターズ(APPLIED PHYSICS LETTERS)、2005年、第86巻、第25号(252902)

20

【非特許文献4】アンカム・バスカール(Ankam Bhaskar)、外3名、「2.45GHzのマイクロ波を用いたゾルゲル由来のチタン酸ジルコン酸鉛薄膜の低温結晶化(Low-temperature crystallization of sol-gel-derived lead zirconate titanate thin films using 2.45 GHz microwaves)」、ティン・ソリッド・フィルムズ(THIN SOLID FILMS)、2007年、第515巻、第2891頁 - 第2896頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、UVフォトアニーリングは、前駆体膜を構成する化合物にUV光を吸収する配位子を予め導入しなければならないと共に、高輝度UVランプが必要となる。また、加圧酸素下でのアニーリングは、高圧(一般的に2~8MPa)が必要であり、なおかつ溶液法により得られたセラミックス膜においてはリークが大きくなる傾向がある。さらに、UVフォトアニーリングやマイクロウェーブによるアニーリングはランダムに配向したセラミックス膜を与えた例が多く、(111)方向などの特定方向に優先配向したセラミックス膜を形成することが困難である。

30

【0009】

本発明は、上記のような問題を解決するためになされたものであり、特定方向に優先配向したセラミックス膜を低温で形成することが可能なセラミックス膜の製造方法を提供することを目的とする。

40

また、本発明は、強誘電性、圧電性、電気光学効果及び焦電性などの特性に優れ、且つ信頼性の高い強誘電体素子及び電子部品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】

【0010】

本発明者等は、上記問題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、パイロクロア相の生成が、前駆体溶液の乾燥温度や前駆体膜中の鉛イオンの状態と密接な関係を有しているという知見に基づき、所定の前駆体溶液を300以下の温度で乾燥させて前駆体膜を形成した後、前駆体膜中の鉛イオンを還元することで、パイロクロア相の生成を抑制することができ、そして、酸化性雰囲気中で焼成することで、低温焼成であってもペロブスカイト相を

50

生成させ得ることを見出した。

【0011】

すなわち、本発明は、 $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ （式中、 x は0～0.6である）の前駆体溶液を基板に塗布した後、300以下の温度で乾燥させて、炭素成分が残存する前駆体膜を形成する工程と、前記前駆体膜中に残存する炭素成分の働きによって前記前駆体膜中の2価の鉛イオン（ Pb^{2+} ）を0価の鉛（ Pb^0 ）に還元してパイロクロア相の生成を抑制した後、酸化性雰囲気中で低温焼成してペロブスカイト相を生成させる工程であって、前記還元が、前記前駆体膜を形成した基板を、非酸化性雰囲気中、5 /分以上の昇温速度で300～450に加熱することにより行われる工程とを含むことを特徴とするセラミックス膜の製造方法である。

10

また、本発明は、 $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ （式中、 x は0～0.6である）の前駆体溶液を基板に塗布した後、300以下の温度で乾燥させて、炭素成分が残存する前駆体膜を形成する工程と、前記前駆体膜中に残存する炭素成分の働きによって前記前駆体膜中の2価の鉛イオン（ Pb^{2+} ）を0価の鉛（ Pb^0 ）に還元してパイロクロア相の生成を抑制した後、酸化性雰囲気中で低温焼成してペロブスカイト相を生成させる工程であって、前記還元が、前記前駆体膜を形成した基板を、酸化性雰囲気中、5 /秒以上の昇温速度で300～450に加熱することにより行われる工程とを含むことを特徴とするセラミックス膜の製造方法である。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、特定方向に優先配向したセラミックス膜を低温で形成することが可能なセラミックス膜の製造方法を提供することができる。

20

また、本発明によれば、強誘電性、圧電性、電気光学効果及び焦電性などの特性に優れ、且つ信頼性の高い強誘電体素子及び電子部品を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】一般的な強誘電体素子の断面図である。

【図2】実施例1のPZT膜のXRDパターンを示すグラフである。

【図3】実施例1のPZT膜のヒステリシス特性を示すグラフである。

【図4】実施例1のPZT膜のリーク電流を示すグラフである。

30

【図5】実施例1のPZT膜の繰り返し疲労耐性を示すグラフである。

【図6】比較例1のPZT膜のXRDパターンを示すグラフである。

【図7】比較例1のPZT膜のヒステリシス特性を示すグラフである。

【図8】比較例1のPZT膜のリーク電流を示すグラフである。

【図9】比較例1のPZT膜の繰り返し疲労耐性を示すグラフである。

【図10】比較例2のPZT膜のXRDパターンを示すグラフである。

【図11】実施例2のPZT膜のXRDパターンを示すグラフである。

【図12】比較例3のPZT膜のXRDパターンを示すグラフである。

【図13a】実施例3の $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ 膜（ $x=0\sim0.8$ ）のXRDパターンを示すグラフである

40

【図13b】実施例3のグラフにおいてペロブスカイト相（111）ピーク部分を拡大したグラフである。

【図14】実施例4のPZT膜のXRDパターンを示すグラフである。

【図15】実施例5の前駆体膜における残留炭素成分の量を示すグラフである。

【図16】実施例6の膜中に存在する鉛イオンの状態を示すグラフである。

【図17】実施例6及び比較例4の膜におけるスパッタリング時間と鉛イオンの状態との関係を示すグラフである。

【図18】実施例7のPZT膜のAFM像及びPRM像を示すグラフである。

【図19】実施例8のPZT膜のAFM像及びPRM像を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

50

【 0 0 1 4 】

以下、本発明に好適な実施の形態について説明する。

本発明のセラミックス膜の製造方法は、溶液法を用いて行われる。この方法としては、特に限定されることはなく、一般的に、原料となる有機金属化合物を有機溶媒中に溶解したものを（前駆体溶液）を、種々の塗布方法を用いて基板を被覆することによって行う。

本発明のセラミックス膜の製造方法では、まず、所定の前駆体溶液を基板に塗布し、所定の温度で乾燥させて前駆体膜を形成する。

【 0 0 1 5 】

前駆体溶液の調製方法は一般的に公知であり、当該公知の方法に従って前駆体溶液を調製することができる。前駆体溶液は、 $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ （式中、 x は $0 \sim 0.6$ 、好ましくは $0 \sim 0.4$ である）の前駆体溶液である。 x が 0.6 を超えると、低温焼成した際にペロブスカイト相への結晶化が十分でないと共に、パイロクロア相が生成し易くなる。

前駆体溶液の調製方法としては、特に限定されないが、例えば、酢酸鉛と、ジルコニウムアルコキシドと、チタンアルコキシドと、アルコールとを所定の割合で混合して反応させればよい。これらの配合割合は、使用する原料の種類や、形成するセラミックス膜の組成などに応じて適宜設定すればよい。また、市販の前駆体溶液を使用することもできる。

【 0 0 1 6 】

前駆体溶液の基板への塗布方法は一般的に公知であり、当該公知の方法に従って塗布することができる。例えば、塗布方法として、スピンコーティングやディップコーティングが挙げられる。

基板に塗布した前駆体溶液の乾燥は、低温焼成を困難にするパイロクロア相が生成しない温度で行なう必要がある。具体的には、 300 以下、好ましくは 250 以下の温度で乾燥させる必要がある。乾燥温度が 300 を超えると、前駆体膜中の残留炭素成分の量が少なくなり、下記で説明する鉛イオンの還元反応が不十分となる。その結果、パイロクロア相が多く生成し、低温焼成が困難になる。

また、乾燥雰囲気は、特に限定されることはなく、非酸化性雰囲気や酸化性雰囲気（例えば、大気中）で行なうことが可能である。また、乾燥に使用する装置も特に限定されることはなく、ホットプレート等の公知の装置を用いることができる。

なお、所望の厚さを有する前駆体膜を形成するには、上記の前駆体溶液の塗布及び乾燥工程を繰り返し行えばよい。また、前駆体溶液が塗布される基板としては、特に限定されることはなく、各種基板を用いることができる。

【 0 0 1 7 】

次に、前駆体膜は、当該膜中の鉛イオンを還元した後、酸化性雰囲気中で焼成することによって結晶化させる。

前駆体膜中の鉛イオンの還元は、低温焼成を困難にするパイロクロア相の生成を抑制するために行なわれ、前駆体膜中の2価の鉛イオン（ Pb^{2+} ）を0価の鉛（ Pb^0 ）に還元する。

前駆体膜における鉛イオンの還元反応は、前駆体膜中に残存する炭素成分の働きに主に起因しており、この残存炭素成分が、前駆体膜を加熱した際に鉛イオンの還元反応を引き起こす。

【 0 0 1 8 】

前駆体膜中の鉛イオンを還元する方法としては、非酸化性雰囲気中で前駆体膜を $300 \sim 450$ に加熱する方法を用いる。加熱温度が 300 未満であると、鉛イオンの還元が十分でないことがある。一方、加熱温度が 450 を超えると、0価の Pb （ Pb^0 ）が下部電極（Pt電極）に多く拡散するおそれがあり、その結果、セラミックス膜中で Pb 成分の減少に伴う組成のずれが生じる可能性がある。

ここで、非酸化性雰囲気とは、 O_2 を含まない雰囲気、例えば、 N_2 や Ar 雰囲気を意味する。特に、前駆体膜中の鉛イオンの還元は、前駆体膜中に残存する炭素成分の働きに主に起因するため、雰囲気自体が還元性である必要はない。また、昇温速度は、 5 /分

10

20

30

40

50

以上、好ましくは10 /分以上~20 /秒である。つまり、非酸化雰囲気中で加熱を行えば、昇温速度が速いプロセス(RTA(rapid thermal annealing)プロセス)を使用しなくてもよい。

【0019】

前駆体膜中の鉛イオンを還元する別の方法としては、酸化性雰囲気中で前駆体膜を300 ~ 450 に加熱する方法を用いる。ただし、この場合は、昇温速度が速いプロセス(RTA)を使用する必要があり、昇温速度は、5 /秒以上、好ましくは20 /秒以上、最も好ましくは20 /秒~50 /秒である。この方法によれば、昇温速度が早い
10

【0020】

本発明のセラミックス膜の製造方法では、前駆体膜中の鉛イオンの還元により、パイロクロア相の生成を抑制することができるため、パイロクロア相をペロブスカイト相に転移させるための高温焼成は不要となる。

すなわち、本発明のセラミックス膜の製造方法では、前駆体膜中の鉛イオンを還元した後、酸化性雰囲気中で前駆体膜を低温焼成して結晶化させることができる。ここで、酸化性雰囲気とは、 O_2 を含む雰囲気、例えば、大気雰囲気、 O_2 雰囲気等を意味する。

低温焼成は、好ましくは500 以下、より好ましくは400 ~ 500 、最も好ましくは400 ~ 450 の温度で行なわれる。ただし、焼成温度が低すぎると、前駆体膜の結晶化が十分でないことがある。一方、焼成温度が500 を超えると、回路を構成
20

する金属配線や各種デバイスに損傷を与えたり、セラミックス膜と基板との間に内部拡散が生じることがある。

また、焼成時間は、形成した前駆体膜の厚さや大きさ等に応じて適宜設定すればよく、特に限定されることはないが、一般的に1時間~10時間である。

【0021】

このようにして得られたセラミックス膜は、高温焼成を行わずに製造されているため、様々な電子部品の集積回路にセラミックス膜を形成する際に、集積回路を構成する金属配線や各種デバイスに損傷を与えることがないと共に、セラミックス膜が形成される基板との間で内部拡散の問題も生じない。また、このセラミックス膜は、(111)方向などの特定方向に優先配向したペロブスカイト相を有する。中でも、(111)方向に優先配
30

【0022】

上記の製造方法により得られるセラミックス膜は、上記のような特性に優れているため、強誘電体素子として様々な電子部品で用いることができる。

ここで、一般的な強誘電体素子の断面図を図1に示す。強誘電体素子は、基板1と、基板1上に形成された下部電極2と、下部電極2上に形成されたセラミックス膜3と、セラミックス膜3上に形成された上部電極4とから構成されている。

この強誘電体素子の構成及び製造方法は公知であり、セラミックス膜3の製造方法以外は、公知の方法に従って製造することができる。
40

【0023】

セラミックス膜3は、(111)方向に優先配向したペロブスカイト相を有する $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (式中、 x は0~0.6である)膜であり、上記の方法に従って製造することができる。

また、セラミックス膜3が形成される下部電極2は、セラミックス膜3の(111)方向への優先配向の容易性を考慮すると、(111)方向に配向していることが好ましい。かかる配向を有する下部電極2としては、Pt電極等が挙げられる。

基板1としては、特に限定されることはなく、強誘電体素子の用途に応じて適宜選択することができる。特に、本発明のセラミックス膜の製造方法によれば、セラミックス膜3を、高温焼成することなく、低温焼成によって得ることができるので、高温焼成で一般的
50

に使用されているシリコン基板、セラミックス基板及び金属基板の他に、高温焼成では使用することができない低融点の材料（例えば、ガラス基板や高分子基板など）を使用することができる。そのため、本発明のセラミックス膜3の製造方法によれば、基板選択の自由が広がり、様々な電子部品における応用が期待される。

【0024】

また、本発明のセラミックス膜3の製造方法によれば、基板1上に島形状のセラミックス膜3を低温焼成によって容易に形成することができるため、強誘電体素子の小型化が可能となる。島形状のセラミックス膜3の製造方法としては、特に限定されることはなく、上記の条件に従うこと以外は公知の方法に準じて行えばよい。例えば、低濃度の前駆体溶液を基板1に塗布して膜厚が小さい（例えば、30nm未満の膜厚の）前駆体膜を形成することにより、溶媒の蒸発、前駆体膜の熱分解、結晶化及びそれに伴う脱ガスに起因する面内方向の収縮によって膜が分断され、島形状のセラミックス膜3となる。また、電子線リソグラフィーやナノプリント等の公知の方法を用いて島形状のセラミックス膜3を形成することもできる。

10

【実施例】

【0025】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、これらによって本発明が限定されるものではない。

（実施例1）

熱酸化膜（ SiO_2 膜）が形成されたシリコン基板上に、スパッタ法を用いてTi膜、Pt（111）配向膜を順次形成した。次に、Pt（111）配向膜上に、PZT（ $\text{Pb}/\text{Zr}/\text{Ti} = 115/37/63$ ）の前駆体溶液（前駆体の濃度：5質量%）をスピンコーティングした後、ホットプレートで乾燥させることにより前駆体膜を形成した。ここで、スピンコーティングは3000rpmで20秒間行い、乾燥は250℃で5分間行なった。また、スピンコーティング及び乾燥の工程は7回繰り返し行なった。

20

次に、前駆体膜等を形成したシリコン基板を、窒素雰囲気下、20℃/秒の昇温速度で450℃に加熱した。その後、このシリコン基板を、大気雰囲気下、450℃で1時間加熱保持した。得られたPZT膜は、210nmの厚さを有していた。

【0026】

このPZT膜のXRDパターンを測定した結果を図2に示す。図2において、印はPZT膜のペロブスカイト相のピークを、印は基板のシリコンのピークを、印はPtのピークを示す。

30

図2に示すように、PZT膜は、（100）方向や（110）方向への配向も僅かに確認されたものの、ほとんどが（111）方向に配向していた。また、パイロクロア相の生成も確認されなかった。

【0027】

次に、上記のPZT膜上に蒸着法によってAu膜を形成した後、大気雰囲気下、450℃で10分間加熱し、キャパシタ（強誘電体素子）を作製した。得られたキャパシタのヒステリシス特性、リーク電流及び繰り返し疲労耐性を調べた結果を図3～5に示す。

図3に示すように、角型のヒステリシス形状が確認され、良好な誘電特性を有するキャパシタであることがわかった。

40

図4に示すように、このキャパシタはリーク電流が少なく、また、図5に示すように、繰り返し疲労耐性も良好であった。

【0028】

（比較例1）

前駆体膜等を形成したシリコン基板を、大気雰囲気下、20℃/秒の昇温速度で650℃に加熱して30分間加熱保持したこと以外は、実施例1と同様にしてPZT膜を形成した。得られたPZT膜は、210nmの厚さを有していた。

このPZT膜のXRDパターンを測定した結果を図6に示す。図6中の各印は図2と同じである。図6に示すように、比較例1のPZT膜は、実施例1のPZT膜に比べて（1

50

00) 方向への配向が多く確認された。

次に、上記のPZT膜上にAu膜を実施例1と同様にして形成し、キャパシタを作製した。得られたキャパシタのヒステリシス特性、リーク電流及び繰り返し疲労耐性を調べた結果を図7～9に示す。

図7に示すように、比較例1では、実施例1に比べてヒステリシスの飽和が高電界側にシフトしており、実施例1のキャパシタに比べて強誘電体特性が劣っていた。

図8に示すように、比較例1のキャパシタのリーク電流は、実施例1のキャパシタのリーク電流に比べて若干多く、また、図9に示すように、比較例1のキャパシタの繰り返し疲労耐性は、実施例1のキャパシタの繰り返し疲労耐性に比べて著しく低下していた。

【0029】

(比較例2)

前駆体溶液をスピンコーティングした後の乾燥を350℃で行ったこと以外は、実施例1と同様にしてPZT膜を形成した。

このPZT膜のXRDパターンを測定した結果を図10に示す。図10中の各印は図2と同じであり、印はパイロクロア相のピークを示す。図10に示すように、比較例2のPZT膜では、(111)方向に配向しているものの、パイロクロア相の生成が確認された。

【0030】

(実施例2)

スピンコーティング及び乾燥の工程を3回繰り返し行なったこと、及び前駆体膜等を形成したシリコン基板を、窒素雰囲気下、10℃/分の昇温速度で450℃に加熱したこと以外は、実施例1と同様にしてPZT膜を形成した。得られたPZT膜は、90nmの厚さを有していた。

このPZT膜のXRDパターンを測定した結果を図11に示す。図11中の各印は図2と同じである。図11に示すように、実施例2のPZT膜は、実施例1のPZT膜に比べて(111)方向への配向が少ないものの、(100)及び(110)方向への配向に比べて(111)方向に優先的に配向していた。

【0031】

(比較例3)

前駆体膜を形成した基板を、酸素雰囲気下、10℃/分の昇温速度で500℃に加熱して1時間加熱保持したこと以外は、実施例2と同様にしてPZT膜を形成した。得られたPZT膜は、90nmの厚さを有していた。

このPZT膜のXRDパターンを測定した結果を図12に示す。図12中の各印は図10と同じである。図12に示すように、比較例3のPZT膜では、(111)方向への配向はなく、パイロクロア相の生成が確認された。

【0032】

(実施例3)

実施例3では、 $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ の前駆体溶液($x=0\sim 0.8$ ($[Zr/Ti]=0/10\sim 8/2$)、前駆体の濃度:5質量%)を用い、スピンコーティング及び乾燥の工程を3回繰り返し行なったこと以外は、実施例1と同様にして $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ 膜を形成した。得られた $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ 膜は、90nmの厚さを有していた。

この $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ 膜のXRDパターンを測定した結果を図13a及び図13bに示す。図13bは、図13aのグラフにおいてペロブスカイト相の(111)ピーク部分を拡大したグラフであり、図13a及び図13bの各印は図10と同じである。図13a及び図13bに示すように、 $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ 膜のXRDパターンは、Zr/Ti比によって結晶構造が変化し、Zrの割合の低下に伴って高角度側にシフトした。そのため、ペロブスカイト相の(111)ピークは、Pt(111)配向膜のピークと重なってしまい、判別が困難であったが、 x が $0\sim 0.6$ ($[Zr/Ti]=0/10\sim 6/4$)の場合に(111)方向に優先配向したペロブスカイト相の生成が確認された。一方

10

20

30

40

50

、 x が0.8 ($Zr/Ti = 8/2$)の場合は、パイロクロア相が主に生成しており、(111)方向に優先配向したペロブスカイト相の生成は確認されなかった。

【0033】

(実施例4)

実施例4では、実施例1の前駆体溶液を用い、スピンコーティング及び乾燥の工程を3回繰り返すことによって基板上に前駆体膜を形成した後、この基板をa)酸素雰囲気下又はb)窒素雰囲気下にて、20 /秒の昇温速度で450 に加熱したこと以外は、実施例1と同様にしてPZT膜を形成した。得られたPZT膜は、90nmの厚さを有していた。

このPZT膜のXRDパターンを測定した結果を図14に示す。図14の各印は図10と同じである。図14に示すように、a)酸素雰囲気下ではパイロクロア相の生成が僅かに確認されたものの、a)酸素雰囲気及びb)窒素雰囲気のどちらにおいても(111)方向に優先配向したペロブスカイト相の生成が確認された。また、b)窒素雰囲気の方が、a)酸素雰囲気に比べて、(111)方向に優先配向したペロブスカイト相が生成し易いことがわかった。

【0034】

実施例5~6及び比較例4では、前駆体膜における鉛イオンの還元反応のメカニズムを調べるための実験を行なった。

(実施例5)

スピンコーティングした後の乾燥温度を250 及び350 の2条件で行った前駆体膜中の残留炭素成分の量をSIMS(二次イオン質量分析)にて測定した。ここで、前駆体溶液の組成は、実施例1と同じである。その結果を図15に示す。

図15では、前駆体膜表面の深さを0nmとし、前駆体膜の深さ方向の残留炭素成分($^{12}C^+$ イオン)の量を表している。図15に示すように、残留炭素成分($^{12}C^+$ イオン)は、前駆体膜中で均一に存在していることがわかった。また、スピンコーティングした後の乾燥を250 で行った方が、350 で行った場合に比べて残留炭素成分($^{12}C^+$ イオン)の量が多かった。

【0035】

(実施例6)

250 乾燥温度で乾燥させて前駆体膜を形成した後、この前駆体膜を窒素雰囲気下、10 /分の昇温速度で400 に加熱した際の膜中の鉛イオンの状態をXPS(X線光電子分光分析)にて測定した。ここで、膜の深さ方向における鉛イオンの状態の変化を測定するために、スパッタリングにより表面を削りながら測定した。また、前駆体溶液の組成は、実施例1と同じである。その結果を図16に示す。

図16に示すように、膜の表面では、2価の鉛イオン(Pb^{2+})が存在しているものの、膜の内部では0価の鉛(Pb^0)が多く存在していた。

【0036】

(比較例4)

350 の乾燥温度で乾燥させて前駆体膜を形成した後、この前駆体膜を窒素雰囲気下、10 /分の昇温速度で400 に加熱した際の鉛イオンの状態をXPS(X線光電子分光分析)にて測定した。得られた測定結果は、スパッタリング時間と膜中の鉛イオンの状態との関係のグラフに加工し、実施例6の結果と対比させた。その結果を図17に示す。

図17に示すように、スピンコーティングした後の乾燥を350 で行った膜は、スピンコーティングした後の乾燥を250 で行った膜よりも、0価の鉛(Pb^0)の量が少なかった。

【0037】

これらの結果を考察すると、スピンコーティングした後の乾燥を350 で行った膜では、残留炭素成分($^{12}C^+$ イオン)の量が少ないため、鉛イオンの還元反応が不十分となり、その結果、パイロクロア相の生成を抑制することができないと考えられる。一方、

10

20

30

40

50

スピンコーティングした後の乾燥を250で行った膜では、残留炭素成分($^{12}\text{C}^+$ イオン)の量が多いため、鉛イオンの還元反応がスムーズに進行し、その結果、パイロクロア相の生成を抑制することができると考えられる。

【0038】

(実施例7)

熱酸化膜(SiO_2 膜)が形成されたシリコン基板上に、スパッタ法を用いてTi膜、Pt(111)配向膜を順次形成した。次に、Pt(111)配向膜上に、PZT(Pb/Zr/Ti = 115/37/63)の前駆体溶液(前駆体の濃度:2質量%)をスピンコーティングした後、ホットプレートで乾燥させることにより前駆体膜を形成した。ここで、スピンコーティングは3000rpmで20秒間行い、乾燥は250で5分間行な

10

った。また、スピンコーティング及び乾燥の工程は1回のみ行なった。次に、前駆体膜等を形成したシリコン基板を、窒素雰囲気下、20/秒の昇温速度で450に加熱して30秒間保持した。その後、このシリコン基板を、大気雰囲気下、450で10分間保持した。

【0039】

得られたPZT膜について、SPM(走査型プローブ顕微鏡)の一種であるPRM(圧電応答顕微鏡)を用いて解析を行った。PRMは、探針と試料との間に交流電圧を印加し、強誘電体試料の圧電効果により生じる歪みをカンチレバーの変位としてロックインアンプで計測して画像化することができる。その結果を図18に示す。

図18において、(a)は、通常のAFMによる形状像である。この形状像では、一面にグレインが観察され、Pt配向膜とPZT膜とを区別することができなかつた。

20

次に、(b)は、カンチレバーとPt配向膜との間に電圧(-2V)を印加することにより分極を揃えた状態のPRM振幅像である。このPRM振幅像において、白い部分は分極反転が起こったPZT膜であり、黒い部分は分極反転が起こらなかったPt配向膜である。つまり、約100nm程度の大きさの島状形状を有するPZT膜が形成されていると考えられる。

次に、(c)は-2Vで分極反転した後のPRM位相像あり、(d)は+2Vで分極反転した後のPRM位相像である。これらのPRM位相像では、グレインの色が黒~灰に反転している。これは、PZT膜の分極が電界方向の変化に対して反転していることを示しており、PZT膜が強誘電性を有していることがわかる。

30

これらの結果から、本発明のセラミック膜の製造方法により、強誘電性を示す島状形状のPZT膜を容易に形成することができると言える。

【0040】

(実施例8)

実施例8では、前駆体膜等を形成したシリコン基板を、窒素雰囲気下、20/秒の昇温速度で470に加熱して5分間保持した後、このシリコン基板を、大気雰囲気下、470で5分間保持したこと以外は、実施例7と同様にしてPZT膜を形成した。

得られたPZT膜について、実施例7と同様にして、PRM(圧電応答顕微鏡)を用いて解析を行った。その結果を図19に示す。

図19において、(a)は、通常のAFMによる形状像である。この形状像では、一面にグレインが観察され、Pt配向膜とPZT膜とを区別することができなかつた。

40

次に、(b)は、カンチレバーとPt配向膜との間に電圧(-3V)を印加することにより分極を揃えた状態のPRM振幅像である。このPRM振幅像において、白い部分は分極反転が起こったPZT膜であり、黒い部分は分極反転が起こらなかったPt配向膜である。つまり、約100~約200nm程度の大きさの島状形状を有するPZT膜が形成されていると考えられる。

次に、(c)は-3Vで分極反転した後のPRM位相像あり、(d)は+3Vで分極反転した後のPRM位相像である。これらのPRM位相像では、グレインの色が黒~灰に反転している。これは、PZT膜の分極が電界方向の変化に対して反転していることを示しており、PZT膜が強誘電性を有していることがわかる。

50

これらの結果から、本発明のセラミック膜の製造方法により、強誘電性を示す島状形状のPZT膜を容易に形成することができると言える。

【0041】

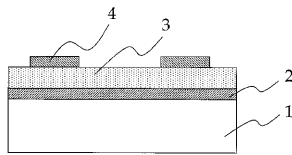
以上のように、本発明によれば、特定方向に優先配向したセラミック膜を低温で形成することが可能なセラミック膜の製造方法を提供することができる。

【符号の説明】

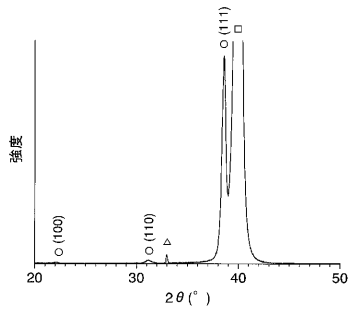
【0042】

- 1 基板、2 下部電極、3 セラミック膜、4 上部電極。

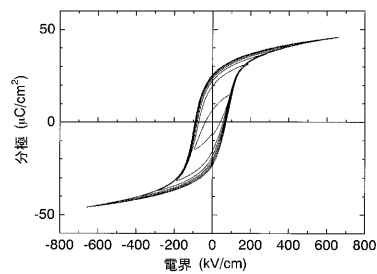
【図1】



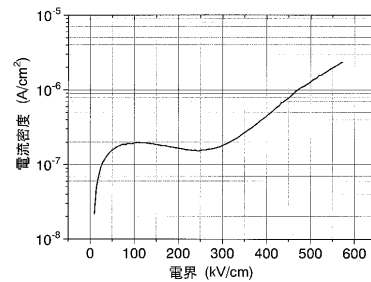
【図2】



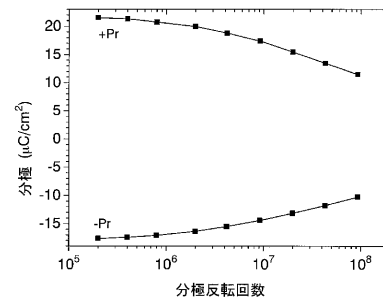
【図3】



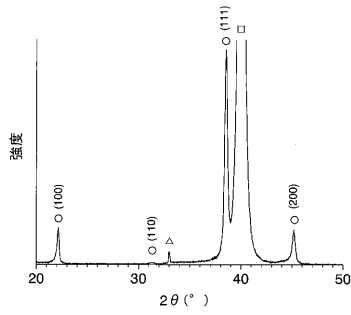
【図4】



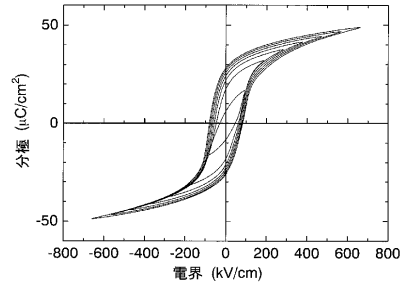
【図5】



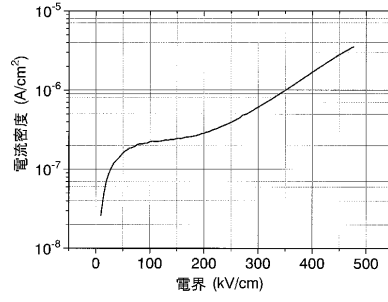
【 図 6 】



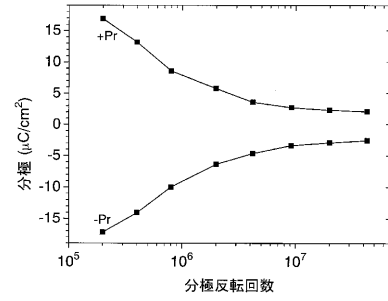
【 図 7 】



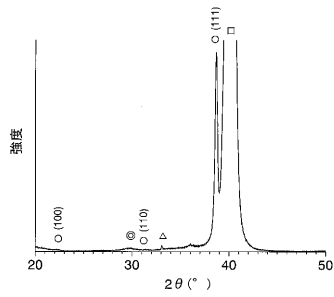
【 図 8 】



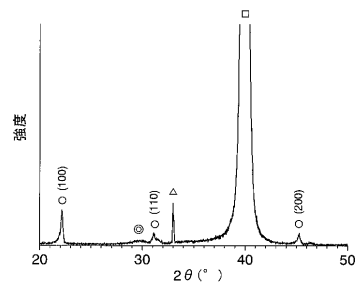
【 図 9 】



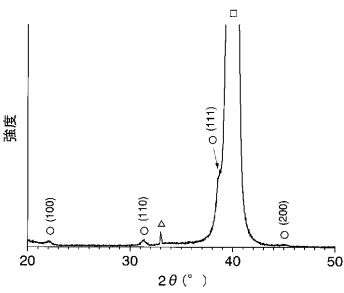
【 図 10 】



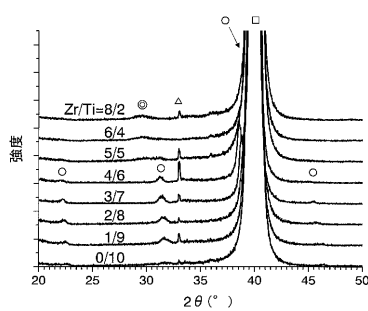
【 図 12 】



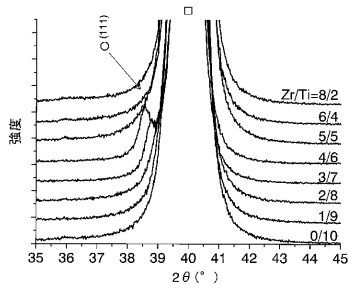
【 図 11 】



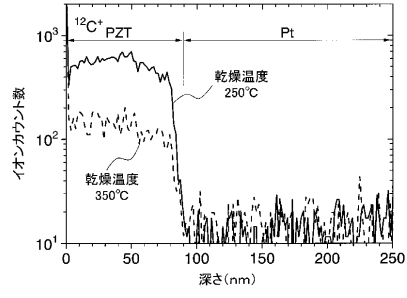
【 図 13 a 】



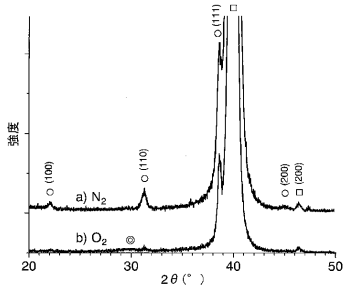
【図 13 b】



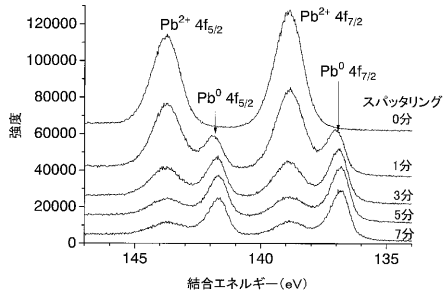
【図 15】



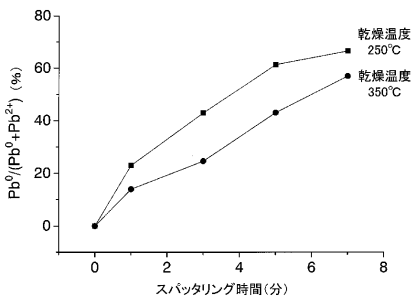
【図 14】



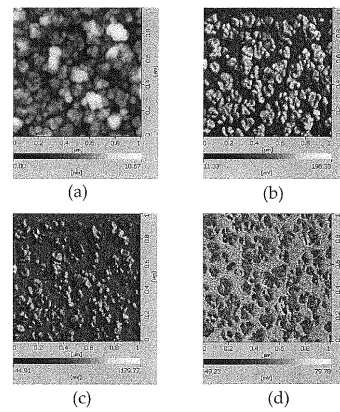
【図 16】



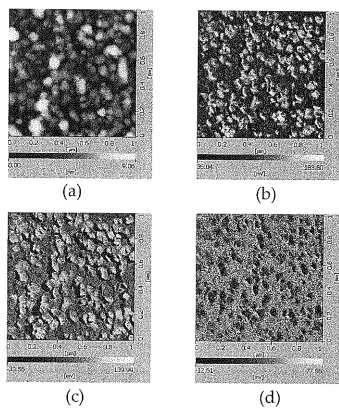
【図 17】



【図 19】



【図 18】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 4 B 35/491 (2006.01) C 0 4 B 35/49 A

(74)代理人 100122437

弁理士 大宅 一宏

(74)代理人 100161115

弁理士 飯野 智史

(72)発明者 下田 達也

石川県能美市旭台1 - 5 0

(72)発明者 李 金望

石川県石川郡野々市町菅原町17 - 7 アメニティータウン90 A102号

(72)発明者 亀田 博之

石川県石川郡野々市町新庄5 - 110 サンポートII - 102

審査官 萩原 周治

(56)参考文献 特開2004 - 273808 (JP, A)

特開2007 - 067152 (JP, A)

特開2007 - 266141 (JP, A)

特開平07 - 133198 (JP, A)

特開2005 - 306711 (JP, A)

特開2006 - 306709 (JP, A)

Law, C. W., et al., "Effect of pyrolysis temperature on the characteristics of PZT films deposited by the sol-gel method", Thin Solid Films, 1998年11月19日, Vol. 335, No. 1-2, pp. 220-224

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 L 2 1 / 3 1 2 - 2 1 / 3 2

C 0 4 B 3 5 / 4 2 - 3 5 / 5 1

H 0 1 L 2 1 / 8 2 2 9

H 0 1 L 2 1 / 8 2 3 9 - 2 1 / 8 2 4 7

H 0 1 L 2 7 / 1 0 - 2 7 / 1 1 5

H 0 1 L 4 1 / 0 0 - 4 1 / 4 7