

## 第1章

# Al<sub>3</sub>Hf金属間化合物の陽極酸化膜による高耐熱, 高信頼性薄膜キャパシタの検討

Al<sub>3</sub>Hf金属間化合物の陽極酸化膜による高耐熱，高信頼性薄膜キャパシタの検討

尾関 雅彦<sup>†</sup>      山根美佐雄<sup>†</sup>      佐々木克孝<sup>†</sup>      阿部 良夫<sup>†</sup>  
 柳沢 英人<sup>††</sup>      川村みどり<sup>†</sup>

A Study on the Thin Film Capacitor with High Heat-Proof Property and High Reliability by Using Anodized Film of Al<sub>3</sub>Hf Intermetallic Compound

Masahiko OZEKI<sup>†</sup>, Misao YAMANE<sup>†</sup>, Katsutaka SASAKI<sup>†</sup>, Yoshio ABE<sup>†</sup>,  
 Hideto YANAGISAWA<sup>††</sup>, and Midori KAWAMURA<sup>†</sup>

あらまし 高耐熱で高信頼性の薄膜キャパシタを実現するため，熱的に高安定な化学量論的Al<sub>3</sub>Hf金属間化合物膜の作製条件を検討すると共に，Al<sub>3</sub>Hf陽極酸化膜キャパシタを作製し，そのキャパシタ特性や周波数特性および漏れ電流特性を酸化膜厚の低減効果と耐熱性との関連において検討した。その結果，この陽極酸化膜は，化成電圧を10Vまで低減させて酸化膜の薄膜化を図っても，tan δ, TCCにほとんど変化は見られず，かつ5V印加時の漏れ電流は10<sup>-9</sup>A台と極めて低い値が得られ，十分な薄膜化が可能であった。また耐熱性の点では，酸化膜厚が比較的厚い160V化成のキャパシタでは540°Cまで，酸化膜厚が極めて薄い10V化成の場合では450°Cまで，キャパシタ特性と漏れ電流特性に熱劣化は見られず，極めて耐熱性に優れていることがわかった。更に，測定周波数を1kHzから1MHzまで変化させても，静電容量に周波数依存性はほとんど見られなかった。以上の結果から，本研究で用いたAl<sub>3</sub>Hf陽極酸化膜は，高耐熱で高信頼性薄膜キャパシタ用の誘電体材料として極めて有望と結論できる。

キーワード Al<sub>3</sub>Hf金属間化合物膜，Al<sub>3</sub>Hf陽極酸化膜，高信頼性薄膜キャパシタ，漏れ電流特性，周波数依存性

1. ま え が き

今日，各種電子機器の使用環境はますます多様化し，苛酷な環境下での使用もまれではないことから，それを構成する電子部品には動作温度範囲の更なる拡張や，より高度な信頼性が要求されている。これに伴いキャパシタ部品に対しても，高耐熱で信頼性の高い性能が求められており，特に自動車等に使用する電子制御機器の分野では，より高温環境下で長時間の連続使用に耐え得るキャパシタ材料の開発が望まれている。

これまで使用されている薄膜キャパシタ用の代表的な材料にはTa陽極酸化膜があり，Ta陽極酸化膜は比

較的高い誘電率と優れた誘電特性を有するが，200°C以上の大気中熱処理により酸化膜中の酸素原子が下地金属方向へ拡散するため，熱劣化しやすいという欠点がある[1],[2]。そこでこのような熱劣化を改善するため，Ta膜中に比較的高濃度に窒素を添加することで，熱処理時に生じる酸素原子の下地金属方向への拡散を，物理的に抑制することが試みられてきた[3]。このような立場を更に一歩進めると，化学量論的で安定なTa<sub>2</sub>N化合物や他の高安定な金属間化合物を用いれば，化合物としての化学結合の安定性を利用できるため，下地金属方向への酸素拡散はより顕著に抑制できるものと期待される。そこで我々は，化学量論的なTa<sub>2</sub>N化合物膜や，薄層化を図ったAl/Hf交互連続積層膜などの陽極酸化膜を検討し，これらの陽極酸化膜では400°C程度まで耐熱性を改善できることを報告してきた[4],[5]。

<sup>†</sup> 北見工業大学工学部機能材料工学科，北見市  
<sup>††</sup> 北見工業大学工学部電気電子工学科，北見市  
 Faculty of Engineering, Kitami Institute of Technology,  
 Kitami-shi, 090-8507 Japan

特に Al/Hf 交互連続積層膜を陽極酸化したものは、Al および Hf の各層の薄層化を図るほど、より高い化成電圧まで低損失で、かつ耐熱性に優れた薄膜キャパシタが得られることが知られた [5]。そこで前報 [6] では、Al/Hf の薄層化を極限まで進めると Al-Hf 均一合金となり、かつ Al-遷移金属の金属間化合物は一般に高温での安定性に優れていることに着目して、 $\text{Al}_3\text{Hf}$  金属間化合物の再結晶化過程を検討した。その結果、安定相である正方晶の化学量論的な  $\text{Al}_3\text{Hf}$  金属間化合物膜は、少なくとも  $500^\circ\text{C}$  程度まで安定であり、かつその抵抗率は  $22\mu\Omega\text{cm}$  と  $\text{Ta}_2\text{N}$  化合物よりかなり低抵抗であることがわかった。従って、 $\text{Al}_3\text{Hf}$  陽極酸化膜を用いれば、下部電極となる  $\text{Al}_3\text{Hf}$  層の等価直列抵抗が小さいため、低損失で耐熱性に優れた高信頼性薄膜キャパシタを実現できるものと期待される。そこで本研究では、化学量論的な  $\text{Al}_3\text{Hf}$  金属間化合物膜の作製条件を改めて検討すると共に、作製した  $\text{Al}_3\text{Hf}$  陽極酸化膜キャパシタの静電容量  $C$ 、 $\tan \delta$ 、容量温度係数  $TCC$  等のキャパシタ特性に対する化成電圧依存性、周波数依存性および熱処理温度依存性と漏れ電流特性について検討し、 $\text{Ta}_2\text{N}$  陽極酸化膜キャパシタの場合と比較したところ、極めて優れた特性が得られることがわかったので、以下に報告する。

## 2. 実験方法

$\text{Al}_3\text{Hf}$  金属間化合物膜の作製条件の検討は、RF マグネトロンスパッタ装置を用い、種々の面積比を有する Al-Hf 複合ターゲットを同時スパッタすることで行った。このとき、スパッタ時のターゲットへの投入電力を 40W、Ar ガス圧は 10mTorr に固定し、無加熱状態でコーニング #7059 ガラス基板上に種々の組成の Al-Hf 合金膜を約  $5500\text{\AA}$  たい積させた。たい積させた膜の結晶構造の評価は X 線回折 (XRD)、原子組成の評価はオージェ電子分光 (AES) 分析によって行った。成膜した  $\text{Al}_3\text{Hf}$  膜の陽極酸化は、化成液に 2wt.% ほう酸アンモニウム水溶液を用い室温で定電流-定電圧法によって行った。このときの定電流密度は  $3\text{mA}/\text{cm}^2$  とし、所定の化成電圧に達した後は定電圧状態に 1 時間保持することで、電流密度を十分に減衰させた。作製した陽極酸化膜上には、1 試料当たり 10 箇所 Al (面積:  $2 \times 2\text{mm}^2$ ) を上部電極として真空蒸着することにより、平行平板型の薄膜キャパシタとした。作製したこの試料のキャパシタ特性は、LCR メータを用い周波数 1kHz で  $C$  と  $\tan \delta$  を測定し、 $TCC$  は  $30^\circ\text{C}$  と  $60^\circ\text{C}$  に保持

したときの  $C$  値より算出した。また周波数特性の評価は、測定周波数を 1kHz~1MHz の範囲で変化させ、その  $C$  値を比較することで行った。漏れ電流の測定にはエレクトロメータを用い、それぞれの直流印加電圧に対する特性値としては、Al の上部電極に正の電圧を印加後 1 分経過値を採用した。耐熱性の評価は、各試料を大気中  $200^\circ\text{C}$ ~ $540^\circ\text{C}$  の範囲でそれぞれ 2 時間熱処理を行い、その前後のキャパシタ特性や漏れ電流特性を比較することによって行った。

## 3. 結果と検討

### 3.1 $\text{Al}_3\text{Hf}$ 金属間化合物膜の作製条件の検討

最初に、化学量論的な  $\text{Al}_3\text{Hf}$  金属間化合物膜を得るために、Al-Hf 複合ターゲットへの投入電力を 40W に固定し、その面積比を種々に変化させることで異なった原子組成のいくつかの Al-Hf 合金膜を作製し、その結晶構造を XRD により評価した。その結果を図 1 に示す。この図より、Hf の面積比を 2% 以下として作製した膜では、Al(111) 面に対応する回折ピークのみが認められ、Hf の添加に伴い Al は微結晶化するが  $\text{Al}_3\text{Hf}$  はいまだ形成されていないことがわかる。但し、Hf の面積比を 15% まで増加させると、Al(111) 面の回折ピークが消失すると共に低回折角側に新たな回折ピークが認められようになり、その面積比を 17% とした場合には  $\text{Al}_3\text{Hf}$  の (114) 面に対応する回折ピークが観測される。そこで次に、AES 分析によりこれらの膜の原子組成を評価したところ、いずれの場合も均一組成の合金膜となっているが、Hf の面積比を 15% としたとき

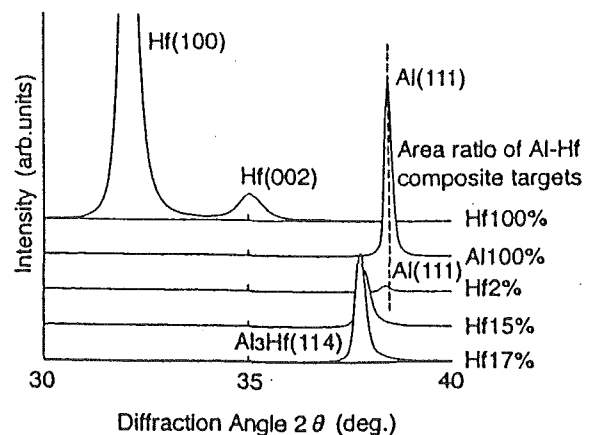


図 1 種々の面積比の Al-Hf 複合ターゲットより作製した Al-Hf 合金膜の X 線回折パターン  
Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Al-Hf alloy films prepared from Al-Hf composite targets with various area ratios.

にはAlとHfの存在比が約4:1となり、17%としたときには約3:1となることがわかった。また図2に示すように、AlのAES積分スペクトルは、Hfの面積比を15%以上にすると純Alの状態から変化し始め、17%としたときは、明らかに異なった形状となることがわかる。このことは、合金膜中のAl原子の化学状態が、Al<sub>3</sub>Hfの化合物形成に伴って変化するためと思われる。従って、この結果と前述の原子組成およびXRDの結果を総合すると、Hfの面積比を17%として作製した膜は、原子組成、化学状態および結晶構造のいずれの側面から見ても、ほぼ化学量論的なAl<sub>3</sub>Hf金属間化合物膜とみなせるものと思われるので、以下の検討ではこの条件で作製したAl<sub>3</sub>Hf膜を用いることとする。

### 3.2 キャパシタ特性の化成電圧依存性

次に、この膜を用いて作製したAl<sub>3</sub>Hf陽極酸化膜キャパシタの、熱処理前のキャパシタ特性と化成電圧の関係性を調べたので、その結果を図3に示す。また図中には、比較の一例として我々が以前に報告したTa<sub>2</sub>N陽極酸化膜キャパシタ [4] のtan δ の変化も併せて示してある。この図中のtan δ およびTCCに注目すると、化成電圧を10Vまで低減させて酸化膜厚の薄膜化を図っても、その値にほとんど変化は見られず、しかもtan δ の値は薄膜キャパシタの実用的基準値(1%)以下であることがわかる [7]。一般に、薄膜キャパシタの酸化膜厚が薄くなればなるほど、酸化膜中にはピンホールや他の種々の欠陥が生じやすくなるため、酸化膜厚の低減には限界がある。例えば、図中に示されているTa<sub>2</sub>N陽極酸化膜キャパシタの場合について言うと、1%以下のtan δ を得るための化成電圧の低減の限界は30V程度であることがわかる。これに対して本研究のAl<sub>3</sub>Hf陽極酸化膜キャパシタでは、化成電圧を10Vまで低減させ酸化膜厚を極めて薄くした場合でも、化成電圧160Vのときとほぼ同程度のtan δ やTCCを保持したまま、そのC値を約14倍まで増加させ得ることになる。このことは、Al<sub>3</sub>Hf陽極酸化膜を用いた薄膜キャパシタの重要な特徴の一つと言える。

このようにAl<sub>3</sub>Hf陽極酸化膜キャパシタでは、10Vまで化成電圧を低減させて薄膜化を図っても、tan δ やTCCに劣化は見られないことがわかった。そこで次に、このような優れた特性が確実に保証できることを確認するため、漏れ電流特性の面からはどの程度まで酸化膜厚の低減が図れるかを検討することとした。

はじめに、漏れ電流特性に及ぼす印加電圧の極性の違いによる影響を明らかにするために、Alの上部電極

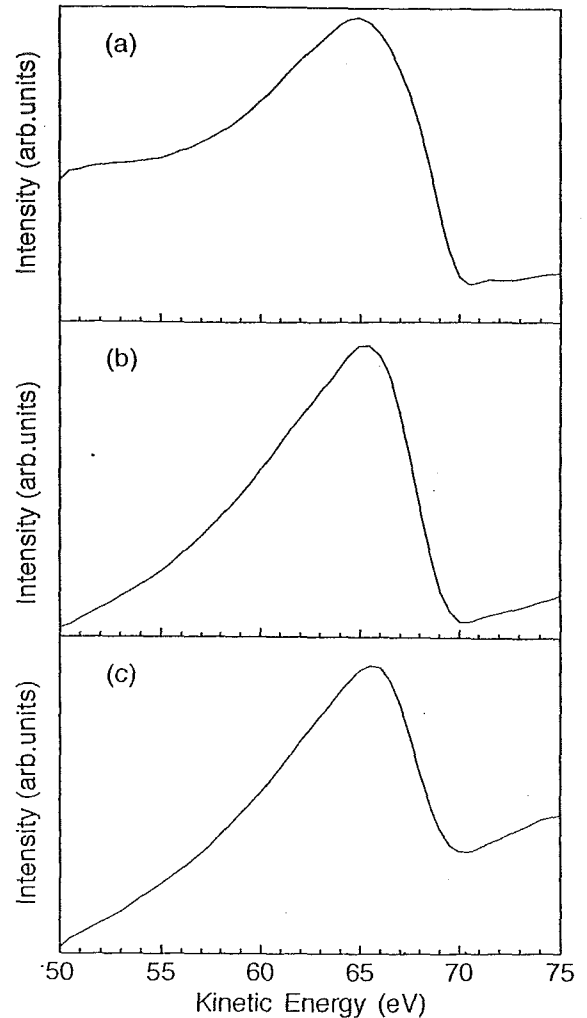


図2 種々のAl-Hf合金膜から得られたAlのAES積分スペクトル；(a)pure-Al, (b)Hfのターゲット面積比15%, (c)Hfのターゲット面積比17%

Fig. 2 AES integrated spectra of Al obtained from various Al-Hf alloy films ; (a) pure-Al, (b) Hf target area ratio 15%, (c) Hf target area ratio 17%.

に正の電圧を印加した場合と、負の電圧を印加した場合の漏れ電流特性を比較した。その例として、160V化成したAl<sub>3</sub>Hf陽極酸化膜の場合の結果を図4に示す。ここでは、比較のため同じ化成電圧160Vで作製したTa<sub>2</sub>N陽極酸化膜キャパシタのAl上部電極に正の電圧を印加したときの漏れ電流特性も併せて示されている。この図より、Ta<sub>2</sub>N陽極酸化膜と比較するとAl<sub>3</sub>Hf陽極酸化膜の漏れ電流は極めて低いことがわかる。更に、Al<sub>3</sub>Hf陽極酸化膜キャパシタの上部電極に正の電圧を印加した場合でも、負の電圧を印加した場合でもほぼ同様な漏れ電流特性が得られ、極性による顕著な違いは見られないことがわかる。その理由は、このキャパシタの下部電極がAl<sub>3</sub>Hf合金膜となっており、この合

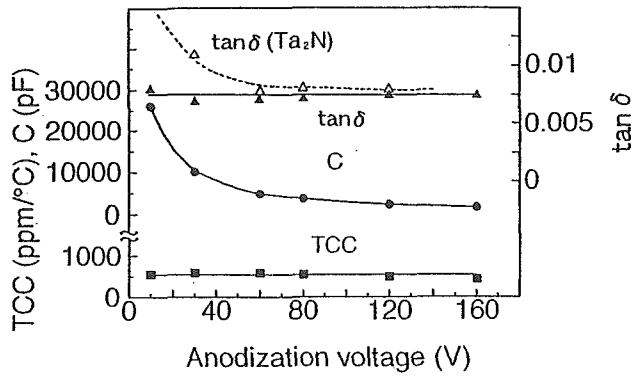


図3 Al<sub>3</sub>Hf陽極酸化膜キャパシタのキャパシタ特性とTa<sub>2</sub>N陽極酸化膜キャパシタのtan δに及ぼす化成電圧の影響

Fig. 3 Influence of anodization voltage on the capacitor property of Al<sub>3</sub>Hf anodized thin film capacitor and tan δ of Ta<sub>2</sub>N anodized thin film capacitor.

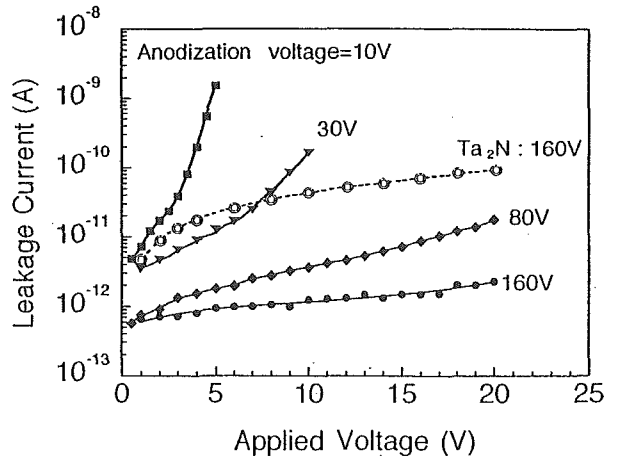


図5 Al<sub>3</sub>Hf陽極酸化膜キャパシタの漏れ電流特性に及ぼす化成電圧の影響と160V化成したTa<sub>2</sub>N陽極酸化膜キャパシタの漏れ電流特性

Fig. 5 Influence of anodization voltage on the leakage current property of Al<sub>3</sub>Hf anodized thin film capacitor and the leakage current property of Ta<sub>2</sub>N anodized thin film capacitor prepared at 160V.

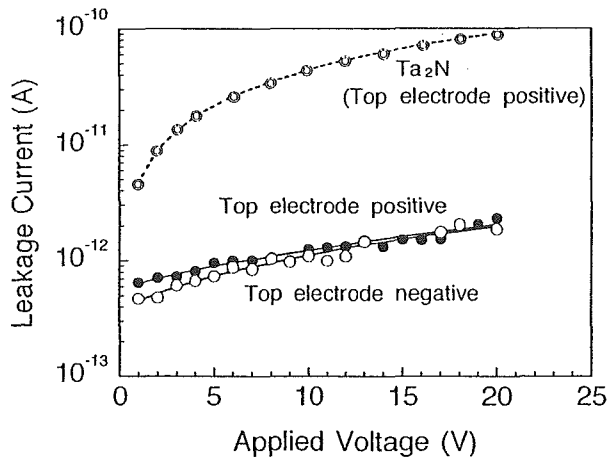


図4 160V化成したAl<sub>3</sub>Hf陽極酸化膜キャパシタの漏れ電流特性に及ぼす印加電圧の極性の影響と160V化成したTa<sub>2</sub>N陽極酸化膜キャパシタの漏れ電流特性

Fig. 4 Influence of applied voltage polarity on the leakage current property of Al<sub>3</sub>Hf anodized thin film capacitor prepared at 160V and the leakage current property of Ta<sub>2</sub>N anodized thin film capacitor prepared at 160V.

金は組成的にAlに近いため、その仕事関数も上部電極として用いているAlとほぼ同様であるためと考えられる。従って以降では、Alの上部電極に正の電圧を印加した場合についてのみ検討を行った。

図5は、熱処理前のAl<sub>3</sub>Hf陽極酸化膜の漏れ電流特性に及ぼす化成電圧の影響を示している。この図より、化成電圧を160Vから10Vまで低減させて酸化膜厚の薄膜化を図ると、膜厚の減少に伴って実効的な電界強度が増大するため、漏れ電流も増加するのがわか

る。しかしその値は、80V化成したものでは印加電圧20Vに対して10<sup>-11</sup>A台にとどまっております、図中に併せて示されている160V化成したTa<sub>2</sub>N陽極酸化膜の値と比較すると、化成電圧を半分まで低減させているにもかかわらずなお1けた程度低い。また、酸化膜厚が薄い30V化成の場合では、印加電圧10Vに対して10<sup>-10</sup>A台、更に極めて薄い10V化成の場合では、印加電圧5Vに対して10<sup>-9</sup>A台と非常に小さな値である。このように極めて小さな漏れ電流が得られることも、Al<sub>3</sub>Hf陽極酸化膜の重要な特徴の一つであり、この薄膜キャパシタでは漏れ電流特性の面から見ても十分な薄膜化が可能なのが見られる。但し、これまで示したC, tan δ, TCC等のキャパシタ特性は、測定周波数1kHzに対して得られたものであり、周波数特性の面からも高信頼性薄膜キャパシタが実現可能か否かを明らかにすることは重要な指標であるので、次に周波数依存性を検討することとした。

そこで、いくつかの化成電圧で作製したAl<sub>3</sub>Hf陽極酸化膜キャパシタのC値の周波数依存性を明らかにするため、測定周波数を1kHzから1MHzまで変化させて測定を行った。その結果を図6に示す。この図より、10V化成した陽極酸化膜では、500kHz以上の高周波数側で若干のC値の減少が認められるものの、その程度は極めてわずかであるので、1kHzのときの特性値と大差がないとみなすことができる。すなわち、いず

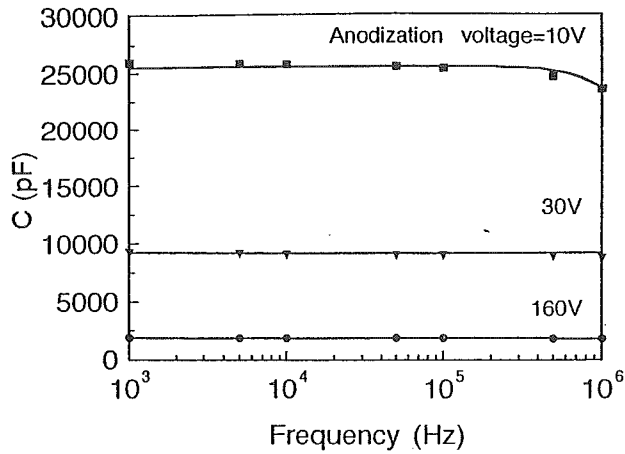


図6 種々の化成電圧で作製した Al<sub>3</sub>Hf 陽極酸化膜キャパシタの容量の周波数依存性  
Fig.6 Frequency dependence of the capacitance of Al<sub>3</sub>Hf anodized thin film capacitors prepared at various anodization voltages.

れの化成電圧で作製した Al<sub>3</sub>Hf 陽極酸化膜の場合でも、C 値に周波数依存性はほとんどないと言える。

### 3.3 耐熱性の評価

これまでの検討結果より、Al<sub>3</sub>Hf 陽極酸化膜を用いて作製した薄膜キャパシタは、tan δ, TCC のみならず、漏れ電流特性および周波数特性のいずれの面からも、優れたキャパシタ特性を保持したまま十分な薄膜化が可能であることがわかった。そこで次に、この Al<sub>3</sub>Hf 陽極酸化膜が、高耐熱で信頼性に優れた薄膜キャパシタとなり得るか否かを確認するため、耐熱性の評価を行うこととした。図7には、160V 化成した Al<sub>3</sub>Hf 陽極酸化膜キャパシタについて、そのキャパシタ特性および漏れ電流特性に及ぼす熱処理温度の影響が示されている。図7(a)には、比較のため同じく 160V で化成した Ta<sub>2</sub>N 陽極酸化膜キャパシタの tan δ に及ぼす熱処理温度の影響も併せて示した。図7(a)に見られるように、Ta<sub>2</sub>N 陽極酸化膜キャパシタの tan δ は、450°C 以上の熱処理温度では増加傾向に転じ、500°C 熱処理後には急増するのに対して、Al<sub>3</sub>Hf 陽極酸化膜キャパシタでは、C, tan δ および TCC は、540°C の熱処理温度まで単調な減少傾向を示すのみであり、損失特性は熱処理温度の増加に伴って劣化せず、むしろ改善されることがわかる。また、図7(b)に示した漏れ電流特性においても、540°C まで熱処理温度を増加させてもその値は低減することを示しており、前述の図7(a)の tan δ, TCC の減少の結果とよく対応する。従って、図が煩雑となることを避けるためここでは直接図示して比較することはしないが、これらの結果を

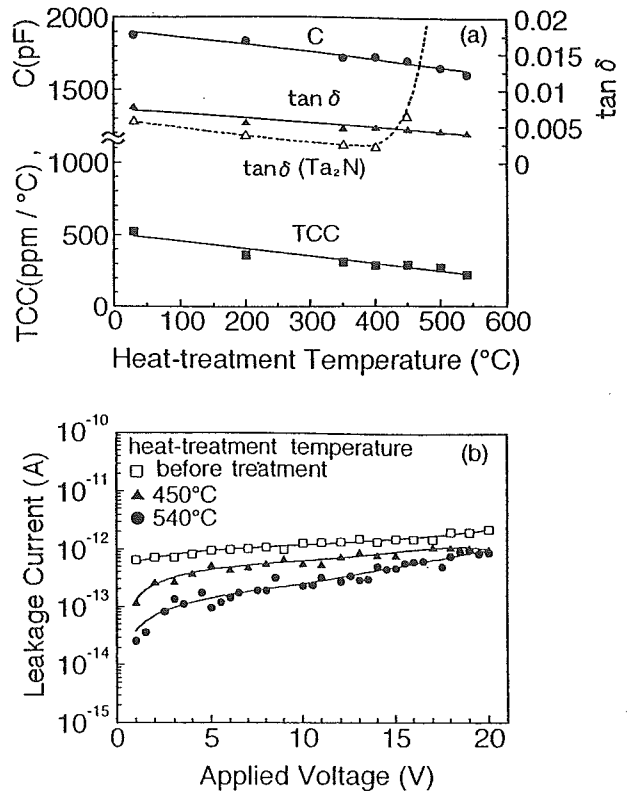


図7 160V 化成した Al<sub>3</sub>Hf 陽極酸化膜キャパシタのキャパシタ特性および漏れ電流特性に及ぼす熱処理温度の影響；(a) キャパシタ特性，(b) 漏れ電流特性  
Fig.7 Influence of heat-treatment temperature on the capacitor properties and the leakage current of Al<sub>3</sub>Hf anodized thin film capacitor prepared at 160V；(a) capacitor properties, (b) leakage current property.

Ta<sub>2</sub>N 化合物膜 [4] や Al/Hf 交互連続積層膜 [5] を陽極酸化した場合と比較すると、本研究の Al<sub>3</sub>Hf 陽極酸化膜は著しく耐熱的と言える。

一般に、陽極酸化膜キャパシタの損失特性が熱劣化する要因は、熱処理温度の増加に伴って酸化膜中の酸素原子が下地金属方向へ拡散する速度と、表面から酸化膜を通して酸素が運ばれる輸率のどちらが律速段階にあるのかに依存する。もし前者が後者より速ければ、酸化膜/下地金属界面における酸素拡散に伴って界面分布の急しゅん性が失われ、非化学量論的な界面層の厚さが増加することになる。すなわちこのことは、結果的に等価直列抵抗が増大することを意味するので、損失特性が劣化するものと考えられている [8]。従って、Al<sub>3</sub>Hf 陽極酸化膜キャパシタが、極めて耐熱的な特徴を示す理由としては、下部電極に相当する層が化学量論的で熱的に高安定な Al<sub>3</sub>Hf 金属間化合物膜となっていることと、アモルファス状態にある Al<sub>3</sub>Hf 陽極酸化

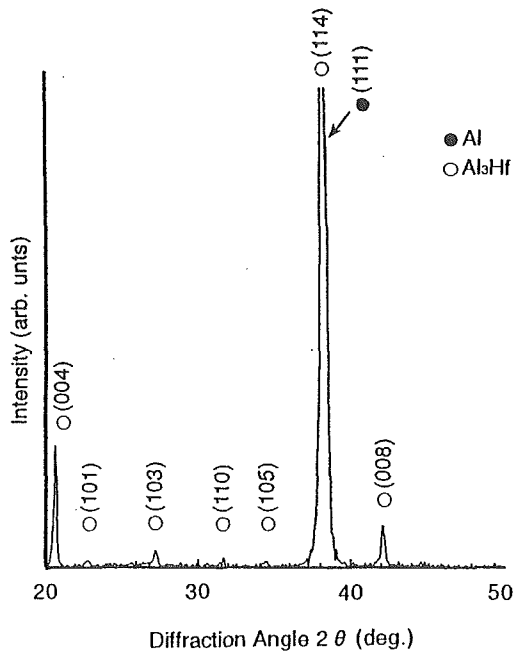


図8 160V化成した $\text{Al}_3\text{Hf}$ 陽極酸化膜キャパシタの $540^\circ\text{C}$ 熱処理後のX線回折パターン  
Fig. 8 X-ray diffraction pattern of  $\text{Al}_3\text{Hf}$  anodized thin film capacitors prepared at 160V after heat-treatment at  $540^\circ\text{C}$ .

膜自体も熱的に高安定であるため、熱処理温度を増加させてもその酸化膜状態を崩しての下地金属中への酸素拡散は、容易に生じないためと推察される。

そこでこのことを確認する意味で、160V化成した $\text{Al}_3\text{Hf}$ 陽極酸化膜キャパシタについて、 $540^\circ\text{C}$ 熱処理後のXRDパターンを検討することとした。その結果は図8に示すとおりである。この図からわかるように、Al上部電極に対応するAl(111)の回折ピークと、下部電極の $\text{Al}_3\text{Hf}$ 層が前報[6]と同様に安定相の正方晶 $\text{Al}_3\text{Hf}$ 金属間化合物として再結晶化したことに伴う回折ピークが観察されるのみであり、アモルファス状態にある $\text{Al}_3\text{Hf}$ 陽極酸化膜の部分的結晶化や、下部電極の酸化に伴うと思われるAl酸化物やHf酸化物に対応する回折ピークは見られない。従って、 $\text{Al}_3\text{Hf}$ 陽極酸化膜自体が熱的に高安定なことが、少なくともその原因の一つであることが確認できる。

次に、前報[8]の80V化成した $\text{Ta}_2\text{N}$ 陽極酸化膜キャパシタでは、 $450^\circ\text{C}$ 熱処理後に酸化膜中の酸素の下地金属方向への拡散が認められ、このことが熱劣化の原因と推察されたので、本系でもこのような現象が生じないかどうかを確かめることとした。そこで前報の80V化成した $\text{Ta}_2\text{N}$ キャパシタの場合よりも、酸化膜厚がかなり薄いと思われる30V化成した $\text{Al}_3\text{Hf}$ 陽極

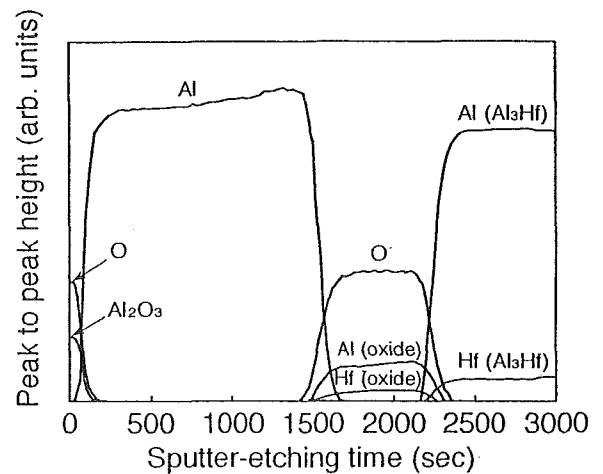


図9 30V化成した $\text{Al}_3\text{Hf}$ 陽極酸化膜キャパシタの $450^\circ\text{C}$ 熱処理後のAESデプスプロファイル  
Fig. 9 AES depth profiles of  $\text{Al}_3\text{Hf}$  thin film capacitor, which is anodized at 30V, after the heat treatment at  $450^\circ\text{C}$ .

化膜について、同一の温度 $450^\circ\text{C}$ で熱処理を施して熱処理後に生じる深さ方向の元素分布の変化の様子をAES分析によって検討した。その結果は図9に示すとおりであり、熱処理前の元素分布と比較してほとんど変化は認められず、各界面はよく分離されたままの状態にあるので、前述したような懸念は生じていないことが確認できる。従って、 $\text{Al}_3\text{Hf}$ 陽極酸化膜自体が高安定であることと、下地電極となっている $\text{Al}_3\text{Hf}$ 金属間化合物が耐熱酸化性に優れていることが、著しく耐熱性を改善できた理由と考えられる。しかも前報[8]の $\text{Ta}_2\text{N}$ キャパシタの場合には、特性が熱劣化の原因には上部電極/陽極酸化膜界面の崩壊も寄与しているものと推察したが、図9に示されている結果からはそのような崩壊は見受けられない。この理由としては、Al電極/ $\text{Al}_3\text{Hf}$ 陽極酸化膜の界面に着目すると、 $\text{Al}_3\text{Hf}$ 陽極酸化膜自体は既に最もAlリッチな金属間化合物の酸化物の状態になっているため、この界面で酸化物が上部のAlによって容易に還元されないため、界面の崩壊は生じがたいものと推察される。

これまで述べてきたように、 $\text{Al}_3\text{Hf}$ 陽極酸化膜キャパシタは非常に高耐熱であることがわかったが、図7は160V化成の比較的厚い酸化膜についての結果であり、酸化膜厚を低減させて高容量化を図った場合にも、高耐熱で高信頼性の特徴が保持できるか否かを明らかにするためには、より低い化成電圧で作製した場合についても検討を行う必要があると思われる。なぜならば、熱劣化の原因が前述したように熱処理時に生じる

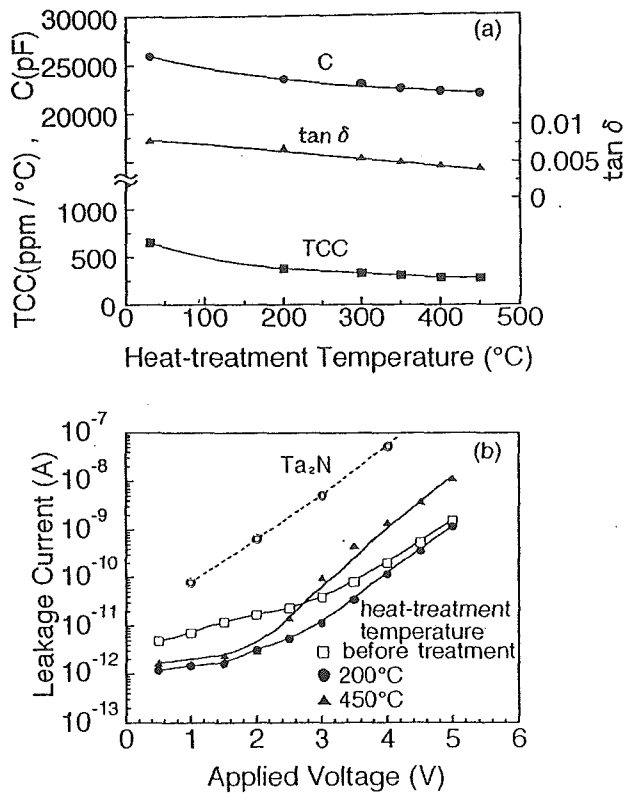


図10 10V化成したAl<sub>3</sub>Hf陽極酸化膜キャパシタのキャパシタ特性と漏れ電流特性に及ぼす熱処理温度の影響および80V化成したTa<sub>2</sub>N陽極酸化膜キャパシタの350°C熱処理後の漏れ電流特性；(a)キャパシタ特性，(b)漏れ電流特性

Fig. 10 Influence of heat-treatment temperature on the capacitor properties and the leakage current property of Al<sub>3</sub>Hf anodized thin film capacitors, which are prepared at 10V, and the leakage current property of Ta<sub>2</sub>N thin film capacitors, which are anodized at 80V, after the heat treatment at 350°C ; (a) capacitor properties, (b) leakage current property.

陽極酸化膜中の酸素原子の下地金属方向への拡散によるものであるとすれば、酸化膜が薄いほど、酸化膜表面から下地金属界面までの酸素原子の拡散到達距離が短くなるので、より低温の熱処理で熱劣化が生じる可能性が考えられるからである。

そこで次に、酸化膜厚を低減させた場合、Al<sub>3</sub>Hf陽極酸化膜キャパシタの耐熱的特徴がどこまで保持できるかを検討することとした。図10に、化成電圧10Vで作製したAl<sub>3</sub>Hf陽極酸化膜キャパシタのキャパシタ特性と漏れ電流特性に及ぼす熱処理温度の影響を示す。但し、Ta<sub>2</sub>N陽極酸化膜キャパシタの場合は、化成電圧を10Vまで低減させると、図3にも示されているようにもはやキャパシタとしての機能は期待できないので、Ta<sub>2</sub>Nの場合とのキャパシタ特性自体の直接的な

比較は行わないこととする。図10(a)より、化成電圧10Vで作製したキャパシタでは、450°C熱処理後までC, tan δ, TCCはいずれも単調な減少傾向を示すことがわかる。しかしながら、500°C熱処理後には試料は短絡状態となり、測定は不能となった。またここには図示していないが、化成電圧80Vおよび30Vの場合には、500°CまではC, tan δおよびTCCはいずれも単調に減少するが、540°C熱処理後に測定不能となった。このように酸化膜厚の低減に伴い熱劣化開始温度が若干低下する理由は、上記の推察に起因すると思われるが、酸化膜厚が極めて薄くなっているにもかかわらず、基本的には依然として高耐熱な特徴を保持していると言え、この点は、TaやTa<sub>2</sub>Nの陽極酸化膜キャパシタの場合と本質的に異なる特徴である[8]。

また図10(b)には、化成電圧10Vで作製したキャパシタの漏れ電流特性に及ぼす熱処理温度の影響が示されている。但しここでは、酸化膜厚が比較的厚いので直接的な比較の対象とはならないが、比較の目安の一例として、80V化成したTa<sub>2</sub>N陽極酸化膜キャパシタの350°C熱処理後の漏れ電流特性も併せて示してある。この図から、10V化成したAl<sub>3</sub>Hf陽極酸化膜キャパシタの場合は、160V化成の場合の漏れ電流特性とは若干傾向が異なり、熱処理温度を増加させても印加電圧が低い低電界側では、160V化成の場合と同様に熱処理以前より小さな漏れ電流特性を示すが、2~3V以上の高電界側では、漏れ電流にやや急激に増加する傾向が見られる。その理由は、低電界側と高電界側では、電気伝導機構が異なるためと推察されるが、その詳細は現時点では不明である。これと定性的にほぼ同様な傾向は、化成電圧を80Vおよび30Vとした場合でも確認された。しかしながら、高電界側で漏れ電流がやや急増する傾向が見られるものの、いずれの化成電圧においても熱処理以前の値を大きく超えているわけではないので、化成電圧10Vでは450°Cまで、化成電圧30Vでは500°Cまで本質的な劣化は生じないと言える。また、比較の目安として示してある80V化成したTa<sub>2</sub>N陽極酸化膜キャパシタの350°C熱処理後の値と比較すると、このキャパシタの漏れ電流値は、熱処理前においても、450°C熱処理後においても、かなり小さいことがわかる。

以上の結果より、本研究で作製したAl<sub>3</sub>Hf薄膜キャパシタは、酸化膜厚を極めて薄くして高容量化を図っても、tan δ, TCCおよび漏れ電流特性を損なうことなく高耐熱な特徴をそのまま保持することができ、か



つ周波数特性も優れているので、高信頼性薄膜キャパシタを実現する上で、極めて有望と結論できる。

#### 4. む す び

高耐熱で高信頼性の薄膜キャパシタを実現するため、化学量論的で熱的に高安定な  $\text{Al}_3\text{Hf}$  金属間化合物に着目し、その作製条件を検討すると共に、 $\text{Al}_3\text{Hf}$  陽極酸化膜キャパシタの  $C$ ,  $\tan \delta$ ,  $TCC$  等のキャパシタ特性や周波数特性および漏れ電流特性を酸化膜厚の低減効果と耐熱性との関連において検討した結果、以下の結論を得た。

(1) 化学量論的な  $\text{Al}_3\text{Hf}$  金属間化合物膜は、RF マグネトロンスパッタ装置を用い、高周波電力 40W, Ar ガス圧 10mTorr とし、基板無加熱状態で、Hf 面積比 17% の Al-Hf 複合ターゲットを同時スパッタすることにより作製することができる。

(2)  $\text{Al}_3\text{Hf}$  陽極酸化膜の漏れ電流特性には、印加電圧の極性による違いはほとんどない。また、測定周波数 1kHz~1MHz の範囲では、 $C$  値に周波数依存性はほとんど見られない。

(3) この陽極酸化膜は、化成電圧を 10V まで低減させて酸化膜の薄膜化を図っても、 $\tan \delta$  および  $TCC$  にほとんど変化は見られず、かつ 5V 印加時の漏れ電流は  $10^{-9}$  A 台と極めて低い値を保持しているため、十分な薄膜化が可能である。

(4) 耐熱性の点では、酸化膜厚が比較的厚い 160V 化成のキャパシタでは  $540^\circ\text{C}$  まで、酸化膜厚が極めて薄い 10V 化成の場合では  $450^\circ\text{C}$  まで、キャパシタ特性と漏れ電流特性に熱劣化は見られず極めて耐熱性に優れている。

(5) このように高耐熱で高信頼性の薄膜キャパシタが実現できた理由は、用いた  $\text{Al}_3\text{Hf}$  膜が高安定な金属間化合物であることと、その陽極酸化膜自体も熱的に非常に安定なアモルファス酸化物であるためと推察される。以上の結果から、本研究で用いた  $\text{Al}_3\text{Hf}$  陽極酸化膜は薄膜キャパシタ用の誘電体材料として極めて有望と言える。

#### 文 献

- [1] J. M. Schoen, R. C. Pitetti, and D. Jaffe, "The correlation between temperature coefficient of capacitance and dielectric loss in Tantalum and Tantalum-Aluminum anodic oxides," J. Electrochem. Soc., vol.119, no.9, pp.1215-1217, Sept. 1972.
- [2] M. H. Rottersman, M. J. Bill, and D. Gerstenberg, "Tantalum film capacitors with improved ac proper-

ties," IEEE Trans. Components, Hybrids and Manuf. Technol., vol.CHMT-1, no.2, pp.137-142, June 1978.

- [3] 佐々木克孝, 平田憲太郎, 野矢 厚, 梅沢利二, "窒素添加した Ta の陽極酸化膜キャパシタの熱安定性," 信学論 (C-II), vol.J73-C-II, no.10, pp.643-645, Oct. 1990.
- [4] 佐々木克孝, 山根美佐雄, 阿部良夫, 野矢 厚, "低化成電圧で作製した  $\text{Ta}_2\text{N}$  陽極酸化膜キャパシタの耐熱特性," 信学論 (C-II), vol.J78-C-II, no.3, pp.113-118, March 1995.
- [5] 土橋 剛, 梅沢利二, 佐々木克孝, 野矢 厚, "周期的 Al/Hf 積層膜を陽極酸化した薄膜キャパシタの損失特性," 信学論 (C-II), vol.J79-C-II, no.5, pp.197-199, May 1996.
- [6] 新海聡子, 柳沢英人, 川村みどり, 阿部良夫, 佐々木克孝, " $\text{Al}_3\text{Hf}$  金属間化合物膜の結晶化過程と電気的特性," 信学論 (C-II), vol.J80-C-II, no.9, pp.309-311, Sept. 1997.
- [7] P. J. Harrop and D. C. Campbell, "Selection of thin film capacitor dielectrics," Thin Solid Films, vol.2, no.4, pp.273-292, Nov. 1968.
- [8] 山根美佐雄, 佐々木克孝, 阿部良夫, 川村みどり, 野矢 厚, " $\text{Ta}_2\text{N}$  陽極酸化膜キャパシタの耐熱要因と薄膜化の検討," 信学論 (C-II), vol.J79-C-II, no.7, pp.358-365, July 1996.

(平成 9 年 11 月 4 日受付, 10 年 1 月 26 日再受付)



尾関 雅彦 (学生員)

平 9 北見工大・工・機能材料卒。現在、同大学院博士前期課程在学中。薄膜電子材料に関する研究に従事。応用物理学会会員。



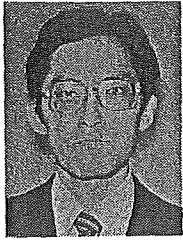
山根美佐雄 (正員)

昭 57 北海道電波専門学校卒。同年北見工大・文部技官、現在に至る。薄膜電子材料の作製技術および薄膜電子材料・物性の評価に関する研究に従事。



佐々木克孝 (正員)

昭 42 北大・理・高分子卒。北大応用電気研究所・研究生を経て昭 50 北見工大・工・電子工学科講師。昭 54 同助教授。平 2 同教授。学部改組により平 6 同大・工・機能材料工学科教授。平 9 より同大学生部長を併任し、現在に至る。工博。薄膜電子材料・電子物性・LSI 薄膜技術および陽極酸化膜の電子材料への応用等に関する研究に従事。応用物理学会、日本化学会各会員。



阿部 良夫 (正員)

昭55北大・工・応物卒。昭60同大大学院博士課程了。同年(株)日立入社。ELディスプレイ、半導体メモリの研究に従事。平6北見工大・工・機能材料工学科助教授。工博。薄膜電子材料の物性に関する研究に従事。応用物理学会、物理学会各会員。



柳沢 英人 (正員)

昭50日本電子工学院・電子工・研究科卒。同年北見工大・工・文部技官。現在、同大電気電子工学科助手。薄膜電子材料に関する研究に従事。応用物理学会会員。



川村みどり

平1北大・工・応化卒。平6同大大学院博士課程了。工博。同年北見工大・機能材料工学科助手。薄膜電子材料の物性に関する研究に従事。応用物理学会会員。