

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B1)

(11) 特許番号

特許第5293983号  
(P5293983)

(45) 発行日 平成25年9月18日 (2013.9.18)

(24) 登録日 平成25年6月21日 (2013.6.21)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 L 21/822 (2006.01)	HO 1 L 27/04 C
HO 1 L 27/04 (2006.01)	HO 1 L 27/10 4 4 4 C
HO 1 L 21/8246 (2006.01)	HO 1 G 4/06 1 0 2
HO 1 L 27/105 (2006.01)	HO 1 L 21/316 G
HO 1 G 4/33 (2006.01)	

請求項の数 8 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-551404 (P2012-551404)	(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
(86) (22) 出願日 平成24年10月25日 (2012.10.25)	
(86) 国際出願番号 PCT/JP2012/077623	(74) 代理人 100125450 弁理士 河野 広明
審査請求日 平成24年11月12日 (2012.11.12)	(72) 発明者 下田 達也 石川県能美市旭台1-50
(31) 優先権主張番号 特願2011-245915 (P2011-245915)	(72) 発明者 ▲徳▼光 永輔 東京都港区赤坂2-17-50-1702
(32) 優先日 平成23年11月9日 (2011.11.9)	(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
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(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
早期審査対象出願	最終頁に続く

(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) 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を、酸素含有雰囲気中において加熱することにより形成される、前記ピスマス (Bi) と前記ニオブ (Nb) からなる酸化物層 (不可避不純物を含み得る) を備え、

前記酸化物層を形成するための加熱温度が、520 以上 550 以下であり、かつ前記酸化物層が、パイロクロア型結晶構造の結晶相を有する、  
固体電子装置。

【請求項2】

前記酸化物層は、炭素含有率が 1.5 at m % 以下である、  
請求項1に記載の固体電子装置。

【請求項3】

前記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 以下で前記前駆体層を加熱した状態で型押し加工を施すことによって、前記前駆体層の型押し構造が形成されている、

請求項1又は請求項2に記載の固体電子装置。

【請求項4】

1 MP a 以上 20 MP a 以下の範囲内の圧力で前記型押し加工を施す、  
請求項3に記載の固体電子装置。

## 【請求項 5】

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、

請求項 3 又は請求項 4 に記載の固体電子装置。

## 【請求項 6】

前記固体電子装置が、キャパシタである、

請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載の固体電子装置。

## 【請求項 7】

前記固体電子装置が、半導体装置である、

請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載の固体電子装置。

10

## 【請求項 8】

前記固体電子装置が MEMS デバイスである、

請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載の固体電子装置。

## 【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、固体電子装置の一例である薄膜キャパシタにおいては、高速動作の期待できる強誘電体薄膜を備えた薄膜キャパシタが開発されている。キャパシタに用いる誘電体材料としては、金属酸化物が現在盛んに検討されており、上記の強誘電体膜の形成方法としては、スパッタリング法が広く用いられている（特許文献 1）。

20

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

【特許文献 1】特開平 10 - 173140 号公報

## 【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、スパッタ法においては良好な膜質を得るために、一般には製膜室内を高真空状態する必要がある。また、その他の真空プロセスやフォトリソグラフィー法においても、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、固体電子装置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。

30

## 【0005】

従って、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、固体電子装置の絶縁層としての高い特性を有する材料を選定することも、固体電子装置の高性能化のために解決すべき技術課題の 1 つである。

40

## 【0006】

本発明は、上述の問題を解決することにより、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固体電子装置の提供に大きく貢献するものである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本願発明者らは、キャパシタや薄膜キャパシ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

50

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がより簡易となり、比較的高い絶縁性と比誘電率を備えていること、及び、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。加えて、発明者らは、その酸化物は、「ナノインプリント」とも呼ばれる「型押し」加工法を用いた安価で簡便な手法によってパターンニングの形成をすることが可能であることも併せて見出した。その結果、発明者らは、従来と比較して大幅に簡素化ないし省エネルギー化が可能であるとともに大面積化も容易なプロセスによって、その酸化物層の形成、ひいてはそれらの酸化物層を備えた固体電子装置の製造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。

【 0 0 0 8 】

第 1 の態様に係る固体電子装置は、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を、酸素含有雰囲気中において加熱することにより形成される、前記ビスマス ( B i ) と前記ニオブ ( N b ) からなる酸化物層 ( 不可避不純物を含み得る ) を備え、前記酸化物層を形成するための加熱温度が、 5 2 0 以上 6 5 0 以下である。

10

【 0 0 0 9 】

第 2 の態様に係る固体電子装置は、前記酸化物層は、炭素含有率が 1 . 5 a t m % 以下である。

【 0 0 1 0 】

第 3 の態様に係る固体電子装置は、酸化物層を形成する前に、酸素含有雰囲気中において 8 0 以上 3 0 0 以下で前駆体層を加熱した状態で型押し加工を施すことによって、前駆体層の型押し構造が形成される。

20

【 0 0 1 1 】

第 4 の態様に係る固体電子装置は、型押し加工が 1 M P a 以上 2 0 M P a 以下の範囲内の圧力で施される。

【 0 0 1 2 】

第 5 の態様に係る固体電子装置は、予め、 8 0 以上 3 0 0 以下の範囲内の温度に加熱した型を用いて型押し加工が施される。

【 0 0 1 3 】

第 6 の態様に係る固体電子装置は、キャパシタである。

【 0 0 1 4 】

第 7 の態様に係る固体電子装置は、半導体装置である。

30

【 0 0 1 5 】

第 8 の態様に係る固体電子装置は、 M E M S デバイスである。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 6 】

第 1 の態様に係る固体電子装置によれば、フォトリソグラフィ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 ) によって酸化物層が形成され得る。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、前述の各プロセスを要せず、比較的低温の加熱処理によって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。

40

【 0 0 1 7 】

第 2 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。

【 0 0 1 8 】

第 3 の態様に係る固体電子装置によれば、型押し加工を施している間に、各前駆体層の塑性変形能力が低下することを確度高く防止することができるため、所望の型押し構造を一層高い精度で形成することが可能となる。

【 0 0 1 9 】

第 4 の態様に係る固体電子装置によれば、所望の型押し構造を高い精度で形成すること

50

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が、1 MP a 以上 2 0 MP a 以下という低い圧力範囲であるため、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。

【 0 0 2 0 】

第 6 の態様に係る固体電子装置によれば、工業性ないし量産性に優れたキャパシタを提供することが可能となる。

【 0 0 2 1 】

第 7 の態様に係る固体電子装置によれば、工業性ないし量産性に優れた半導体装置を提供することが可能となる。

【 0 0 2 2 】

第 8 の態様に係る固体電子装置によれば、工業性ないし量産性に優れた M E M S 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 】

【 0 0 2 3 】

【 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 1 0 】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 1 1 】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 1 2 】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 3 】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 4 】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 5 】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 6 】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 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。

10

20

30

40

50

【図 19】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 20】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 21】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 22】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 23】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 24】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 25】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 26】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。

【図 27】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】

##### 【0024】

10	基板	
20, 220, 320, 420	下部電極層	
220a, 320a, 420a	下部電極層用前駆体層	
30, 230, 330, 430	酸化物層	
30a, 230a, 330a, 430a	酸化物層用前駆体層	
40, 240, 340, 440	上部電極層	
240a, 340a, 440a	上部電極層用前駆体層	
100, 200, 300, 400	固体電子装置の一例である薄層キャパシタ	
M1	下部電極層用型	
M2	絶縁層用型	30
M3	上部電極層用型	
M4	積層体用型	

#### 【発明を実施するための形態】

##### 【0025】

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持し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。

##### 【0026】

#### < 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 100 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 100 は、基板 10 の側から下部電極層 20、誘電体から構成される絶縁層である酸化物層 30 及び上部電極層 40 を備える。

##### 【0027】

基板 10 は、例えば、高耐熱ガラス、 $\text{SiO}_2 / \text{Si}$  基板、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 基板、 $\text{STO}$  ( $\text{SrTiO}$ ) 基板、 $\text{Si}$  基板の表面に  $\text{SiO}_2$  層及び  $\text{Ti}$  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、 $\text{Si}$  基板、 $\text{SiC}$  基

10

20

30

40

50

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。

#### 【0028】

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。

#### 【0029】

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)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を、酸素含有雰囲気中において加熱することにより形成される(以下、本工程による製造方法を溶液法ともいう)。そして、ビスマス(Bi)とニオブ(Nb)からなる(不可避不純物を含み得る)構成される酸化物層30が得られる。また、後述するように、本実施形態は、酸化物層を形成するための加熱温度(本焼成の温度)を、520以上650以下とすることを特徴とするものである。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。

#### 【0030】

なお、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。

#### 【0031】

### 2. 薄膜キャパシタ100の製造方法

次に薄膜キャパシタ100の製造方法を説明する。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。

#### 【0032】

#### (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。

#### 【0033】

#### (2) 絶縁層としての酸化物層の形成

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4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。

#### 【0034】

#### (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30a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

10

20

30

40

50

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。

【0035】

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30a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30a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。

10

【0036】

(b) 本焼成

その後、本焼成として、前駆体層30a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。

20

【0037】

また、酸化物層30の膜厚の範囲は30nm以上が好ましい。酸化物層30の膜厚が30nm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、1kHzにおける比誘電率並びに0.5MV/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。

30

【0039】

【表 1】

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

10

## 【0040】

20

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、1KHzの交流電圧印加時の比誘電率と、0.5MV/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。

## 【0041】

30

## (3) 上部電極層の形成

次に、酸化層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層30上に白金(Pt)よりなる層が形成される。

## 【0042】

本実施形態によれば、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を、酸素含有雰囲気中において加熱することにより形成される、ビスマス(Bi)とニオブ(Nb)からなる酸化層を備え、酸化層を形成するための加熱温度が、520以上650以下とする。これにより、良好な電気特性が得られるとともに、真空プロセスを用いることなく酸化層の前駆体溶液を酸素含有雰囲気中で加熱すればよいため、従来のスパッタ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を格段に高めることが可能となる。

40

## 【0043】

## &lt; 第2実施形態 &gt;

## 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

50



、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。

#### 【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。)を採用することができる。

10

#### 【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及び図7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。

#### 【0046】

#### (1) 下部電極層の形成

20

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

#### 【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)とからなる導電性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

40

50

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によって、下部電極層220の所望の厚みを得ることができる。

【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導電用酸化物層は、LNO層とも呼ばれる。

10

【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。

20

【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。

30

【0053】

本実施形態においても、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を、酸素含有雰囲気中において加熱することにより形成される、ビスマス(Bi)とニオブ(Nb)からなる酸化物層を備え、酸化物層を形成するための加熱温度が、520以上650以下とする。これにより、良好な電気特性が得られるとともに、真空プロセスを用いることなく酸化物層の前駆体溶液を酸素含有雰囲気中で加熱すればよいため、工業性ないし量産性を高めることが可能となる。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、従来のスパッタ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を格段に高めることが可能となる。

40

【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10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3

50

00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層330が形成される。その後、酸化層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。

10

【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。

20

【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。

30

【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、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。

40

【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1MPa以上20MPa以下という低い圧力範囲に設定する。その結果、

50

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。

【 0 0 6 2 】

その後、下部電極層用前駆体層 3 2 0 a を全面エッチングする。その結果、図 1 3 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 3 2 0 a を完全に除去する（下部電極層用前駆体層 3 2 0 a の全面に対するエッチング工程）。

【 0 0 6 3 】

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き、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

【 0 0 6 4 】

( c ) 本焼成

次に、下部電極層用前駆体層 3 2 0 a に対して本焼成を行う。その結果、図 1 4 に示すように、基板 1 0 上に、ランタン ( L a ) とニッケル ( N i ) とからなる下部電極層 3 2 0 ( 但し、不可避不純物を含み得る。以下、同じ。 ) が形成される。

【 0 0 6 5 】

( 2 ) 絶縁層となる酸化物層の形成

次に、下部電極層 3 2 0 上に絶縁層となる酸化物層 3 3 0 を形成する。酸化物層 3 3 0 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 1 5 乃至図 1 8 は、酸化物層 3 3 0 の形成工程を示す図である。

20

( a ) 前駆体層の形成及び予備焼成

図 1 5 に示すように、基板 1 0 及びパターニングされた下部電極層 3 2 0 上に、第 2 実施形態と同様に、ピスマス ( 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 3 3 0 a を形成する。その後、酸素含有雰囲気中で、8 0 以上 2 5 0 以下に加熱した状態で予備焼成を行う。

30

【 0 0 6 6 】

( b ) 型押し加工

本実施形態では、図 1 6 に示すように、予備焼成のみを行った前駆体層 3 3 0 a 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、8 0 以上 3 0 0 以下に加熱した状態で、絶縁層用型 M 2 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 6 7 】

その後、前駆体層 3 3 0 a を全面エッチングする。その結果、図 1 7 に示すように、酸化物層 3 3 0 に対応する領域以外の領域から前駆体層 3 3 0 a を完全に除去する（前駆体層 3 3 0 a 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 3 3 0 a 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。

40

【 0 0 6 8 】

( c ) 本焼成

その後、第 2 実施形態と同様に、前駆体層 3 3 0 a を本焼成する。その結果、図 1 8 に示すように、下部電極層 3 2 0 上に、絶縁層となる酸化物層 3 3 0 ( 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 3 3 0 a を、酸素雰囲気中で、所定時間 5 2 0 以上 6 5 0 以下の温度範囲で加熱する。

【 0 0 6 9 】

50

なお、前駆体層 330a 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。

【0070】

(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 340a が形成される。その後、上部電極層用前駆体層 340a に対して酸素含有雰囲気中において 800 以上 2500 以下の温度範囲で加熱して予備焼成を行う。

10

【0071】

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 340a のパターンニングを行うため、上部電極層用前駆体層 340a を 800 以上 3000 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 340a に対して 1MPa 以上 20MPa 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 340a 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 340a を完全に除去する。

【0072】

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 340a を、所定の時間、5300 乃至 6000 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。

20

【0073】

本実施形態においても、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を、酸素含有雰囲気中において加熱することにより形成される、ビスマス (Bi) とニオブ (Nb) からなる酸化物層を備え、酸化物層を形成するための加熱温度が、5200 以上 6500 以下とする。これにより、良好な電気特性が得られるとともに、真空プロセスを用いることなく酸化物層の前駆体溶液を酸素含有雰囲気中で加熱すればよいため、従来のスパッタ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を格段に高めることが可能となる。

30

【0074】

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、絶縁層である酸化物層 330、上部電極層 340 を備え、型押し加工を施すことによって型押し構造が形成される。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。その結果、電極層及び酸化物層が、いずれも簡便にパターン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るものである。

【0075】

40

< 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なわれる。従って、本実施の形態の構成については、前述の図 11 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 25 に示すように、薄膜キャパシタ 400 は、基板 10 を有し、基板 10 上に、基板 10 の側から下部電極層

50

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 6 】

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。

10

【 0 0 7 7 】

( 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。

20

【 0 0 7 8 】

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。

30

【 0 0 7 9 】

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 0 】

( 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。

40

【 0 0 8 1 】

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 ) を完全に除去する ( 各前駆体層の積層体 ( 4 2 0 a , 4 3 0 a , 4 4 0 a ) の全面に対するエッチング工程 ) 。

【 0 0 8 2 】

50

## (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。

## 【0083】

本実施形態においても、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を、酸素含有雰囲気中において加熱することにより形成される、ビスマス(Bi)とニオブ(Nb)からなる酸化物層を備え、酸化物層を形成するための加熱温度が、520以上650以下とする。これにより、良好な電気特性が得られるとともに、真空プロセスを用いることなく酸化物層の前駆体溶液を酸素含有雰囲気中で加熱すればよいため、従来のスパッタ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を格段に高めることが可能となる。

10

## 【0084】

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。したがって、型押し構造を形成する場合において、工程の短縮化を図ることが可能となる。

## 【0085】

## &lt;実施例&gt;

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。

20

## 【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。

## 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 $\delta$ )

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

40

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。

## 【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(Transmissi

50

on Electron Microscopy) 写真及び電子線回析像による観察を行った。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、 $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ 、 $-BiNbO_4$ 、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)が1であった。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を100μm×100μmとし、膜厚を150nmとした。また、電気特性は、リーク電流値が、 $3.0 \times 10^{-4} A/cm^2$ 、誘電損失が、0.025、比誘電率が62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 $-BiNbO_4$ 型結晶構造の結晶相の双方を得ることができた。また、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 $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ 型構造と略同一ないし近似していることが判明した。

#### 【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。また、電気特性は、リーク電流値が、 $3.0 \times 10^{-8} A/cm^2$ 、誘電損失が、0.01、比誘電率が70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 $-BiNbO_4$ 型結晶構造の結晶相の双方を得ることができた。また、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 $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ 型構造と略同一ないし近似していることが判明した。また、炭素含有率が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。

#### 【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。電気特性は、リーク電流値が、 $3.0 \times 10^{-6} A/cm^2$ 、誘電損失が、0.01、比誘電率が110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 $-BiNbO_4$ 型結晶構造の結晶相の双方を得ることができた。また、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 $(Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_7$ 型構造と略同一ないし近似していることが判明した。

#### 【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。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。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、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が判明した。また、炭素含有率が 1.5 at m % 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 at m % 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。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。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、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が判明した。

【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。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。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、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が判明した。また、炭素含有率が 1.5 at m % 以下、水素含有率が 1.0 at m % 以下と双方検出限界以下の小さな値となった。

【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。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。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、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が判明した。

【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。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。BNO 酸化物層の結晶相の組成は、 $\text{-BiNbO}_4$  型結晶構造の結晶相を得ることができた。

【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

10

20

30

40

50

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。電気特性は、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。BNO 酸化物層の結晶相の組成は、 $\text{-BiNbO}_4$  型結晶構造の結晶相を得ることができた。

#### 【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。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。次に、下部電極層の前駆体層の上に、絶縁層となる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、絶縁層となる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。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 170 nm であった。絶縁層となる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 60 nm であった。このときの上部電極層のサイズを  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  とした。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。BNO 酸化物層の結晶相の組成は、 $\text{-BiNbO}_4$  型結晶構造の結晶相を得ることができた。

#### 【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。電気特性は、リーク電流値が、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$  と大きく、誘電損失が、0.001、比誘電率が 100 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。

#### 【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。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。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。炭素含有率が 6.5 at m%、水素含有率が 7.8 at m% と大きい値となった。

#### 【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。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。BNO 酸化物層の結晶相の組成は、 $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  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 1.5 at m% 以下、水素含有率が 1.0 at m% 以下と

10

20

30

40

50

双方検出限界以下の小さな値となった。

【 0 1 0 4 】

実施例 1 乃至 1 0 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 <sup>2</sup> ) (0.25MV/cm)	$3.0 \times 10^{-4}$	$3.0 \times 10^{-8}$	$3.0 \times 10^{-6}$	$8.8 \times 10^{-8}$	$5.0 \times 10^{-7}$	$1.0 \times 10^{-6}$	$2.0 \times 10^{-5}$	$7.0 \times 10^{-6}$	$5.0 \times 10^{-3}$	$2.4 \times 10^{-5}$
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 <sub>4</sub> Bi <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	BiNbO <sub>4</sub> Bi <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	BiNbO <sub>4</sub> Bi <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	BiNbO <sub>4</sub> Bi <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	BiNbO <sub>4</sub> Bi <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	BiNbO <sub>4</sub> Bi <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	BiNbO <sub>4</sub> Bi <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	BiNbO <sub>4</sub>	BiNbO <sub>4</sub>	BiNbO <sub>4</sub>

【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 <sup>2</sup> ) (0.25MV/cm)	$1.0 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-1}$	$1.0 \times 10^{-7}$
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	$\text{BiNbO}_4$ $\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	$\text{BiNbO}_4$ $\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	$\text{Bi}_3\text{NbO}_7$

10

20

30

## 【 0 1 0 7 】

## 1 . 電気特性

## ( 1 ) リーク電流

表 2 及び表 3 に示すように、実施例においては、 $0.25 \text{ MV/cm}$  印加時のリーク電流値が、 $5.0 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  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。実施例は、比較例 1, 2 と比較してリーク電流が低い値となり、酸化物層を形成するための加熱温度が、 $520$  以上  $650$  以下とすることによって、良好な値が得られることが確認された。また、比較例 3 のスパッタリング法による BNO 層と同等の結果が得られた。

40

## 【 0 1 0 8 】

## ( 2 ) 誘電損失 ( tan )

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  $1 \text{ KHz}$  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。これらの実施例における酸化物層は、ピスマス ( 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酸化物層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酸化物層は、誘電損失が小さい点でも好ましい絶縁層である。さらに組成は同じであっても、実施例による酸化物層は、比較例 3 におけるスパッタリング法による BNO 層と同等の結果が得

50

られた。

【0109】

(3) 比誘電率

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 $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ 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。

【0110】

2. BNO酸化物層の炭素および水素の含有率

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%以下と良好な結果であった。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、前駆体溶液の溶媒及び溶質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 $1.0 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ と大きい値になったものと考えられる。

【0111】

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 $1.0 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ と大きい値になった原因と考えられる。

【0112】

3. 断面TEM写真及び電子線回析による結晶構造解析

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。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(triclinic)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していることが示された。

【0113】

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

20

30

40

50

10に示すように、本焼成の温度が600及び650の場合に、 $\text{-BiNbO}_4$ 型結晶構造の結晶相を得ることができた。また、実施例1～7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 $\text{-BiNbO}_4$ 型結晶構造の結晶相の双方を得ることができた。また、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おり、本構造のパイロクロア型結晶構造は、薄層キャパシタの絶縁層として、良好な電気特性が得られることが判明した。また、実施例1～7に示すように、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、良好な比誘電率が得ることが可能であることが判明した。

10

## 【0114】

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 $\text{-BiNbO}_4$ 型結晶構造の結晶相が確認できず、 $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ 型結晶構造を有する微結晶相を有していた。

## 【0115】

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、溶液法により作成され、酸化物層を形成するための加熱温度(本焼成の温度)を、520以上650以下とする $\text{BNbO}_3$ 酸化物層を備えることによって、比誘電率が高いうえに誘電損失が少ないという良好な電気特性を得ることが可能となる。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簡易な方法で形成されるため、工業性ないし量産性に優れた固体電子装置の提供に大きく貢献するものである。

20

## 【0116】

<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。

## 【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。

30

## 【0118】

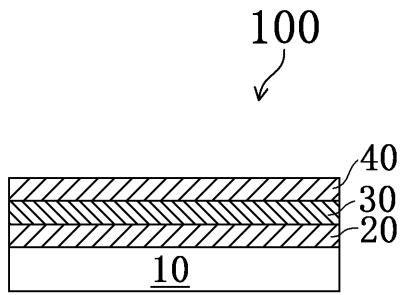
以上述べたとおり、上述の各実施形態の開示は、それらの実施形態の説明のために記載したものであって、本発明を限定するために記載したものではない。加えて、各実施形態の他の組合せを含む本発明の範囲内に存在する変形例もまた、特許請求の範囲に含まれるものである。

## 【要約】

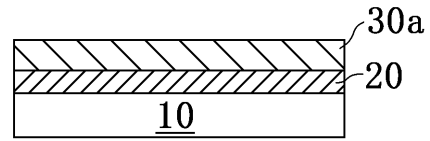
40

本発明の1つの固体電子装置は、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出発材とする前駆体層を、酸素含有雰囲気中において加熱することにより形成される、そのビスマス(Bi)とそのニオブ(Nb)からなる酸化物層(不可避不純物を含み得る)を備え、その酸化物層を形成するための加熱温度が、520以上650以下である。

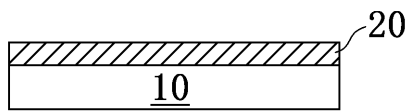
【図1】



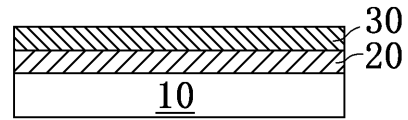
【図3】



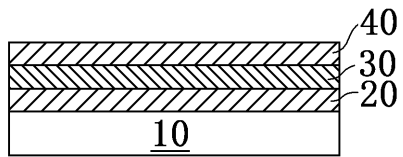
【図2】



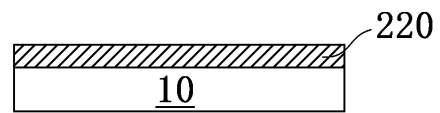
【図4】



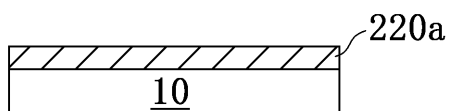
【図5】



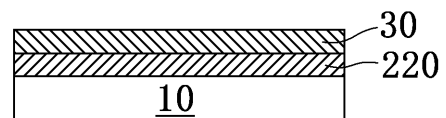
【図7】



【図6】

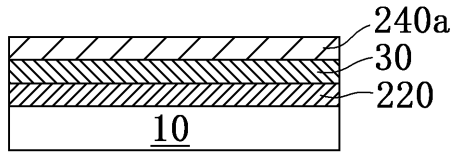


【図8】

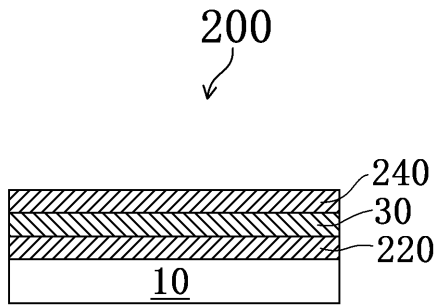




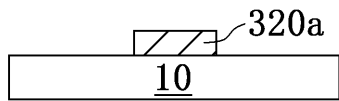
【図9】



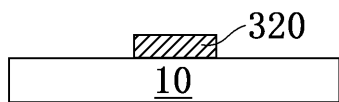
【図10】



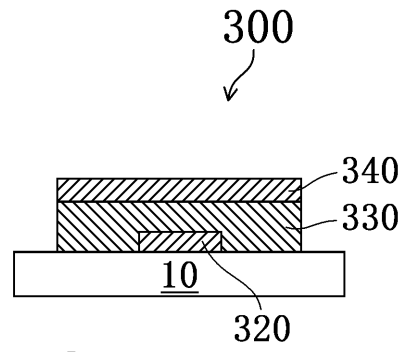
【図13】



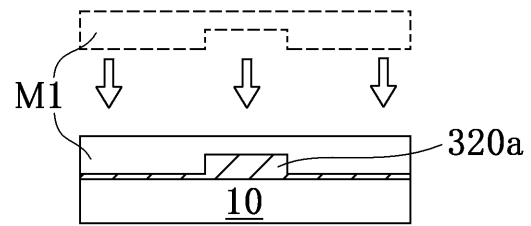
【図14】



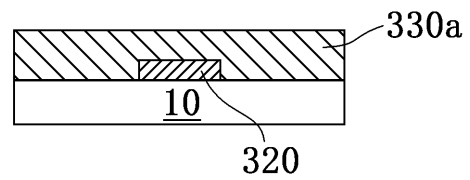
【図11】



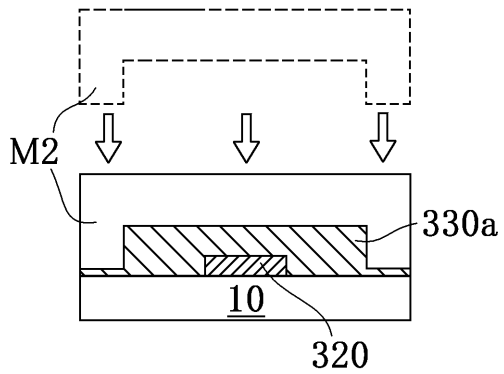
【図12】



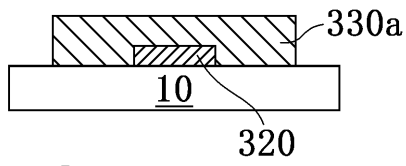
【図15】



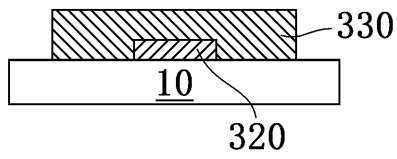
【図16】



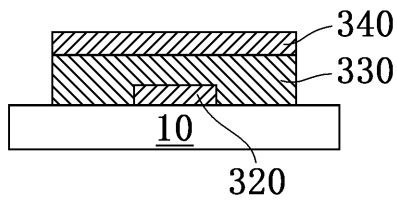
【図17】



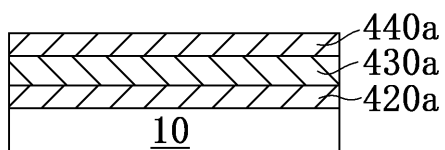
【図18】



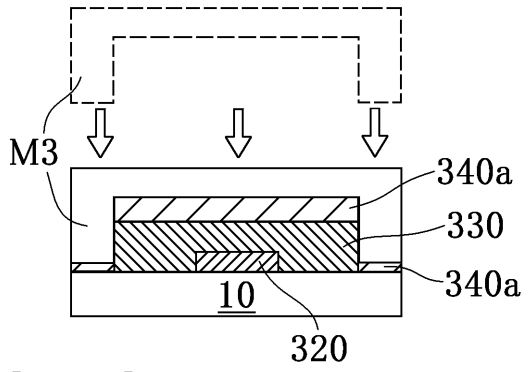
【図21】



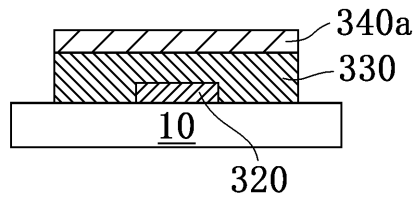
【図22】



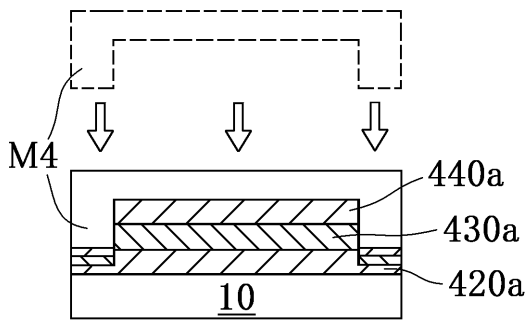
【図19】



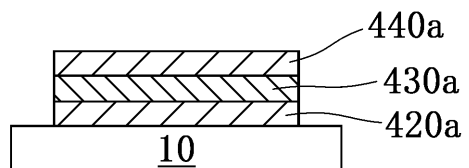
【図20】



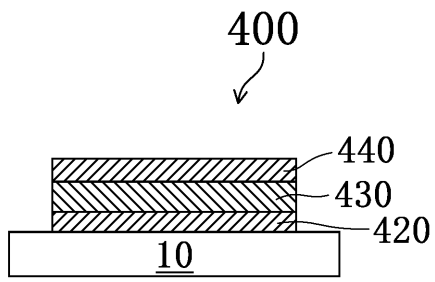
【図23】



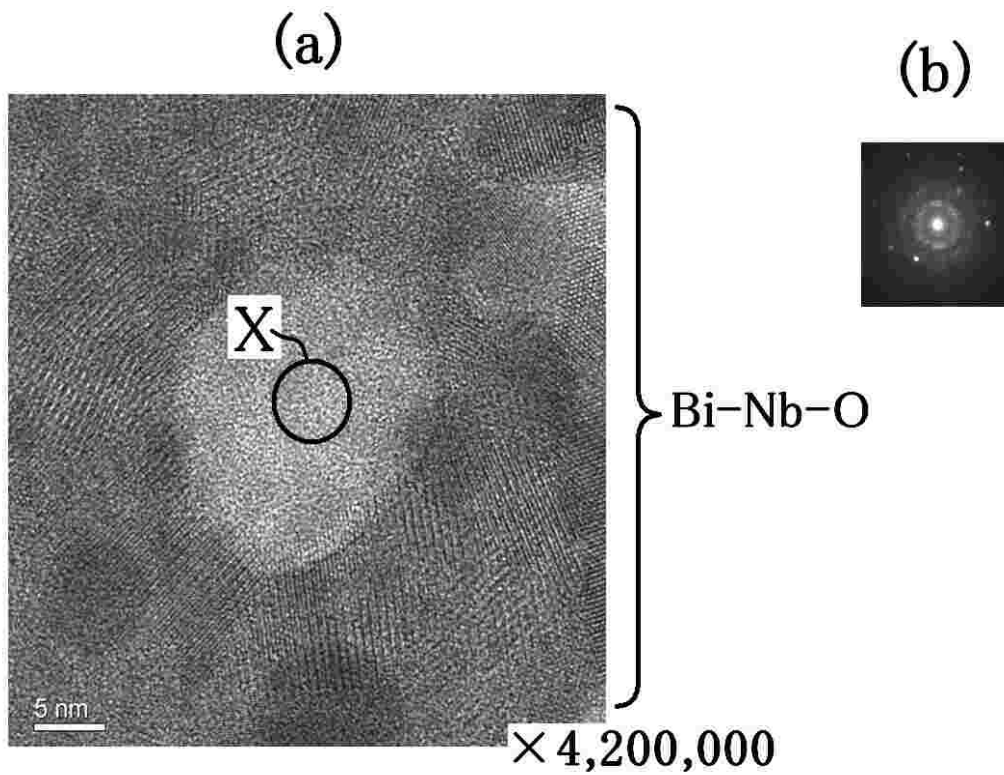
【図24】



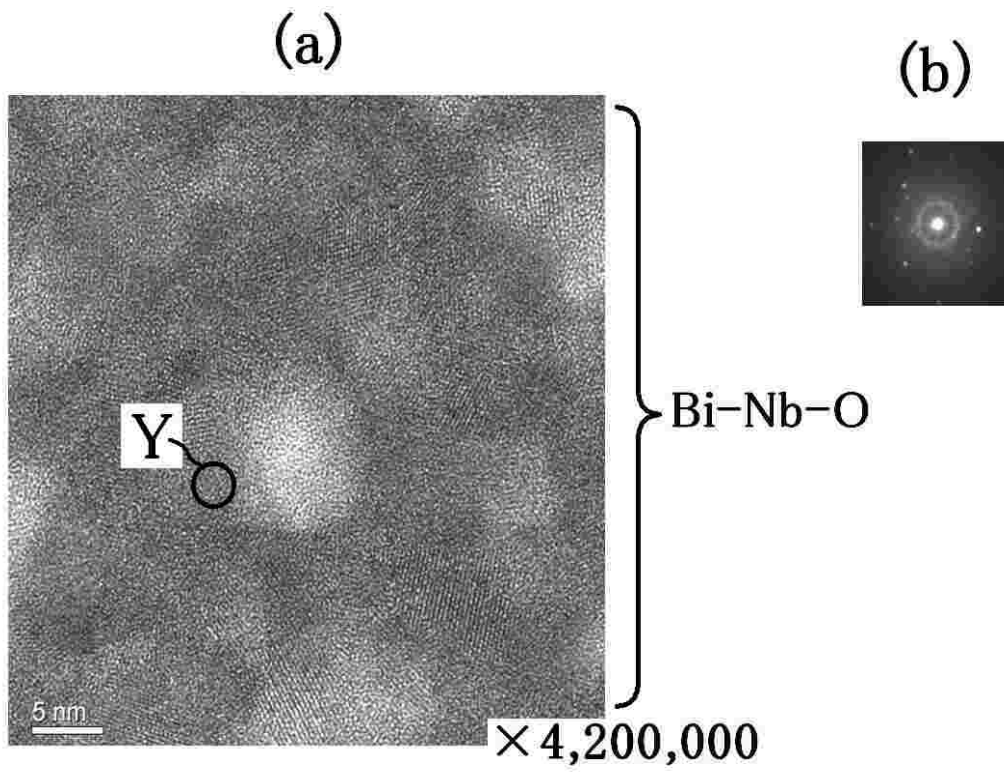
【 図 2 5 】



【 図 2 6 】



【 図 27 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

H 0 1 L 21/316 (2006.01)

審査官 棚田 一也

(56)参考文献 特開2005-116421(JP,A)  
特開2008-147632(JP,A)  
国際公開第2011/089748(WO,A1)  
特表2003-509846(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 L 21/822  
H 0 1 G 4/33  
H 0 1 L 21/316  
H 0 1 L 21/8246  
H 0 1 L 27/04  
H 0 1 L 27/105