

第2章
低化成電圧で作製した Al_3Hf 陽極酸化膜キャパシタ
の熱劣化機構

低化成電圧で作製した Al_3Hf 陽極酸化膜キャパシタの熱劣化機構

尾関 雅彦[†] (正員) 山根美佐雄^{††} (正員)
 佐々木克孝^{††} (正員) 阿部 良夫^{††} (正員)
 柳沢 英人^{†††} (正員) 川村みどり^{††}

Thermal Degradation Mechanism of Al_3Hf Anodized Thin Film Capacitors Prepared at Low Anodization Voltage

Masahiko OZEKI[†], Misao YAMANE^{††}, Katsutaka SASAKI^{††},
 Yoshio ABE^{††}, Hideto YANAGISAWA^{†††}, *Regular Members,*
 and Midori KAWAMURA^{††}, *Nonmember*

[†] 松尾電機株式会社, 豊中市
 Matsuo Electric Co. Ltd., Toyonaka-shi, 561-8558 Japan

^{††} 北見工業大学工学部機能材料工学科, 北見市

^{†††} 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

あらまし 30V 化成した Al_3Hf 陽極酸化膜キャパシタの, 熱劣化の原因をオージェ電子分光分析によって検討した. その結果, Al 上部電極/陽極酸化膜界面が崩壊することにより, 金属状態の Al が陽極酸化膜中でわずかにつながった状態になるために, キャパシタが短絡することがわかった.

キーワード Al_3Hf 陽極酸化膜, 高信頼性薄膜キャパシタ, 高耐熱性, オージェ電子分光分析, Al_3Hf 金属間化合物

1. まえがき

前報で [1], 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, Al_3Hf 金属間化合物膜の作製条件と電気的特性を検討した結果, 少なくとも 500°C までは安定で抵抗率も $22\mu\Omega\text{cm}$ と低く, これを陽極酸化して薄膜キャパシタを構成すれば, 等価直列抵抗が小さいため, 低損失な特性が期待できることがわかった. そこで次に, Al_3Hf 金属間化合物膜を用いた陽極酸化膜キャパシタを作製し, その電気的特性と耐熱性を検討した [2]. その結果, 160V 化成した試料では, キャパシタ特性及び漏れ電流特性のいずれも 540°C まで熱劣化は見られなかった. しかし, 30V 化成した Al_3Hf 陽極酸化膜キャパシタでは, 熱処理温度 500°C までは熱劣化は生じなかったが, 540°C 熱処理後にキャパシタは短絡状態となった. そこで本研究では, 30V 化成した Al_3Hf 陽極酸化膜キャパシタの熱劣化の原因を確認したので, 以下に報告する.

2. 実験方法

Al_3Hf 金属間化合物膜の作製方法は, 前報 [2] と同様である. 得られた膜の, Al と Hf の組成比及び結晶構造は, オージェ電子分光分析及び X 線回折 (XRD) によって前報 [2] と同一であることを確認した. Al_3Hf 膜の陽極酸化は, 2wt.% ホウ酸アンモニウム水溶液中で化成電圧 30V, 電流密度 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ として, 室温で定電流-定電圧法によって行った. 上部電極としての Al は, 熱処理前と 540°C 熱処理後に真空蒸着することにより, 2 種類の薄膜キャパシタを作製し, その特性を比較した. 試料の熱処理は, 200°C から 540°C の範囲で大気中 2 時間行った. 陽極酸化膜キャパシタの深さ方向の元素分布は, オージェ電子分光 (AES) 分析を用いて評価した.

3. 結果と検討

前報 [2] で報告したように, 30V 化成した Al_3Hf 陽極酸化膜キャパシタでは, 熱処理温度 500°C まで熱劣化は見られないが, 540°C では試料が短絡状態となる. この熱劣化の原因を確認するため, はじめに 30V 化成した Al_3Hf 陽極酸化膜自体の化学結合状態に及ぼす熱処理温度の影響を, フーリエ変換赤外分光法 (FTIR) 及び X 線光電子分光 (XPS) 分析によって調べた. その結果, FTIR, XPS 分析のいずれによっても, 500°C 熱処理後まで Al_3Hf 陽極酸化膜自体の化学結合状態にほとんど変化は見られなかった. したがって, Al_3Hf 陽極酸化膜キャパシタの熱劣化の原因は, 陽極酸化膜内部の化学状態の変化より, キャパシタの電極界面の変質に起因すると考えられる.

そこで次に, 深さ方向の元素分布に及ぼす熱処理温度の影響を, AES 分析により調べた. その結果を図 1 に示す. この図からわかるように, 熱処理前と 500°C 熱処理後と比較すると, 元素分布に本質的な変化はほとんど認められず, 各界面はよく分離されたままの状態にあるといえる. しかし, 試料が短絡状態となった 540°C 熱処理後の場合では, 薄膜キャパシタの熱劣化の原因と思われる上部電極/酸化膜界面の崩壊と, 酸化膜/下地金属界面のわずかな崩壊が認められる. また, 熱処理前や 500°C 熱処理後で見られた酸化膜中での平坦な酸素分布の領域が見られなくなるとともに, 酸化膜中では低濃度な金属状態の Al の存在が認められる. したがって, この Al が酸化膜中でわずかにつながった状態となるため, 電流の経路となり, 540°C 熱処理後に試料が短絡状態になったものと考えられる. このときの界面の崩壊が, 前述のように下部の Al_3Hf

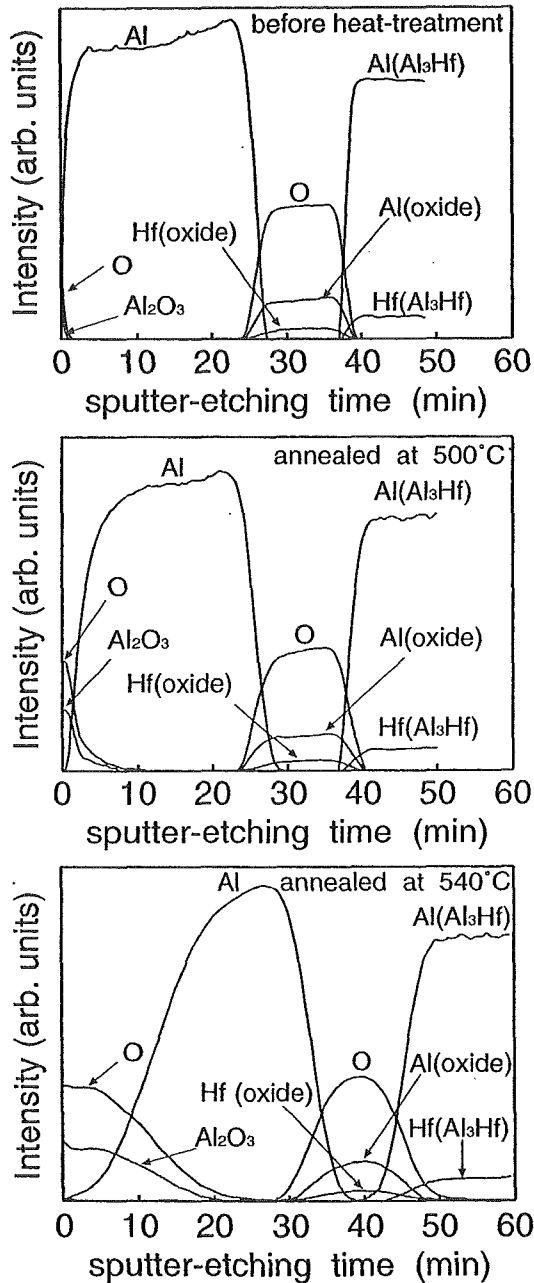


図1 30V化成したAl₃Hf陽極酸化膜キャパシタの熱処理前後のAESデプスプロファイル
Fig.1 AES depth profiles of Al₃Hf anodized capacitor, which is anodized at 30V, before and after heat-treatment.

界面よりAl上部電極側で顕著となる理由は、下部電極となっているAl₃Hf層が、純Alより熱酸化しにくいからであることをAES分析の比較により確認した。次にAl電極の拡散要因を排除するため、上部電極がない状態の陽極酸化膜を540°Cで2時間熱処理し、その後Alを上部電極として蒸着した試料を作製し、キャパシタ特性の測定を行った。その結果を、前報[2]の

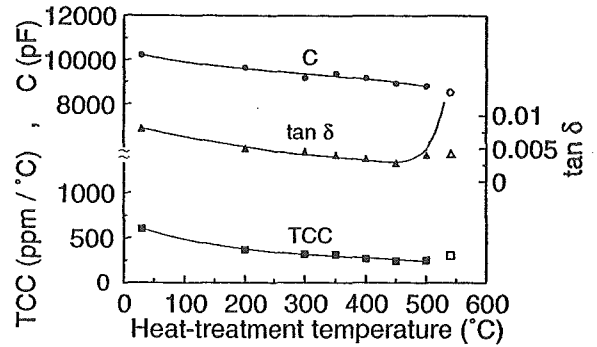


図2 30V化成したAl₃Hf陽極酸化膜キャパシタのキャパシタ特性に及ぼす熱処理温度の影響. 500°C以下の熱処理はAl電極堆積後に行い, 540°Cでは堆積前に行った

Fig.2 Influence of heat-treatment temperature on the capacitor properties of Al₃Hf anodized thin film capacitor prepared at 30V. Heat-treatment below 500°C was carried out after the deposition of Al electrodes, and that at 540°C was carried out before the deposition.

キャパシタ特性に及ぼす熱処理温度の影響に付加する形で図2に示す。この図より、前報[2]では、540°Cで熱処理後にキャパシタは短絡状態となったのに対して、今回の540°C熱処理後にAlを蒸着した場合には、tan δとTCCはわずかに増加傾向を示すが、依然として低損失なキャパシタ特性を保持していることがわかる。したがって、このAl₃Hf陽極酸化膜キャパシタの熱劣化の原因は、Al上部電極界面の崩壊にあることが確認できた。

4. むすび

30V化成したAl₃Hf陽極酸化膜キャパシタの熱劣化の原因を検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) FTIR, XPS及びAES分析の結果より、30V化成したAl₃Hf陽極酸化膜自体の化学状態は、500°Cまで熱処理温度を増加させてもほとんど影響を受けない。
- (2) 540°C熱処理に伴ってキャパシタが短絡した原因は、Al上部電極側の崩壊が主要因であり、それに伴って金属状Alが陽極酸化膜中でわずかにつながった分布となるためである。

謝辞 本研究の一部は、文部省科研費、基盤研究(C)(2)(10650299)の補助を得て行った。付記して、関係各位に感謝申し上げる。

文 献

[1] 新海聡子, 柳沢英人, 川村みどり, 阿部良夫, 佐々木克孝, "Al₃Hf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.

- [2] 尾関雅彦, 山根美佐雄, 佐々木克孝, 阿部良夫, 柳沢英人, 川村みどり, “ Al_3Hf 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,” 信学論 (C-II),

vol.J81-C-II, no.7, pp.619-627, July 1998.

(平成 11 年 12 月 1 日 受付)
