

Nb-Ta の陽極酸化膜の誘電特性*

佐々木克孝**

梅沢利二**

(昭和53年9月30日受理)

Dielectric Properties of Oxides Prepared by Anodizing Nb-Ta Mixed Films

by Katsutaka SASAKI and Toshiiji UMEZAWA

Nb-Ta mixed thin films prepared by DC sputtering were anodized for the purpose of extending the properties of tantalum thin film capacitor. Dielectric properties (capacitance, $\tan\delta$ and temperature coefficient of capacitance) were investigated as a function of tantalum contents in mixed films. For the determination of thickness of anodic oxide films, sputter etching of the anodized films has been carried out varying etching times. The thickness obtained by the sputter etching method was compared with the values calculated according to Gerstenberg's equation. It is reasonable to say that the agreements between both values are fairly good, taking into account the measurement errors of interferometric method. Dielectric constants of mixed anodic oxide films calculated by Wagner's theory were compared with the values obtained from measured values of oxide thickness and capacitance. The agreements are also good. Therefore, we can conclude that mixed anodic oxide films in this work are very uniform and have ideally mixed structure. Furthermore, it is seen that the value of dielectric constant can be changed from 33 to 26 by changing tantalum contents in mixed films, above the region of 50 atm. %, maintaining constant value of $\tan\delta$ below 0.01.

1. 緒 言

薄膜コンデンサの誘電体材料として、タンタルの陽極酸化膜は容易に陽極酸化ができ、しかも特性がすぐれているため多くの研究がなされ、既に薄膜集積回路における薄膜容量素子として実用化されている。更に、酸化タンタルの特性値を拡張する目的で、他の物質と酸化タンタルとの混合誘電体薄膜も研究されている^{1),2)}。本研究も同様の目的でなされたものである。

ニオブはタンタルと物理的にも化学的にも性質が類似しており、陽極酸化も可能な金属である。ニオブ酸化物の中では Nb_2O_5 が最も化学的に安定であり、バルク状態の比誘電率は 41 で、酸化タンタル ($\beta\text{-Ta}_2O_5$) の比誘電率、26 より大きく、大容量の薄膜コンデンサの誘電体材

* 昭和52年度、電気四学会北海道支部連合大会、昭和53年度電子通子学会総合全国大会にて発表

** 北見工業大学電子工学科

料に適すると考えられる。しかし、ピンホール、膜の緻密さ等の理由から、厚いニオブ陽極酸化膜 (2,000~3,000 Å 以上) を得るために化成電圧を上昇させると、電界の影響によって、部分的結晶化が進行し、誘電特性が劣下すると報告されている³⁾。ニオブ陽極酸化膜を用いては、いまだ薄膜回路素子としての実用上の基準である 1% 以下の $\tan \delta$ を有する誘電体薄膜を得るに至っていない。

ニオブ陽極酸化膜の部分的結晶化を防ぐため、ニオブにタンタルを添加し、ニオブ-タンタルの合金薄膜を陽極酸化することにより誘電特性の改善を計り、又、合金薄膜中のニオブ-タンタルの組成比を変えることで陽極酸化膜の比誘電率を制御する可能性が考えられる。

本研究では、ジメチルスルホキシド (DMSO)-リン酸の混合溶液を化成液とし、種々の化成条件のもとでニオブ-タンタル系薄膜の陽極酸化を行なった。その結果、ニオブ-タンタルの組成比を変えることで陽極酸化膜の比誘電率を変化させ得ること、膜中のタンタル含有量の増加に伴い陽極酸化膜の $\tan \delta$ が減少すること等が明らかになった。

2. 試料の作製と実験

四極プラズマ・スパッタ装置 (日電バリアン, VDS-61) を用いて、純度 99.99% のタンタル板、純度 99.8% のニオブ板及びこの両者の複合板をターゲットとし、市販の板ガラスを基板とし、 5×10^{-7} torr まで排気した後にアルゴンガスを導入し、DC スパッタリングを行なった。スパッタリング条件は、Ar ガス圧 2×10^{-3} torr, ターゲット電流 100 mA, ターゲット電圧 -1,000 V, 基板温度 200°C とした。スパッタリングによって得た金属膜の厚さは 5,000~6,000 Å である。これらの金属膜を DMSO にリン酸を 10~30 vol. % 添加した溶液中に入れ陽極とし、約 1 cm の間隔で対向させたステンレス板を陰極とし、室温中で定電流・定電圧法によって陽極酸化を行なった。化成時間は定電圧に達した後 120 分とした。化成後、陽極酸化膜は流水中で洗浄し、更に蒸留水で洗浄し、エチルアルコール中に約 1 時間浸し、脱水後すみやかに乾燥させた。

特性の測定のため、陽極酸化膜上に上部電極として 2×2 mm² のアルミニウムを真空蒸着し、サンドウィッチ型薄膜コンデンサとした。その構造は図 1 に示した。図 1 中における t_{ox1} , t_{ox2} , t_{ox} は夫々スパッタリングによって堆積した金属の上方へ形成された酸化膜の厚さ、表面下方へ形成された酸化膜の厚さ及び全体の陽極酸化膜の厚さである。 t_{ox1} の値は繰返し干渉計によって測定した。 t_{ox} (あるいは、 t_{ox2}) の値を求めるため、日本真空技術社製の RF ス

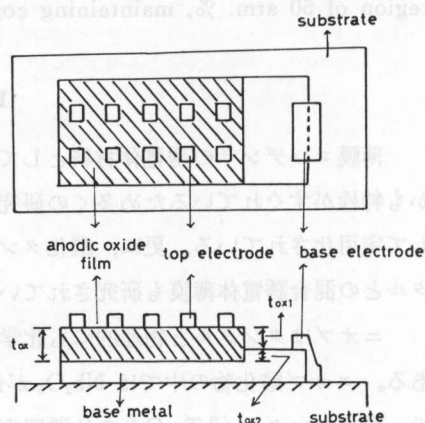


図 1 薄膜コンデンサの構造

Fig. 1. The structure of thin film capacitor.

スパッタ装置 (SBR-1104 E) を用い、 8×10^{-3} torr の Ar ガス圧のもとで、陽極酸化膜を金属光沢が観察されるまで種々の時間でスパッタ・エッチングを行なった。エッチング時間の変化に伴い陽極酸化膜の干渉色が次第に変わり、やがて金属光沢が観察される。従って、初めて金属光沢が観察された時間におけるエッチング深さと、それより 30 秒短いエッチング時間におけるエッチング深さを繰返し干渉計によって測定し両者の平均を陽極酸化膜の膜厚 (t_{ox}) とした。エッチング電力 100 watts におけるエッチング速度は、ニオブ陽極酸化膜では、 $240 \pm 20 \text{ \AA}/\text{min}$ 、タンタル陽極酸化膜では $270 \pm 30 \text{ \AA}/\text{min}$ である。

静電容量、 $\tan \delta$ の値は YHP 製のユニバーサルブリッジを用い、室温において測定した。容量温度係数 (TCC) は 30°C 及び 60°C における容量値より算出した。周波数特性は、室温において YHP 製の Q メータを用い、16 KHz~2 MHz の周波数範囲において測定した。

3. 実験結果

3.1 膜構造

スパッタリングによって作製した金属膜及び合金膜の構造を X 線回折によって調べ、その結果を図 2 に示した。図 2 から判るように、ニオブの回折線は bcc に対応する回折線が得られた。ニオブ-タンタル合金膜においても、合金膜中のタンタル含有量が 70 atm % まで増加しても得られる回折線に殆んど変化が見られず、ニオブの場合とほぼ同一である。しかし、タンタル単独の場合の回折線は他と異なり、 β -タンタル (tetragonal) に対応する回折線が得られた。タンタル薄膜の構造には、 α -タンタル (bcc) と β -タンタルの 2 種類が報告されている。 α -タンタルの構造はバルク状態のタンタルの構造と同一であり、bcc のニオブと同一の回折線を示す。従って、タンタル単独の薄膜のみが tetragonal な構造を有し、他の組成の薄膜は、いずれも bcc 構造を有するものと考えられる。

いずれの組成の膜においても、陽極酸化後の X 線回折像に、酸化物に対応する回折線は得られない。従って、形成された陽極酸化膜はすべて非晶質あるいは微結晶の状態にあるものと思われる。

3.2 静電容量、 $\tan \delta$ 及び TCC

ニオブ薄膜の陽極酸化を化成液中のリン

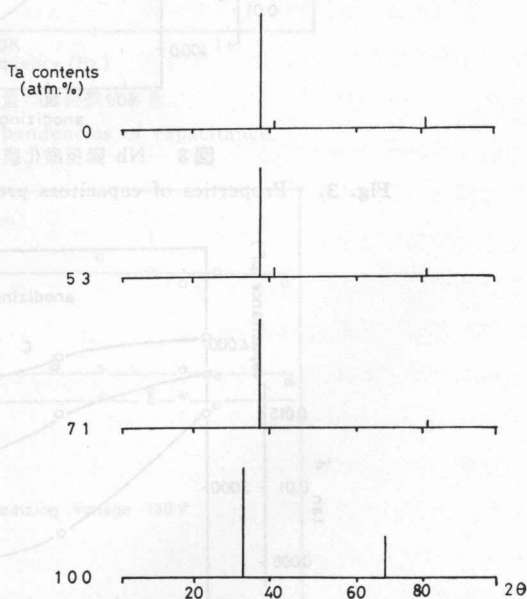


図 2 スパッタリングで作製した Na-Tb 薄膜の X 線回折像

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Nb-Ta mixed films prepared by sputtering.

酸濃度及び化成電流密度を変えて行なったが、得られた陽極酸化膜の特性に大きな差異は見られなかった。それ故、ニオブ薄膜をリン酸濃度 20 vol. %、化成電流密度 3 mA/cm² の条件の下で陽極酸化を行なった場合の化成電圧に対するコンデンサの諸特性の関係が図 3 に示されている。化成電圧の上昇に伴い、形成される酸化膜の厚さが増大するため、静電容量の減少が見られる。又、図 3 より、化成電圧 100 volts 以上では tan δ、TCC に大差がないことが知られる。ニオブ陽極酸化膜は 100 V 以上の電圧で化成すると誘電特性が劣化すると報告⁴⁾ されているが、DMSO-リン酸を化成液とした場合、少なくとも 140 V 程度の電圧までは tan δ や TCC に増加は見られない。従って、本実験で使用した化成液は、従来使用された水溶液の化成液より適切であると考えられる。

図 4 に、スパッタリングによって作製された種々の組成の膜を、リン酸濃度 20 vol. %、化成電流密度 3 mA/cm²、化成電圧 140 V の条件の下で陽極酸化した場合の諸特性を、金属膜中

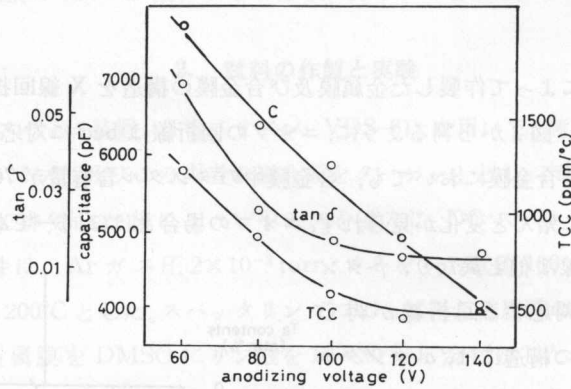


図 3 Nb 陽極酸化膜のコンデンサの特性

Fig. 3. Properties of capacitors prepared from Nb anodic oxide films.

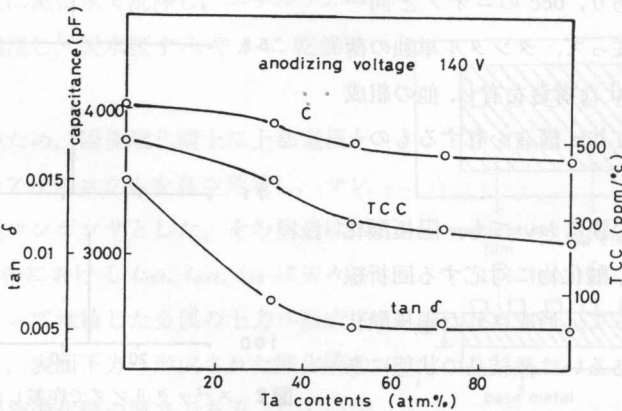


図 4 Nb-Ta 陽極酸化膜のコンデンサの特性の組成依存性

Fig. 4. Composition dependencies of properties of capacitors prepared from Nb-Ta mixed anodic oxide films.

のタンタル原子比に対して示した。膜中のタンタル原子比の増加に伴い、静電容量、 $\tan \delta$ 、TCC は共に減少する。タンタル原子比約 50% 以上の領域では静電容量、 $\tan \delta$ 、TCC のいずれの値も β -タンタル陽極酸化膜の特性値にほぼ等しい値となる。

図 5 及び図 6 に、ニオブ陽極酸化膜、ニオブ-タンタルの陽極酸化膜及びタンタル陽極酸化膜の静電容量と $\tan \delta$ の周波数依存性が夫々示されている。静電容量、 $\tan \delta$ とともに、16 KHz~1 MHz 程度の周波数範囲では周波数による特性の変化は観測されない。従って、ニオブ-タンタル系陽極酸化膜は、少なくとも周波数依存性の面では、 β -タンタルの陽極酸化膜の特性と同程度の特性を有するものと考えられる。

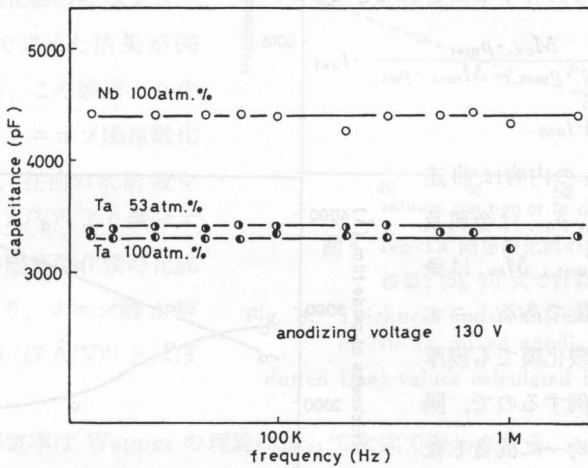


図 5 静電容量の周波数依存性

Fig. 5. Frequency dependencies of capacitance.

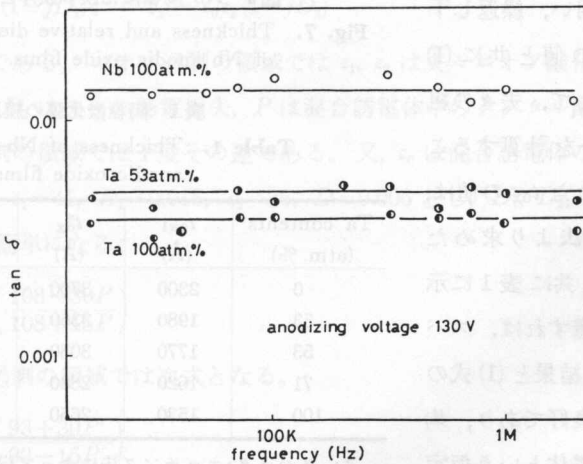


図 6 誘電損失の周波数依存性

Fig. 6. Frequency dependencies of $\tan \delta$.

4. 考 察

4.1 陽極酸化膜の膜厚

種々の化成電圧において形成されたニオブ陽極酸化膜の膜厚がスパッタ・エッチング法によるエッチング深さより決定された。その膜厚と静電容量の値を用いて比誘電率が計算された。図7にニオブ陽極酸化膜の膜厚と比誘電率の結果を示した。陽極酸化膜の膜厚は、大略、化成電圧に比例すると見做すことができる。

形成される陽極酸化膜の厚さが化成電圧に比例するならば、Gerstenberg⁵⁾に従って、陽極酸化膜の厚さは次式で計算することができる。

$$t_{ox} = \frac{M_{ox} \cdot \rho_{met.}}{M_{ox} \cdot \rho_{met.} - M_{met.} \cdot \rho_{ox.}} \cdot t_{ox1} \quad (1)$$

$$t_{ox} = t_{ox1} + t_{ox2} \quad (2)$$

ここで、 t_{ox} , t_{ox1} , t_{ox2} の内容は前述の通りである。 $\rho_{met.}$, $\rho_{ox.}$ は金属及び酸化物の密度、 $M_{met.}$, $M_{ox.}$ は金属及び酸化物の分子量である。ニオブ・タンタルの陽極酸化膜でも膜厚は化成電圧にほぼ比例するので、陽極酸化膜が理想的に均一に混合した状態にあると仮定し $\rho_{met.}$, $\rho_{ox.}$, $M_{met.}$, $M_{ox.}$ に夫々のバルク状態の値を原子比で平均した値を用い、繰返し干渉計で測定した t_{ox1} の値と共に (1) 式を適用する。こうして、夫々の組成の陽極酸化膜の t_{ox} を計算することができる。計算された t_{ox} の値は、スパッタ・エッチング法より求めた値及び t_{ox1}/t_{ox2} の値と共に表1に示した。測定誤差を考慮すれば、スパッタ・エッチング法の結果と (1) 式の結果の一致は極めて良好であり、均一に混合した混合誘電体という仮定は妥当なものと思われる。

表1より、 t_{ox1}/t_{ox2} の値はニオ

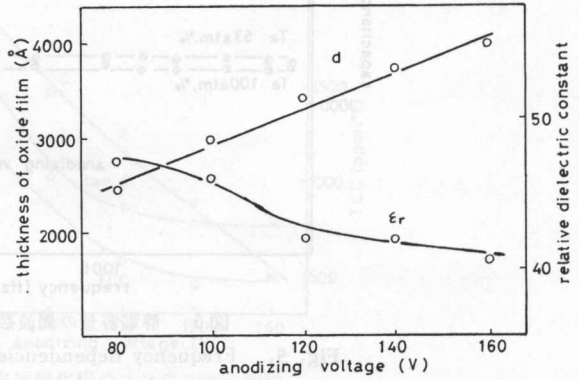


図7 Nb 陽極酸化膜の膜厚と比誘電率

Fig. 7. Thickness and relative dielectric constants of Nb anodic oxide films.

表1 陽極酸化膜の膜厚

Table 1. Thickness of Nb-Ta mixed anodic oxide films

Ta contents (atm. %)	t_{ox1} (Å)	t_{ox}^* (Å)	t_{ox}^{**} (Å)	t_{ox1}/t_{ox2}
0	2300	3700	3780	1.6
33	1980	3360	3280	1.4
53	1770	3080	2990	1.4
71	1620	2880	2790	1.3
100	1530	2650	2690	1.3

*; スパッタ・エッチング法によって得た厚さ。

**; (1) 式によって計算した。

*; Thickness obtained by sputter etching method.

**; Thickness calculated by Eq. (1).

ブ酸化膜の 1.6 からタンタル酸化膜の 1.3 の間にあることが判る。金属の陽極酸化物形成過程には、一般に、(1) 酸化物中を金属イオンが拡散し、酸化物表面で酸素と結合し成長する過程、(2) 酸化物中を酸素が拡散し、下地金属と結合し成長する過程の 2 種が考えられる。従って、ニオブタンタル系陽極酸化物の形成過程は、膜中のニオブ含有量の多い膜ほど、金属イオンの酸化物表面への拡散が、より大きな役割を果すものと考えられる。

4.2 陽極酸化膜の誘電率

化成電圧 140 V において化成した夫々の組成の陽極酸化膜の膜厚をスパッタ・エッチング法で求めた結果が図 8 に示めされている。この膜厚より化成速度を算出すると、ニオブ陽極酸化膜で 26 Å/V となり、従前の水溶液を用いた場合の値 (20 Å/V)⁴⁾ より幾分か大きい。又、タンタル陽極酸化膜の化成速度は 19 Å/V であり、クエン酸水溶液を用いた場合の値 (17 Å/V)⁴⁾ とほぼ一致する。

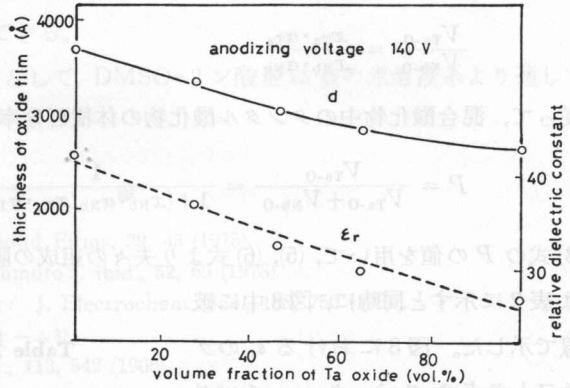


図 8 Nb-Ta 陽極酸化膜の膜厚と誘電率
破線; (5), (6) 式で計算した値

Fig. 8. Thickness and relative dielectric constants of Nb-Ta mixed anodic oxide films.
dotted line; values calculated by Eqs. (5) and (6)

混合誘電体の誘電率は Wagner の理論に従って次式で表わされる。

$$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r (1 - jD) = \epsilon_1 \left\{ \frac{2\epsilon_1 + \epsilon_2 - 2P(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{2\epsilon_1 + \epsilon_2 + P(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \right\} \quad (3)$$

$$\epsilon_1 = \epsilon_0 \epsilon_1 (1 - jD_1), \quad \epsilon_2 = \epsilon_0 \epsilon_2 (1 - jD_2) \quad (4)$$

ϵ_0 は真空の誘電率である。ニオブ過剰の領域では ϵ_1, ϵ_2 は夫々ニオブ酸化物及びタンタル酸化物の比誘電率, D_1, D_2 は夫々の誘電損失, P は混合誘電体中のタンタル酸化物の体積百分率である。タンタル過剰の領域では丁度その逆である。又, ϵ_r は混合誘電体の比誘電率である。ニオブ過剰の領域で, $\epsilon_1 = 41, D_1 = 0.015, \epsilon_2 = 26, D_2 = 0.006$ とし, $D_1^2, D_2^2, D_1 \cdot D_2 \ll 1$ とすれば, (3) 式は次式の様に簡単になる。

$$\epsilon_r = 41 \left(\frac{108 - 30P}{108 + 15P} \right) \quad (5)$$

同様に, タンタル過剰の領域では次式となる。

$$\epsilon_r = 26 \left(\frac{93 + 30P'}{93 - 15P'} \right) \quad (6)$$

但し, (5) 式における P はタンタル酸化物の体積百分率をあらわし, (6) 式における P' はニオブ酸化物の体積百分率をあらわしている。

ニオブ陽極酸化膜及びタンタル陽極酸化膜の化成速度を α_{Nb} , α_{Ta} とし, 合金膜中のニオブ及びタンタルの原子比を x_{Nb} , x_{Ta} とする。化成速度は酸化反応が進行する際の難易性と, 単位電圧, 単位面積当りに形成される酸化物の体積の一つの尺度と考えられるので, 形成した混合酸化物中のニオブ酸化物の体積, V_{Nb-O} とタンタル酸化物の体積, V_{Ta-O} の比を次の様に近似する。

$$\frac{V_{Ta-O}}{V_{Nb-O}} = \frac{x_{Ta} \cdot \alpha_{Ta}}{x_{Nb} \cdot \alpha_{Nb}} \quad (7)$$

従って, 混合酸化物中のタンタル酸化物の体積百分率は次の様に書かれる。

$$P = \frac{V_{Ta-O}}{V_{Ta-O} + V_{Nb-O}} = \frac{1}{1 + (x_{Nb} \cdot \alpha_{Nb} / x_{Ta} \cdot \alpha_{Ta})} \quad (8)$$

(8) 式の P の値を用いて, (5), (6) 式より夫々の組成の陽極酸化膜の ϵ_r が計算された。その結果は表 2 に示すと同時に, 図 8 中に破

線で示した。図 8 における ϵ_r のグラフ上の点は, スパッタ・エッチングによる膜厚と静電容量の値から求めた比誘電率である。両者の一致はかなり良好である。従って, Wagner の仮定した如く, 形成された陽極酸化膜は極めて均一に分布した混合誘電体と考えられる。この事は, 前節の結果からも支持される。

又, ニオブ陽極酸化膜及びタンタル陽極酸化膜の比誘電率の値は夫

々 41.8, 26.9 となり, バルク状態の Nb_2O_5 の比誘電率 41 及び Ta_2O_5 の 26 に良く対応する。それ故, 形成されたニオブ酸化物とタンタル酸化物は夫々 Nb_2O_5 及び Ta_2O_5 であると思われる。図 8 に示す如く, 膜中のタンタル原子比の増加に伴い, 陽極酸化膜の膜厚と比誘電率が共に減少する。従って, 図 4 において静電容量が見掛け上一定となる領域が出現する理由は, 膜厚の減少と比誘電率の減少の効果が相殺するためと思われる。更に, 合金膜中のタンタル原子比が 50% 以上の陽極酸化膜においては, $\tan \delta$ の値を 0.01 以下に保ったまま, 比誘電率を 33~26 の範囲で制御することが可能である。

表 2 陽極酸化膜の誘電率

Table 2. Dielectric constants of Nb-Ta mixed anodic oxide films

Ta contents (atom %)	Ta contents, P (vol. %)	$\epsilon_{r,obs.}$	$\epsilon_{r,calc.}$
0	0	41.8	—
33	27	36.8	36.7
53	45	32.5	33.6
71	64	29.9	29.0
100	100	26.9	—

$\epsilon_{r,obs.}$; 膜厚と静電容量の測定値より求めた値。

$\epsilon_{r,calc.}$; (5) 及び (6) 式より計算した値。

$\epsilon_{r,obs.}$; values obtained by measured thickness and capacitance.

$\epsilon_{r,calc.}$; values calculated by Eqs. (5) and (6).

5. 結 言

ニオブ—タンタル系薄膜の陽極酸化を行ない, その誘電特性を調べ以下の結論を得た。

1) ニオブ—タンタルの陽極酸化膜は極めて均一に分布した混合誘電体であり, 酸化膜の

厚さは Gerstenberg の式に従い、比誘電率は Wagner の式に従う。

2) ニオブータantalの陽極酸化膜は膜中のタンタル含有量の増加に伴い、酸化膜の厚さ及び比誘電率が減少する。そのため、膜中のタンタル原子比に対して見掛け上静電容量一定の領域が出現する。

3) 合金膜中のタンタル原子比が 50% 以上の陽極酸化膜では、0.01 以下の $\tan \delta$ を保持したまま比誘電率を 33~26 の範囲で制御できる。

4) ニオブ薄膜の陽極酸化の化成液として、DMSO-リン酸液は他の水溶液系より適している。

文 献

- 1) T. Umezawa and S. Yajima: Thin Solid Films, **29**, 43 (1975).
- 2) T. Umezawa, S. Yajima and K. Matsumoto: ibid., **52**, 69 (1978).
- 3) N. Schwartz, M. Gresh and S. Karlik: J. Electrochem. Soc., **108**, 750 (1961).
- 4) 神田, 管田編: 薄膜工学ハンドブック, オーム社.
- 5) D. Gerstenberg: J. Electrochem Soc., **113**, 542 (1966).

2. Archimedean directed ordered vector spaces

Let X be a directed ordered vector space with the property (*).

(1) X is called Archimedean whenever $\inf_{\lambda \in A} \lambda a = 0$ for all $a \in X^+$.

(2) A directed ordered linear subspace $I \subset X$ is called an ideal whenever $a \in I$ implies $P_a \subset I$.

Proposition. A directed ordered linear subspace $I \subset X$ is an ideal if and only if $a, b \in I$ and $a \leq x \leq b$ imply $x \in I$.

Proof. Let I be an ideal. If $a, b \in I$ and $a \leq x \leq b$, then $0 \leq x - a \in P_{b-a}$