

R. F. リアクティブ・スパッタ法による Ta-Ti-O 系混合誘電体薄膜*

梅沢 利二**

矢島 昭三***

(昭和 50 年 9 月 30 日受理)

Mixed Dielectric Thin Films of a Ta-Ti-O System

Prepared by R. F. Reactive Sputtering

by Toshiji UMEZAWA and Shozo YAJIMA

Mixed dielectric thin films of a Ta-Ti-O system were prepared by R. F. reactive sputtering from the composite targets, which were given several different area ratios, in the sputtering gas of argon-oxygen (15%) mixture.

The value of the dielectric constant was varied almost linearly from 30 to 70 with increased Ti area ratios, but that of dielectric loss remained less than 0.04. The addition of a Ta-O system into the Ti-O system markedly improved frequency characteristics of the dielectric constant and loss, and also decreased the magnitude of the leakage current.

The structural properties were investigated by electron diffraction and the results showed that the Ta-Ti-O system included only an amorphous Ti-O system and a polycrystalline Ta-O system.

The investigation of the conduction through this dielectric thin films showed that the mechanism was due to the Pool-Frenkel effect.

1. まえがき

現在のところ、受動回路素子における薄膜コンデンサの誘電体薄膜材料としては、主として陽極酸化によって作製された β 相の酸化タンタル²⁾ が用いられている。しかし、この酸化タンタルは比誘電率が約 25 であり、これでは大きすぎたり、又、小さすぎることがある。

筆者らは二種の誘電体の混合により、誘電損失が小さく、比誘電率をかなりの範囲で変えることがリアクティブ・スパッタ法によって可能であろうと考え、まず石英と酸化タンタルの混合について実験を行い、その結果について報告した¹⁾。その後、Ta-Ti 系の複合ターゲットを

* 本研究の一部は電子通信学会電子部品・材料研究会にて発表

** 北見工業大学電子工学科

*** 北大応用電気研究所電子回路部門

用い比誘電率を酸化タンタルの 25 から酸化チタンの約 117 までの間での変化の可能性と、その混合誘電体薄膜の特性について検討した。リアクティブ・スパッタリングによるタンタル酸化物薄膜の電気的特性についてはすでに数多く発表されているが⁴⁾、リアクティブ・スパッタリングによる酸化チタン薄膜に関する報告は少ない。筆者らはまづ酸化タンタル薄膜及び酸化チタン薄膜のそれぞれの電気的特性を調べ、最良と思われるスパッタ条件を見出し、次いで、タンタルチタンの種々の面積占有比をもつ複合ターゲットを用いて酸化タンタル-酸化チタン混合誘電体薄膜をつくり、サンドウィッチ構造 (Al-M. O.-Al) のコンデンサにして、その面積占有比と薄膜の比誘電率との関係、誘電体の温度特性、漏洩電流等との関係ならびに膜構造について調べ若干の結果が得られたので報告する。

2. 試料作製及び実験方法

2.1 試料作製

何れの試料も高周波スパッタ法によって作製されたが、そのために用いたのは図 1 に示したような電極配置をもつ日電バリアンの四極スパッタ装置である。スパッタ用ガスとしては純度 99.99% のアルゴンガスに純度 99.98% の酸素ガスを 15% 混合したアルゴン-酸素混合ガスを使用した。酸化タンタル薄膜及び酸化チタン薄膜を作製するときは純度 99.99%, 5×5 cm の大きさのタンタル板 (厚さ 2 mm) 及び純度 99.5%, 5×5 cm のチタン板 (厚さ 1 mm) をそれぞれターゲットとし、ターゲット-基板間距離を 6 cm として、混合ガス圧、ターゲット電圧、基板温度などの条件を変えて R. F. リアクティブ・スパッタリングを行って成膜した。その膜厚は試料の歩留りをよくするため 3,000 Å から 5,000 Å とした。次に Ta-Ti-O 系の誘電体薄膜を作るためには図 2 のような複合ターゲットを用いた。5×5 cm のチタン板上に、厚さ 0.2 mm のタンタルのストリップをはりつけたもので、タンタルストリップの幅と本数 (4 本以上) を変えて、ターゲット面上での Ta と Ti の面積占有比を種々に変えた。これら複合ターゲットを、Ta 及び Ti 単一のターゲットから R. F. リアクティブ・スパッタリングによって作製した酸化タンタル及び酸化チタンの最適スパッタリング条件を考慮して、スパッタ時の混合ガス圧は 1×10^{-2} torr 一定とし R. F. スパッタ電圧を 1,000, 1,500 及び 2,000 volts としてリアクティブ・スパッタリングを行った。測定試料は洗浄した 5×5 cm

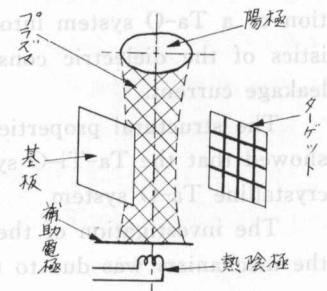


図 1 プラズマ・スパッタ装置
Fig. 1. Schematic of plasma sputtering apparatus.

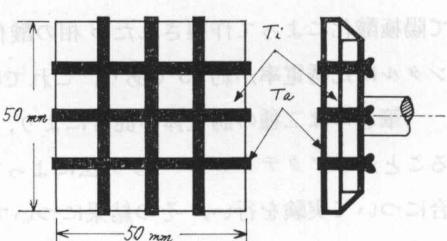


図 2 複合ターゲット構成図
Fig. 2. Top and side view of Ta-Ti composite target.

の大きさの並ガラス（市販の摺りガラス板）を基板としその中心部の 3×3 cm の面積内に図 3 に示すような形状の Al-金属酸化物薄膜-Al サンドwich型薄膜コンデンサ 10 個をマスク法によって形成した。ターゲットは冷却していないので、ターゲットの後方に熱電対（クロメル-コニスタンタン）をおき、この指示の一定の範囲内で使用した。また基板は電気的加熱によりスパッタ中約 200°C に保たれるようにした。酸化物誘電体薄膜の作製に当っては、基板をスパッタ装置のベルジャー内において、ベルジャー内の残留ガス圧が 5×10^{-5} torr に達した後に加熱を開始し、 350°C で真空加熱を約 1 時間した後、基板温度を 200°C に下げ、ベルジャー内の残留ガス圧が 5×10^{-7} torr に達した時混合ガスを導入し、 8×10^{-3} torr とし、約 30 分のプレ・スパッタリングを行ってその後マスクを通してのスパッタリングを開始するようにした。測定電極用のアルミニウムは、アルゴンガス中で 2×10^{-3} torr の圧力のもとで、D. C. スパッタ法によって基板を加熱せずに約 $3,000 \text{ \AA}$ をマスクを通して形成し、成膜した。

2.2 測定方法

2.1 で述べた方法で作製した試料について、容量及び $\tan \delta$ の温度特性、周波数特性、及び電圧-電流（直流）特性を測定した。容量及び $\tan \delta$ の温度特性は 1 kHz の周波数で YHP のユニバーサルプリッジ (4260 A) を用いて測定した。またこれらの周波数特性は横河の Q メーター (QM-102 B) によって測定した。リード線は約 2 cm として、できるだけその影響が高周波領域で入らぬようにした。電圧-電流特性はタケダ理研のバイブレーティングリード・ボルト・アンメータ (TR-85) を用いて漏洩電流を測定し、電圧はタケダ理研製のデジタル・ボルト・オームメータ (TR-683 K) を用いて測定した。試料の温度はタカラ社製のサーミスタ表面温度計を用いて測定した。膜厚はオリンパス光学の繰返し干渉計により測定した。また膜の構造を知るために電子線回折及び電子顕微鏡像を観察した。このための試料はメッシュにコロジオン膜を張り、これにカーボン蒸着しガラス基板にメッシュセメントで張りつけた上に誘電体薄膜を約 300 \AA 成膜した。（この時、基板温度は 200°C とした）このメッシュを日立製の電子顕微鏡 HU-11 B によって観察し、電子顕微鏡像及び電子線回折像をとった。実験結果として示すグラフ等の測定点は同一条件でリアクティブスパッタリングによって作製した 2 枚の基板上の短絡していないものの測定値の平均値を示してある。比誘電率 ϵ_s は、容量 $c (\text{pF})$ の測定値から、厚さ $d (\text{\AA})$ と上部電極面積 $S (\text{mm}^2)$ を用いて次式により算出した。 $\epsilon_s = (c \times d \times 10^{-4}) / (8.85 \times S)$

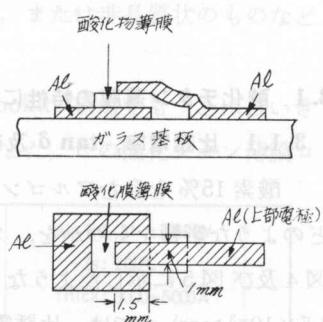


図 3 コンデンサの構造と形状
Fig. 3. Cross-sectional and top views of sandwitched thin film capacitor.

用い比誘電率を酸化チタン薄膜の特性について述べる。

3. 実験結果及び考察

3.1 酸化チタン薄膜の特性について

3.1.1 比誘電率, $\tan \delta$ 及び容量温度係数とスパッタリングガス圧との関係

酸素 15% を含むアルゴン-酸素混合ガス中の酸素分圧がスパッタされた薄膜の特性値にどのような影響をもつかを、スパッタ電圧は 1,500 volts 一定として調べてみた。その結果は図 4 及び図 5 に示したようなものであった。図 4 より、混合ガス圧が 1×10^{-2} torr (酸素分圧: 1.5×10^{-3} torr) までは、比誘電率は低下してくるが、その上の高い酸素分圧ではほとんど一定値を保つようになるのが知られる。しかし、図 5 の $\tan \delta$ の方は 1×10^{-2} から 2×10^{-2} torr の混合ガス圧で minimum を通り、再び増加する傾向を示した。この結果、プラズマスパッタ装置を用い、Ti を酸素 15% を含むアルゴン-酸素混合ガス中でスパッタすると、酸素分圧が 1.5×10^{-3} torr 以上ではスパッタされた酸化チタン薄膜の比誘電率は約 80 である。従来リアクティブ・スパッタリングによって作製した酸化チタン薄膜について報告されている比誘電率は約 60 とされている。この値に比べるとかなり大きい。これがスパッタ方式の相違によるものか、またスパッタ条件の相違によるものかは判らない。 $\tan \delta$ については従来の報告ではリアクティブ・スパッタリングによるものでは 0.01 とされている。しかし筆者らの得た値は、スパッタ電圧が 1,500 volts では、得られた最小値は 0.027 であった。この値はリアクティブ・スパッタ時の混合ガス圧が 1×10^{-2} torr の時に得られた。酸化チタンはその比誘電率は結晶構造によってかなり異なり、polycrystalline rutile のものは約 117 の値をもち、brookite では約 78 で anatase が約 31 の比誘電率をもつとされている。薄膜においては、リアクティブ・スパッタリングの際

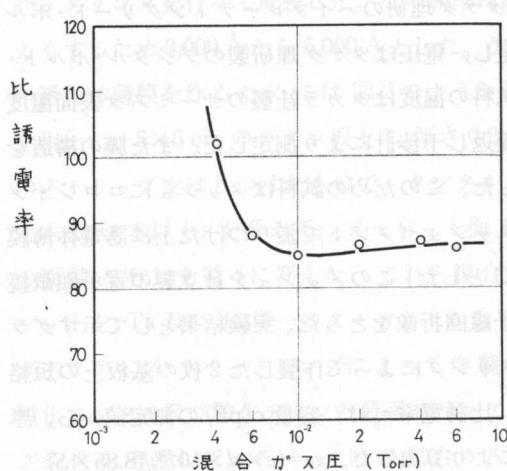


図 4 酸化チタン薄膜の ϵ_r

Fig. 4. Dielectric constant for oxidized titanium thin films versus sputtering gas pressure.

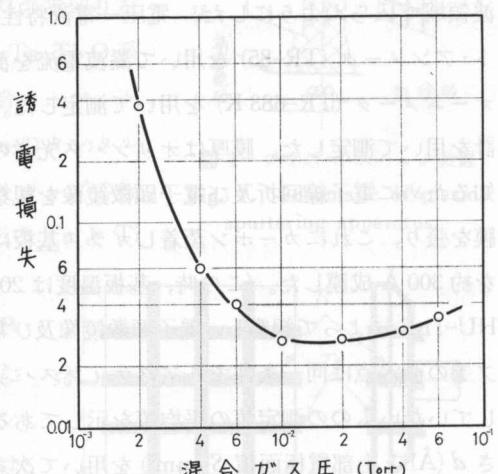


図 5 酸化チタン薄膜の $\tan \delta$

Fig. 5. Dielectric loss for oxidized titanium thin films versus sputtering gas pressure.

における化学反応、即ち酸化の進行過程において色々の相のもの、または非晶質状のものなどができる、それらが混在していると思われる。

それ故、比誘電率が約 80 であるからといって、その膜が brookite 構造をもつとは言いきれない。これに関しては電子線回折による検討が必要であろう。また、この酸化チタン薄膜コンデンサの温度特性をとり、20°C の容量を基準として、容量温度係数を

$$TCC = \frac{C_{90} - C_{20}}{C_{20}(90 - 20)} \times 10^6 \text{ (ppm/°C)}$$

の式によつて求めて、リアクティブ・スパッタリング時の混合ガス圧に対してプロットしたのが図 6 である。この結果は最小値をもちガス圧にかなり依存性のあることを示している。また、この最小値は二極スパッタリング装置によるリアクティブ・スパッタによって作製されたものについて報告されている 210 ppm/°C から 440 ppm/°C という値よりかなり小さい。筆者らの用いているものと電極材料が異なることもあり、また従来の報告は、酸素ガス濃度が 1~2% のものが使われているが、この酸素濃度の相違によるのか判明しない。

3.1.2 酸化チタン薄膜の ϵ_s 及び $\tan \delta$ に対するスパッタ電圧の影響

前の 3.1.1 に述べた実験は、スパッタ電圧が 1,500 volts の場合に得られた薄膜についての測定結果で、これより、 2×10^{-2} torr の混合ガス圧においてリアクティブ・スパッタするのが最適と考えられる。この混合ガス圧のもとで得られる値が、スパッタ電圧の相違によってどのような影響をうけるかを調べてみた。図 7 はこの結果を示す。比誘電率は、スパッタ電圧が 1,000 volts と 1,500 volts のものではほぼ 80 とみられるが、2,000 volts でリアクティブ・スパッタされた薄膜では約 90 であり、スパッタ電圧の上昇につれ約 10% の増加が見られる。一方 $\tan \delta$ は 1,000 volts のスパッタ電圧で一番小さく、0.013 であったが、スパッタ電圧の増加につれて $\tan \delta$ の増加は 1,500 volts を越える電圧では急に増加する傾向が見られる。また薄膜の透明度が、スパッタ電圧が 2,000 volts のものの方が幾分悪くなる。これは図 8 にみられるように 1,500 volts 以上のスパッタ電圧では Deposition Rate の電圧依存性が 1,500 volts 以下のスパッタ電圧の膜よりも大きいための結果と考えられる。 2×10^{-2} torr ではスパッタ電圧が 1,000 volts, 1,500 volts で、その Deposition Rate はそれぞれ 18 Å/min, 27 Å/min であるのに対して、2,000 volts では 64 Å/min の値を示しており、かなり異なる。この Deposition Rate の増加が酸素とチタン原子との間の反応に影響をもち、生成される薄膜の結晶構造に変化をもたら

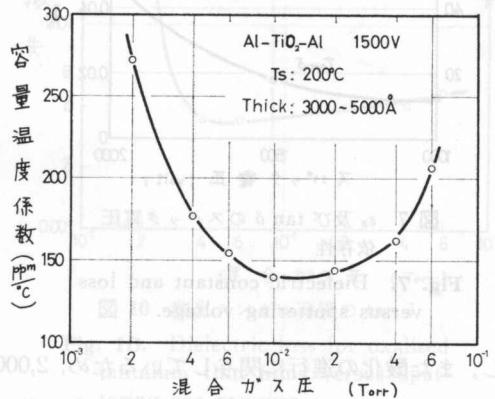


図 6 酸化チタン薄膜コンデンサの容量温度特性

Fig. 6. Temperature coefficient of capacitance for oxidized titanium films versus sputtering gas pressure.

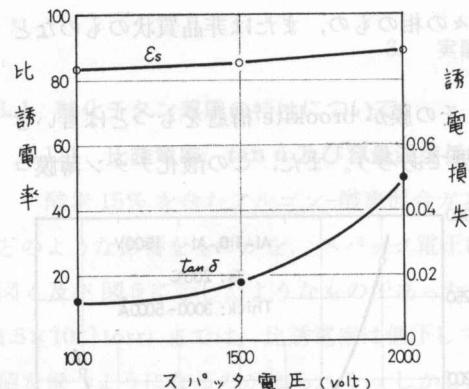


図 7 ϵ_s 及び $\tan \delta$ のスパッタ電圧
依存性

Fig. 7. Dielectric constant and loss
versus sputtering voltage.

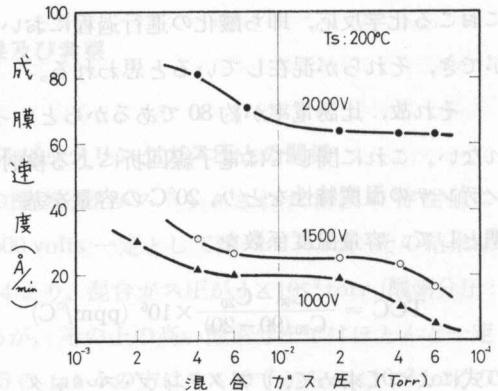


図 8 酸化チタン薄膜の成膜速度

Fig. 8. Deposition rate of oxidized titanium
thin films versus sputtering gas pressure
and voltage.

し、また酸化の進行に関与しているため、2,000 volts ではより低級酸化物となり、 $\tan \delta$ の増加をきたすとともに、 ϵ_s の増加をもたらすと考えられる。これらの判断には電子線回折像などを必要とするので今後の課題とする。

3.2 酸化タントル薄膜の特性について

3.2.1 比誘電率、 $\tan \delta$ 及び容量温度係数に及ぼすスパッタガス圧の影響

酸化チタン薄膜について行ったと同様に、スパッタ電圧は 1,500 volts とし、基板温度を 200°C 一定におさえ、15% の酸素を含むアルゴン-酸素混合ガスを用い、スパッタ時のガス圧を変えてリアクティブ・スパッタをおこなわせ酸化タントル薄膜を作製した。それを Al-酸化タントル-Al のサンドイッチ型の薄膜コンデンサとし、容量及び $\tan \delta$ の温度特性を測定した。これより 20°C における容量および $\tan \delta$ を求めた。20°C の容量より酸化チタンと同様に比誘電率を算出し、スパッタガス圧との関係を示したのが図 9 である。従来リアクティブ・スパッタリングによる酸化タントル薄膜では比誘電率は 22~26 で、 $\tan \delta$ は 0.01 より小さいと報告されている。筆者の実験では混合ガス圧が 4×10^{-3} torr 以上で 1,500 volts でリアクティブ・スパッタされた膜は、ほぼ従来の報告の範囲のものとなることが知られた。 2×10^{-3} torr でスパッタされたものが約 50 の比誘電率を示し、 $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ の比誘電率にはほぼ等しい。しかし、これは図 10 の $\tan \delta$ の測定結果を見ると、 $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ をスパッタして作製した $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ についての従来の報告に比してかなり大きい $\tan \delta$ である。従って 2×10^{-3} torr にてリアクティブ・スパッタリングによって作製された膜には不完全酸化物に微量の Ta も混入しているようなものであろうと推測される。また $\tan \delta$ はスパッタ時の混合ガス圧に関してほぼ同一の傾向を示し、 4×10^{-3} torr から 1×10^{-2} torr のガス圧範囲では約 0.0035 の値をとる。この値は酸化チタンの値の約 $\frac{1}{10}$ である。二極スパッタ装置によるリアクティブ・スパッタで得られるものの約半分位である。また、四極スパッタ装置による薄膜コンデンサの容量温度係数を求め、混合ガス圧に関

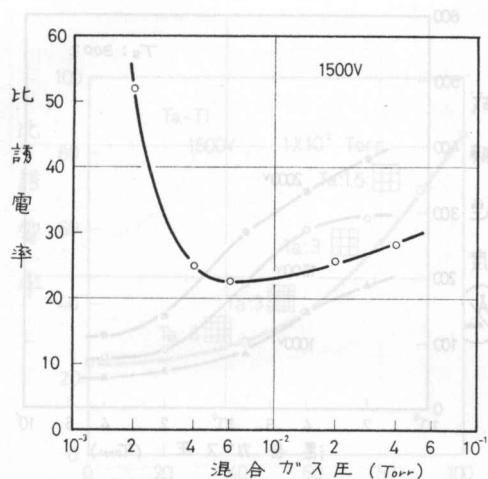
図 9 酸化タンタル薄膜の ϵ_s

Fig. 9. Dielectric constant for oxidized tantalum thin films versus sputtering gas pressure.

してプロットしたのが図 11 である。この図より容量温度係数 (TCC) のガス圧依存性は ϵ_s や $\tan \delta$ に比して小さいといえよう。従来の報告では $230 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ となっている。しかし筆者らの値はこれを最小として、混合ガス圧が 4×10^{-3} torr 以上では、ほぼ直線的にガス圧の上昇とともに増大する傾向を示している。以上の三つの特性を考慮すると $6 \sim 8 \times 10^{-3}$ torr の混合ガス圧でのスパッタリングが最適スパッタ条件のように考えられる。

3.2.2 比誘電率及び $\tan \delta$ に及ぼすスパッタ電圧の影響

前述の実験結果はスパッタ電圧が 1,500 volts のときのものである。比誘電率及び $\tan \delta$ にこのスパッタ電圧がどのように影響するかを調べてみた。前述の酸化タンタルの最適条件が $6 \sim 8 \times 10^{-3}$ torr なので、この電圧依存性を調べるのに混合ガス圧を 8×10^{-3} torr として行うこととした。約 $5,000 \text{ \AA}$ の膜厚の膜を作製した。それらを Al-酸化タンタルの-Al サンドイッチ型コンデンサとして容量及び $\tan \delta$ の温度

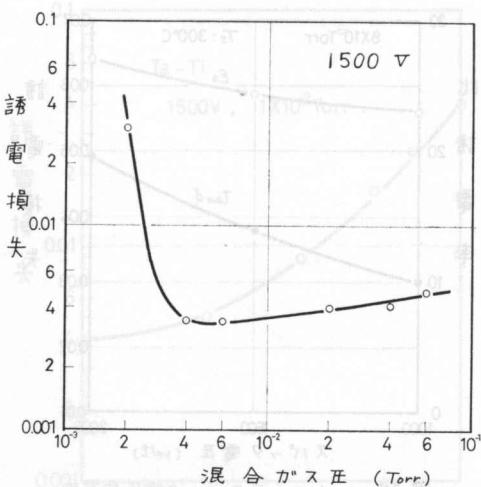
図 10 酸化タンタル薄膜の $\tan \delta$

Fig. 10. Dielectric loss for oxidized tantalum thin films versus sputtering gas pressure.

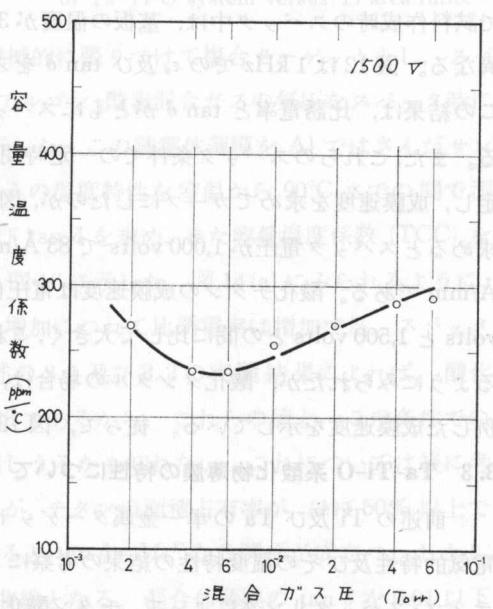


図 11 酸化タンタル薄膜コンデンサの容量温度係数

Fig. 11. Temperature coefficient of capacitor for of oxidized tantalum thin films versus sputtering gas pressure.

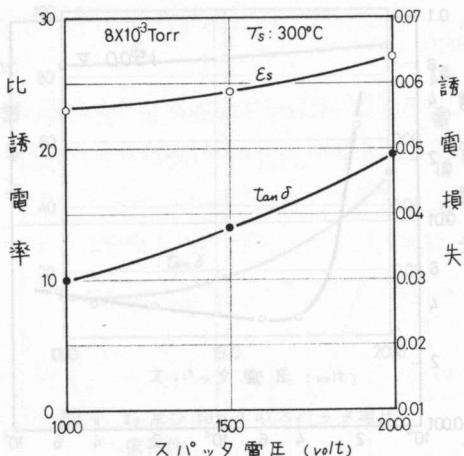
図 12 ϵ_s , $\tan \delta$ のスパッタ電圧依存性

Fig. 12. Dielectric constant and loss versus sputtering voltage.

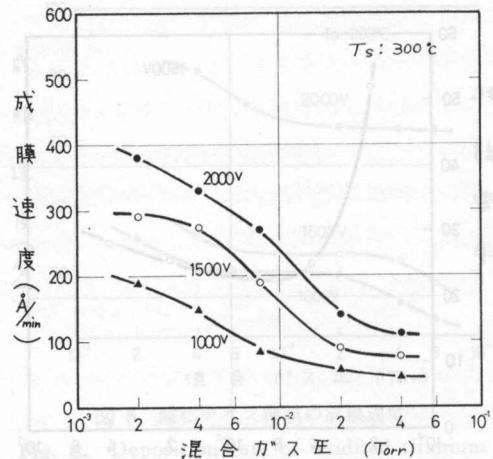


図 13 酸化タンタルの成膜速度

Fig. 13. Deposition rate of oxidized tantalum versus sputtering gas pressure and voltage.

特性をとり、カーブを作った。これより 20°C の値を求め、比誘電率 ϵ_s を算出した。この実験で試料作成時のスパッタ中は、基板の温度が 300°C に保たれているので、図 10, 11 の値と若干異なる。図 12 は 1kHz での ϵ_s 及び $\tan \delta$ をスパッタ電圧に関してプロットしたものである。この結果は、比誘電率と $\tan \delta$ がともにスパッタ電圧の増加につれて増加することを示している。また、これらのスパッタ条件での一定時間のリアクティブ・スパッタリングによる膜厚を測定し、成膜速度を求めてカーブにしたのが、図 13 である。この図で $8 \times 10^{-3} \text{ torr}$ における値を求めるとき、スパッタ電圧が $1,000 \text{ volts}$ で 83 Å/mm , $1,500 \text{ volts}$ で 187 Å/mm , $2,000 \text{ volts}$ で 275 Å/mm である。酸化チタンの成膜速度は電圧依存性が $1,500 \text{ volts}$ と $2,000 \text{ volts}$ の間では $1,000 \text{ volts}$ と $1,500 \text{ volts}$ との間に比して大きく、これが生成する酸化チタン膜の $\tan \delta$ に現われているようにみられたが、酸化タンタルの場合は、電圧依存性はほぼ一様で、電圧の 2 乗にほぼ比例した成膜速度を示している。従って、図 12 の $\tan \delta$ の直線的变化と関係あると見られる。

3.3 Ta-Ti-O 系酸化物薄膜の特性について

前述の Ti 及び Ta の単一金属ターゲットからつくられた酸化チタン及び酸化タンタルの電気的特性及びその温度特性の結果の考察にもとづき、Ti-Ta の複合ターゲットを用いリアクティブ・スパッタリングによって、チタン酸化物の比誘電率の大きい特徴と、タンタル酸化物の $\tan \delta$ の小さい利点とを相互に補って、高い比誘電率で、小さい $\tan \delta$ をもつ誘電体の作製、またターゲット面上におけるチタンとタンタルの面積比の変化によって比誘電率を $25 \sim 80$ の間でかなり自由に変えうるとともにチタン-タンタルの面積比のどれぐらいの範囲までが $\tan \delta$ が 0.01 以下であるものが得られるか等の点を知ることを目的として、この実験を行った。

3.3.1 チタン-タンタルの面積比と比誘電率、 $\tan \delta$ 及び TCC との相関について

この実験においては、 $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ のチタン板に厚さ 0.2 mm のタンタルを幅 $1.5, 3, 6 \text{ mm}$

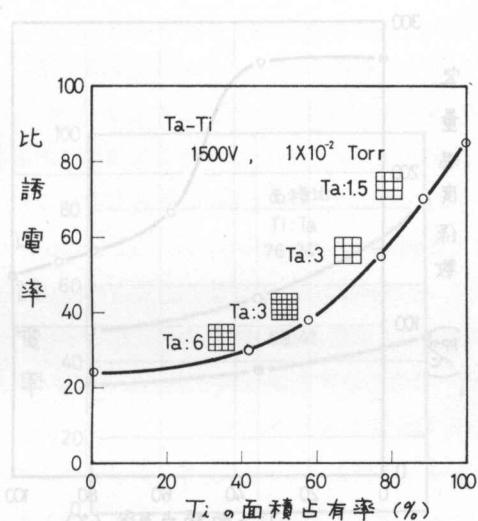
図 14 (a) Ta-Ti-O 系薄膜の ϵ_s

Fig. 14 (a) Dielectric constant for thin films of Ta-Ti-O system versus Ti area ratio at composite target surface.

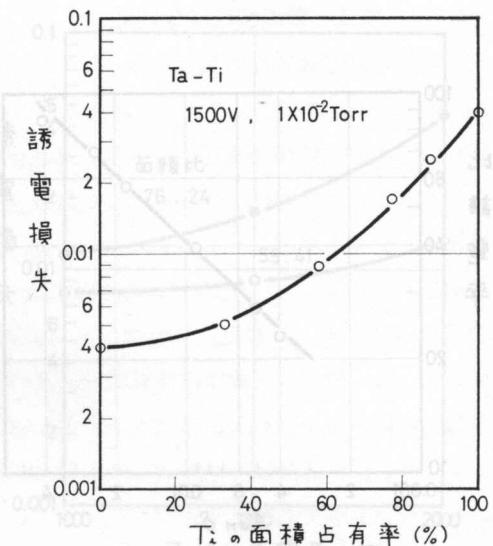
図 14 (b) Ta-Ti-O 系薄膜の $\tan \delta$

Fig. 14 (b) Dielectric loss for thin films of Ta-Ti-O system versus Ti area ratio.

のストリップとして、これらを 4 本から 8 本を機械的に張りつけて複合ターゲットとし、スパッタ電圧は 1,500 volts として、酸素 15% を含むアルゴン-酸素混合ガスの気圧をスパッタ時に 1×10^{-2} torr に保ち、リアクティブ・スパッタを行った。この誘電体薄膜を Al ではさんだサンドウイッチ構造の薄膜コンデンサの容量及び $\tan \delta$ の温度特性を室温から 90°C までの間で測定し、これらの測定値より 20°C における容量及び $\tan \delta$ を求め、また容量温度係数 (TCC) を求めた。これらの結果を図 14(a) 及び (b) 並びに図 16 に示した。図 14(a) にみられるように、複合ターゲット面におけるチタンの面積占有率の増加について比誘電率は増加する。スパッタ電圧 1,500 volts で 1×10^{-2} torr の条件では、前述の 3.1 及び 3.2 の実験結果によれば、酸化チタンの ϵ_s は約 80 で、酸化タンタルの ϵ_s は約 23 であるから、これらの値と、この条件での Deposition Rate などから、この場合の ϵ_s を算出しうるかも知れない。これについては後に考察することにする。次に図 14(b) の $\tan \delta$ であるが、チタンの面積占有率が、ほぼ 50% 以上では、Ti 面積占有率を K とし、 M を比例係数とすると $\tan \delta = M\epsilon^K$ なる関係が成立つ。しかし K が 50% 以下では酸化タンタルの値に漸近する曲線となる。混合体薄膜の $\tan \delta$ を 0.01 以下の値に制限すると ϵ_s のとりうる大きさも限定されるが 0.004 から 0.04 までの値をとりうるものとすれば ϵ_s は、酸化タンタルの 23 という値から、酸化チタンの 83 の値まではほぼ連続にとりうるだろう。このようにして得られた試料の比誘電率を $\tan \delta$ との相関でプロットすると、図 15 のように一つの直線上に乗る。このような関係は複合ターゲット方式の場合の特徴的現象なのかも知れない。一般には、 $\tan \delta$ と TCC 及び漏洩電流との間にはある相関が成立するとされている。図 16 はチタンの面積占有率との関係で TCC をプロットしたものである。この図に

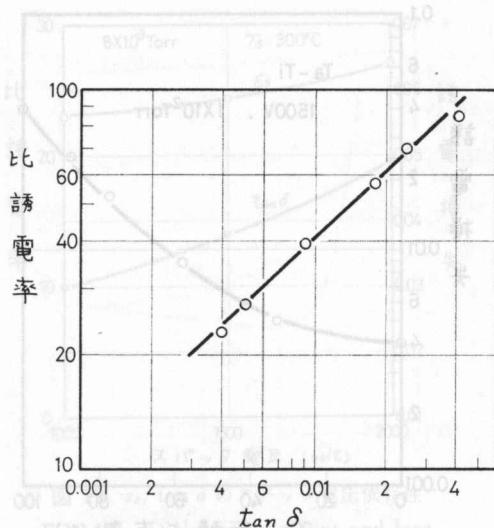
図 15 ϵ_s と $\tan \delta$ との相関

Fig. 15. Relationship between dielectric constant and loss for thin films of Ta-Ti-O system.

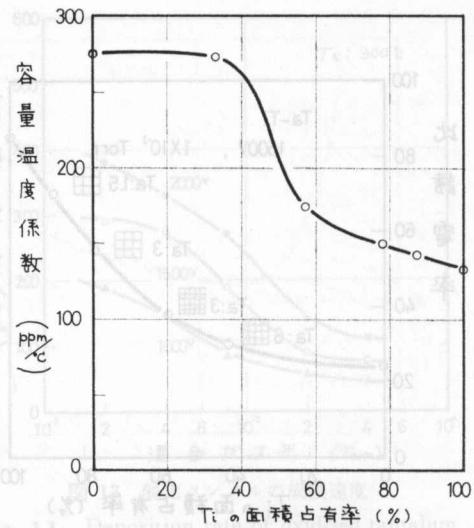


図 16 Ta-Ti-O 系の T.C.C.

Fig. 16. Temperature coefficient of capacitance for thin films of Ta-Ti-O system versus Ti area ratio.

ると、酸化タンタル薄膜に近い部分でチタンの面積占有率が 35% ぐらいのところまでは、TCC が一定値をもち、35% を越えると 60% ぐらいまで、かなり急に落ちて、その後はゆっくりと酸化チタンの値に近づくようである。従って TCC の制御は、チタンの面積占有率が 60% より大なるところのみ可能と思われる。しかしその範囲はせまい。

3.3.2 スパッタ電圧による影響

前述の 3.3.1 の実験と同様に 1×10^{-2} torr の混合ガス圧のもとで、スパッタ電圧を変えて成膜し、その比誘電率及び $\tan \delta$ の、20°C, 1 kHz における値を求めた。この場合、チタンとタンタルとのターゲット面上での面積比として、76:24 及び 59:41 の二種の複合ターゲットを用いて実験した。その結果を図 17(a) 及び (b) に示した。何れのターゲットの場合も、スパッタ電圧の上昇とともに ϵ_s も $\tan \delta$ も増大する。増加の電圧依存性は、チタンの面積占有率の大なるものによって作られた膜の方が大きい。これは、チタンのリアクティブ・スパッタリングの Deposition Rate が、前述のようにかなり大きい電圧依存性があることによるものと考えられる。この結果から、 ϵ_s , $\tan \delta$ は、チタン面積占有率によって変えられるが、スパッタ電圧によつても、ある範囲で変化しうることが知られた。

3.3.3 比誘電率及び $\tan \delta$ の周波数特性

この測定の試料はどれも 1,500 volts, 1×10^{-2} torr でスパッタされたもので、測定の際のリード線は太く短くし、全試料に同一のものを用いた。Q メータによって測定された 100 kHz の容量及び $\tan \delta$ を 100 とし、その値よりの減少、増加を % で変化率として図 18(a), (b) に示した。酸化チタンの場合が最も変化率が大きく数 % で、タンタル酸化物の混入により、かなり

一般にこのような誘電率を示す式は

$\epsilon_s = A + B/V + C/V^2$

(A, B, C は定数)

である。この式によると、誘電率は電圧の逆数に比例する。

したがって、図 17(a) の結果は、この式によく一致する。

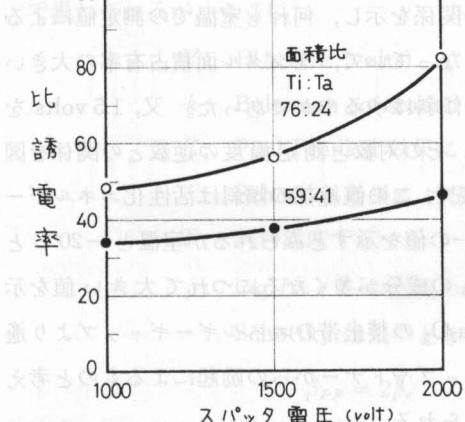


図 17(a) ϵ_s の電圧依存性

Fig. 17 (a) Dielectric constant for thin films of Ta-Ti-O system versus sputtering voltage.

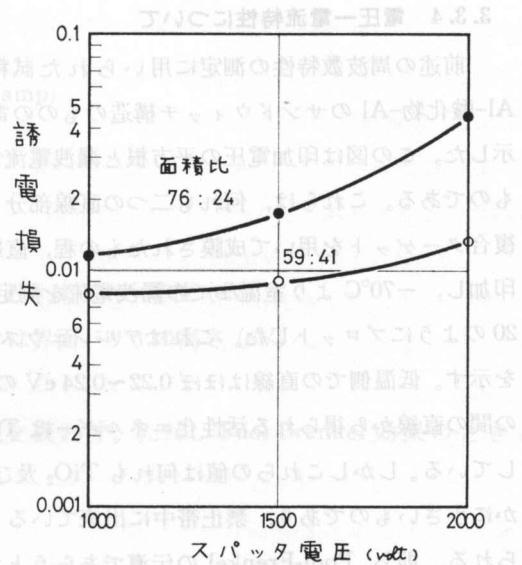


図 17(b) $\tan \delta$ の電圧依存性

Fig. 17 (b) Dielectric loss for thin films of Ta-Ti-O system versus sputtering voltage.

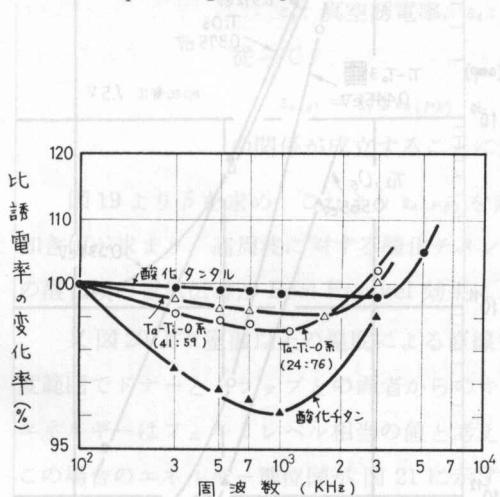


図 18(a) ϵ_s の周波数特性

Fig. 18 (a) Frequency characteristics of dielectric constant for thin films of Ta-O, Ti-O and Ta-Ti-O systems.

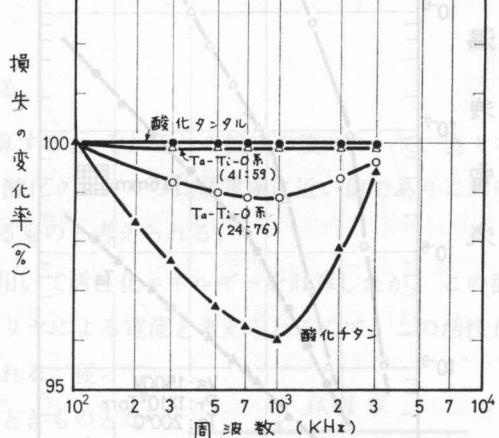


図 18(b) $\tan \delta$ の周波数特性

Fig. 18 (b) Frequency characteristics of dielectric loss for thin films of Ta-O, Ti-O and Ta-Ti-O systems.

その変化率の幅は小さくなり、周波数特性は改善される。酸化タンタル薄膜の容量及び $\tan \delta$ が、かなり周波数特性がよいことに起因しているものと考えられる。容量が 1 MHz 以上の周波数で上昇したが、これはリード線の影響によるものと思われる。

3.3.4 電圧-電流特性について

前述の周波数特性の測定に用いられた試料と同一の条件でスパッタされた薄膜を用いた Al-酸化物-Al のサンドウィッチ構造のものの電圧-電流特性を測定した。この結果を図 19 に示した。この図は印加電圧の平方根と漏洩電流との関係を示し、何れも室温での測定値によるものである。これらは、何れも二つの直線部分よりなっていて、タンタル面積占有率の大きい複合ターゲットを用いて成膜されたもの程、直線の傾斜はゆるやかであった。又、1.5 volts を印加し、 -70°C より室温までの漏洩電流を測定し、その対数と測定温度の逆数との関係を図 20 のようにプロットした。これはアルレニウス図表で、この直線部の傾斜は活性化エネルギーを示す。低温側での直線はほぼ $0.22\sim0.24\text{ eV}$ の同一の値を示すとみられるが室温と -20°C との間の直線から得られる活性化エネルギーは Ta_2O_5 の成分が多くなるにつれて大きい値を示している。しかしこれらの値は何れも TiO_2 及び Ta_2O_5 の禁止帯のエネルギーギャップより遙かに小さいものであり、禁止帯中に出来ているトラップやドナーからの励起によるものと考えられる。即ち、Pool-Frenkel の伝導であらうと考えられる。

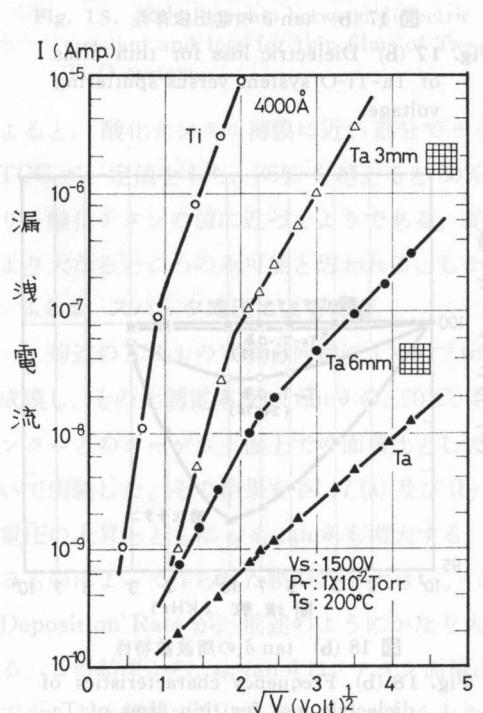


図 19 酸化タンタル、酸化チタン及び混合誘電体薄膜の電圧-電流特性

Fig. 19. V-I characteristics for thin films of $\text{Ta}-\text{O}$, $\text{Ti}-\text{O}$ and $\text{Ta}-\text{Ti}-\text{O}$ systems.

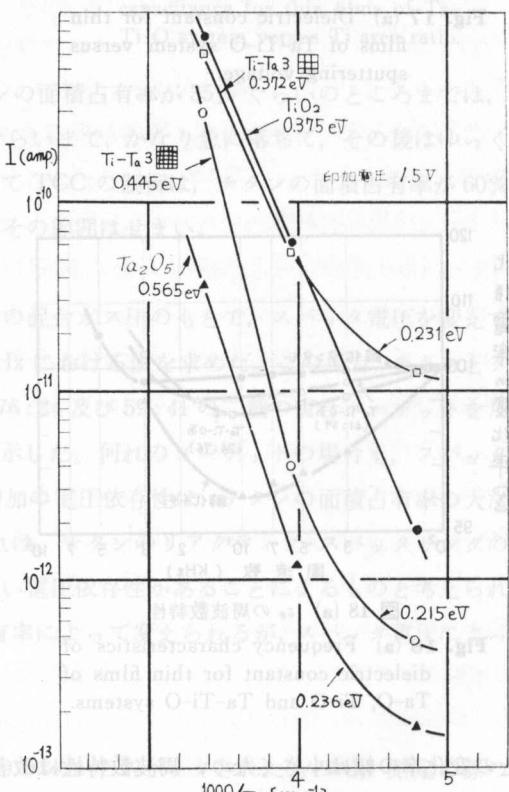


図 20 漏洩電流の温度依存性

Fig. 20. Leakage current versus reciprocal temperature.

一般にこのような漏洩電流を示す式は

$$I = I_0 \exp \left\{ - (E - \beta V^{1/2}) / kT \right\} \quad (\text{amp})$$

で表わされるが、ここに

V : 印加電圧 (volts)

k : Boltzmann constant

E : Pool Frenkel 効果によるときはドナー準位 (eV)

Schottky 効果によるときは界面バリアの高さ (eV)

T : 試料温度 (K)

β : $\log I \propto \sqrt{V}$ の直線の勾配を表わす。ただし Pool Frenkel 効果のときと

D. Gerstenberg の Schottky 効果のときでは

$$\frac{1}{\beta} = \left(\frac{\pi \epsilon_0 \epsilon_s}{e^3} \right)^{1/2}$$

全お漏れ回のときを計算すれば、比誘電率の組合せ O_xT_y の関係が成立する。

$$\epsilon_{s(PF)} = 1/4 \epsilon_s(PF)$$

の関係が成立することになる。

図 19 より β を求め、これより $\epsilon_{s(PF)}$ を計算すると、それぞれの組成の膜について、表 1 の如き値が求まり、高周波に対する酸化チタンや酸化タンタルの比誘電率に近い値でありこれらの酸化膜の電気伝導が Pool Frenkel 効果によるものと考えられる。

又図 20 より室温以上の温度による直線を用いて活性化エネルギーを計算したが、この温度範囲でドナーとトラップとの両者からのキャリヤによる電流と考えられるので、この活性化エネルギーはフェルミレベル相当の値と考えられる。従って

この場合のエネルギー準位図が図 21 に示すときものとなると考えられる。浅いトラップレベル 0.23 eV は何れの組成の膜の場合にも一定している。組成とともにフェルミレベル

表 1

ターゲット	β 観測値	$\epsilon_{s(P.F.)}$
Ti	12845×10^{-24}	1.8
Ti/Ta=73/27	10255×10^{-24}	2.8
Ti/Ta=41/59	7530×10^{-24}	5.7
Ta	5350×10^{-24}	10.3

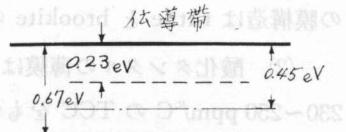


図 21 エネルギー準位図

Fig. 21. Energy diagram for thin films of Ta-Ti-O system.

がかわり、従って図 21 の如きエネルギーダイヤグラムをもつと考えられる。

3.3.5 膜構造について

以上の実験のための作製条件すべての試料についてはまだ調べられていないが、1,500 volts で 1×10^{-2} torr を中心に二、三の混合ガス圧のもとでスパッタされた膜の電子線回折像を調べた。図 22 に 1×10^{-2} torr にてスパッタされた酸化チタン、酸化タンタル及びチタン-タンタル面積比 59:41 の複合ターゲットを用いてつくられた混合誘電体薄膜の三つの電子線回折線を示した。この結果によると、酸化タンタルでは *Orthorhombic* の Ta_2O_5 の回折線が主として現われているが、酸化チタンでは rutile と brookite の TiO_2 が混在していて、更に TiO や Ti_2O_3 も混在している。また、Ta-Ti-O 系の酸化物薄膜では、酸化チタンの回折線は全く見られず、*Orthorhombic* の Ta_2O_5 の回折線のみであった。酸化チタン膜の回折線はかなり sharp に現われるが、 Ta_2O_5 膜のものは幾分 amorphous 状のものもみられる。また、Ta-Ti-O 系の膜のものはかなりハロー状であることから、Ta-O 系の混入は結晶性を悪くするようである。

4. む す び

以上、チタン及びタンタルの RF リアクティブ・スパッタリング法による単一酸化物及び混合酸化物薄膜のスパッタ条件とこれらの誘電体薄膜の電気的特性、温度特性及び膜構造についての実験結果と若干の考察を述べた。それらについてまとめると次のようなこととなる。

- (1) 酸化チタンの薄膜は 1 kHz ではほぼ 80 の比誘電率をもち、その $\tan \delta$ は 0.027 のものが得られ、この薄膜コンデンサの TCC は 130~200 ppm/ $^{\circ}C$ のものは容易に得られる。また、この膜構造は rutile と brookite の混合物が主であることが電子線回折像より知られた。
- (2) 酸化タンタルの薄膜は 1 kHz で 23~27 の比誘電率をもち、0.004 の $\tan \delta$ をもち、230~250 ppm/ $^{\circ}C$ の TCC をもつコンデンサが得られた。電子線回折の結果では、ほとんど *Orthorhombic* の Ta_2O_5 でその中に $\alpha\text{-}Ta_2O_5$ がわずかに混在しているのではないかと思われる。

- (3) Ta-Ti-O 系薄膜は、ターゲット上のチタンとタンタルの面積占有率を変えることによって、比誘電率を 30 から 70 までは容易に変えられるが、 $\tan \delta$ が約 1 衡大きくなるのはさけられない。チタンの面積占有率が 50% 以上では、 ϵ_s は占有率に直線的に比例し、 $\tan \delta$ は Ti の面積占有率の増加とともに増大する。従ってこの混合法によって大きい比誘電率を求めるとき、

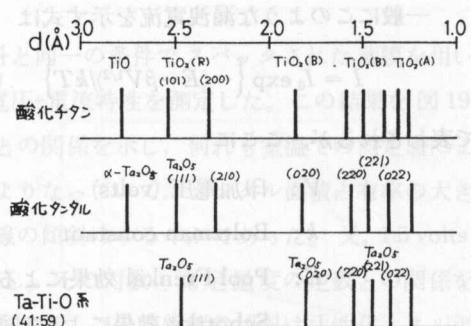


図 22 誘電体薄膜の電子線回折線

Fig. 22. Electron diffraction lines for thin films of Ta-O, Ti-O and Ta-Ti-O systems.

$\tan \delta$ の悪いものを得ることにつながることに留意しておかなければならぬ。TCC は Ti の面積占有率が 60% より大きい方では、ほぼ直線的に変るが、60% より小さいところでは TCC の制御は困難である。この膜構造は、酸化チタンは amorphous と見られ、 Ta_2O_5 の電子線回折像のみが現われる。 ϵ_s 及び $\tan \delta$ はスパッタ電圧の影響を受ける。そのスパッタ電圧の依存性はチタンの面積占有率の大きいほど大きく現われる。しかし、酸化タンタルの混在は周波数特性をかなり改善するのに役立ち、また、漏洩電流の減少にも役立つことが知られた。

Circuit Representation 文 献

- 1) 梅沢・矢島：信学会、電子部品材料研資、CPM, 70-58 (71-03) 昭 46.
 - 2) 中村・他：信学論 (C), 54-C, 5 (昭 46).
中村・他：信学論 (C), 55-C, 4 (昭 47).
 - 3) D. Gerstenberg: Solid State Technology Vol. 12, 5 (1969).
 - 4) 山崎・中村：信学会、電子部品・材料研資、CPM, 72-70 (73-02) (昭 47).
 - 5) 石田・他：電学誌, 93-A, 4 (1973).
 - 6) Handbook of Thin Film Technology, p. 19-17; p. 19-23, McGraw-Hill (1970).
- Effect of the air-film interface on an infinite rectangular waveguide filled with a magnetooptical medium is estimated by the discontinuity admittance. If only the dominant modes are the propagating mode, two cases, where the TE_{01} wave is propagating from the ferrite region and, conversely, from the empty region, are expressed by the same equivalent circuit. On the other hand, if higher order modes are the propagating mode in the ferrite region, the two cases can not be expressed by the same equivalent circuit.

し ま え が き

フューライトのマイクロ波回路における応用は、フューライトのアンソト透磁率が印加直流磁場によって変化することを利用して、共振器、オーキュレータ、アイソレータなどの各種可逆的回路を実現することにある。これらの回路を解析する場合、例えば、導波管の管軸の一方でフューライトを装荷した非可逆性回路については、通常、無限領域にわたってフューライトが考慮されているものとして取り扱い、実際の回路で問題となる不連続面の影響についての理論的検討ほとんどなされていない。

Sharp らりは、管軸方向の半無限領域にわたって、断面に一様にフューライトを装荷した導波管の不連続面の問題を取り扱い、空気側から基本波が入射した場合の等価回路表示を行っている。しかし、フューライト内の磁界は reflection symmetry ではないので、逆にフューライトから基本波が入射した場合には不連続面サセプタンスの値が異なるものになるのではないかという疑問が生じる。本論文は、この問題を含めて、半無限領域にわたって、断面に一様にフューライトを装荷した矩形導波管の回路網表示について若干の考察を行なったものである。