

第3章

Al₃Zr 金属間化合物の陽極酸化膜とそれを応用した 高信頼性薄膜キャパシタの作製

Al₃Zr 金属間化合物膜の陽極酸化とそれを応用した高信頼性薄膜
キャパシタの作製

稲田 晴久^{†*} 山根美佐雄[†] 佐々木克孝[†] 阿部 良夫[†]
川村みどり[†] 柳沢 英人^{††}

Anodization of Al₃Zr Intermetallic Compound Film and Its Application
to the Preparation of Thin Film Capacitor with High Reliability

Haruhisa INADA^{†*}, Misao YAMANE[†], Katsutaka SASAKI[†], Yoshio ABE[†],
Midori KAWAMURA[†], and Hideto YANAGISAWA^{††}

あらまし 陽極酸化膜を用いて薄膜キャパシタを作製する際、弁金属からなる化学量論的で低抵抗な金属間化合物を適用することで、高耐熱で高信頼性の陽極酸化膜キャパシタが実現できるものと期待される。そこで Zr と Al の組合せに着目して、熱的に安定で化学量論的な Al₃Zr 金属間化合物の陽極酸化膜キャパシタを作製し、キャパシタ特性や周波数特性及び漏れ電流特性を、酸化膜厚の低減効果と耐熱性の関連において検討した。その結果、本研究で用いた Al₃Zr 陽極酸化膜は、低損失、高耐熱でかつ酸化膜厚の薄層化が可能であり、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なことがわかった。したがって、弁金属の組合せによる化学量論的な金属間化合物を陽極酸化膜キャパシタの原材料とする着想は、薄膜キャパシタを作製する上で、有用な材料設計指針といえる。

キーワード 弁金属, Al₃Zr 金属間化合物膜, Al₃Zr 陽極酸化膜キャパシタ, 高信頼性, 耐熱性

1. ま え が き

弁金属の陽極酸化膜を用いた薄膜キャパシタとしては、Al や Ta の陽極酸化膜が広く用いられている。特に、Ta 陽極酸化膜キャパシタは、比較的大きな比誘電率を有し、かつ絶縁耐圧も高いという優れた初期特性を示すことで知られているが、熱劣化しやすいという欠点がある [1], [2]。このような欠点は、熱処理時に生じる酸化膜中の酸素原子の下地金属方向への拡散に起因するものであるので [3]、原材料となる弁金属を、Ta₂N 化合物のような熱酸化しがたい材料に代替すれば、ある程度まで改善できることは既に知られてい

る [4]。

一方、化学量論的な金属間化合物は、一般に高温での熱的安定性に優れているという特徴を有する。そこで、陽極酸化が可能で弁金属からなる化学量論的で低抵抗な金属間化合物を用いれば、高耐熱な特徴を備えた陽極酸化膜キャパシタが実現できるものと期待される。同時に、その酸化物の比誘電率が比較的大きな弁金属を Al と組み合わせて金属間化合物とし、陽極酸化膜キャパシタの原材料とすれば、キャパシタの高誘電率化も可能になるものと予測できる。ただし、弁金属の中では、Ti 酸化物で最も大きな比誘電率が得られるが、比誘電率が大きな材料は一般に誘電損 (tan δ) も大となるので、低損失な薄膜キャパシタを得るには、Al と組み合わせるべき弁金属として Ti を選択することは不適切と思われる。したがって、低損失、高耐熱、高誘電率化といった視点から、陽極酸化膜キャパシタ用の原材料を設計することを考えると、Al-Hf, Al-Zr, Al-Ta といった合金系の化学量論的な金属間化合物が

† 北見工業大学工学部機能材料工学科, 北見市
Faculty of Engineering, Kitami Institute of Technology,
Kitami-shi, 090-8507 Japan

†† 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

* 現在, 富士通東北海道システムエンジニアリング

有望と推察できる。

そこで我々は、これらの材料の組合せの一例として、前報では Al-Hf 合金を選び、その化合物の中で最も容易に形成できる Al_3Hf 金属間化合物の再結晶過程を検討した [5]。その結果、安定相である正方晶の化学量論的な Al_3Hf 金属間化合物は、少なくとも 500°C 程度まで安定であり、かつその抵抗率は $22\mu\Omega\text{cm}$ と Ta_2N 化合物より 1 けた程度低いことがわかった。したがって、 Al_3Hf 陽極酸化膜を用いれば、下部電極となる Al_3Hf 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。そこで次に、 Al_3Hf 陽極酸化膜キャパシタを作製し、キャパシタ特性の検討を行った結果、化成電圧 160V にて作製した陽極酸化膜キャパシタは、少なくとも 540°C までキャパシタ特性や漏れ電流特性に劣化は見られず、非常に高耐熱で高信頼性の薄膜キャパシタとなり得ることを見出し、報告した [6]。したがって、高信頼性の陽極酸化膜キャパシタを得るため、弁金属からなる安定で化学量論的な金属間化合物を用いることは、有用な方策といえる。

このような考え方は、他の弁金属との組合せでも一般的な有効性があるものと推察される。そこで、他の弁金属として Zr と Al の組合せに着目すると、 Al_3Zr 金属間化合物の結晶化過程も既に報告されており [7]、安定相である正方晶の化学量論的な Al_3Zr は少なくとも 450°C まで安定で、かつその抵抗率は $35\mu\Omega\text{cm}$ と Al_3Hf と同様に低抵抗なことがわかっている。したがって、この膜を陽極酸化しキャパシタを作製した場合にも、 Al_3Hf の場合と同様に、等価直列抵抗が小さいので低損失で高信頼性の薄膜キャパシタが実現できると期待される。更に、酸化物である HfO_2 と ZrO_2 の比誘電率を比較すると、 HfO_2 は $20\sim 22$ で、 ZrO_2 は $22\sim 25$ であり、 ZrO_2 の方が若干比誘電率が大きい。したがって、 Al_3Zr 陽極酸化膜キャパシタではより高誘電率化が可能となるばかりでなく、Zr と Hf は同族元素のため、 Al_3Hf 陽極酸化膜キャパシタと同様に高耐熱な特徴を維持したまま、酸化膜の薄層化も図れるものと期待される。

そこで本研究では、化学量論的な Al_3Zr 金属間化合物膜の作製条件を検討するとともに、 Al_3Zr 陽極酸化膜キャパシタを作製し、静電容量 C 、 $\tan \delta$ 、容量温度係数 TCC 等のキャパシタ特性の化成電圧依存性、熱処理温度依存性及び漏れ電流特性について検討を行い、前報 [6] の Al_3Hf の場合とその長短を比較したので、以

下に報告する。

2. 実験方法

Al_3Zr 金属間化合物膜の作製条件は、RF マグネトロンスパッタ装置を用い、種々の面積を有する Al-Zr 複合ターゲットを同時スパッタすることで検討した。このとき、ターゲットへの投入電力は 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-Zr 合金膜を約 5500\AA 堆積させた。堆積させた膜の結晶構造は X 線回折 (XRD)、原子組成はオージェ電子分光 (AES) 分析によって評価した。成膜した Al_3Zr 膜の陽極酸化は、化成液に $2\text{wt.}\%$ ホウ酸アンモニウム水溶液を用い、室温状態で定電流-定電圧法によって行った。このとき、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で、平行平板型の薄膜キャパシタとした。作製した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°C と 60°C に保持したときの C 値より算出した。また、周波数特性の評価の際には、測定周波数を $1\text{kHz}\sim 1\text{MHz}$ の範囲で変化させた。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には、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。耐熱性の評価では、各試料を大気中 $200\sim 540^\circ\text{C}$ 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した。なお以下に示す結果は、2 個の試料から得た値の平均値であり、試料間及び 1 試料内における Al 上部電極間のばらつきの程度は、 $\pm 5\%$ 以内である。

3. 結果と検討

3.1 Al_3Zr 金属間化合物膜の作製条件の検討

最初に、化学量論的な Al_3Zr 金属間化合物膜を得るため、Al-Zr 複合ターゲット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-Zr 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、Al に対する Zr のターゲット面積比を 7.4% まで増加させると、Al(111) の回折ピークが低角度側にシフトすることがわかる。更に Zr の面積比を 13.2% まで増加させると、 $\text{Al}_3\text{Zr}(114)$ 面に対応する新たな回折ピークが出現す

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結果、いずれの場合も場所と深さ位置によらず均一な組成の合金膜となっているが、Zr面積比7.4%のときのAlとZrの組成比は約4:1であり、

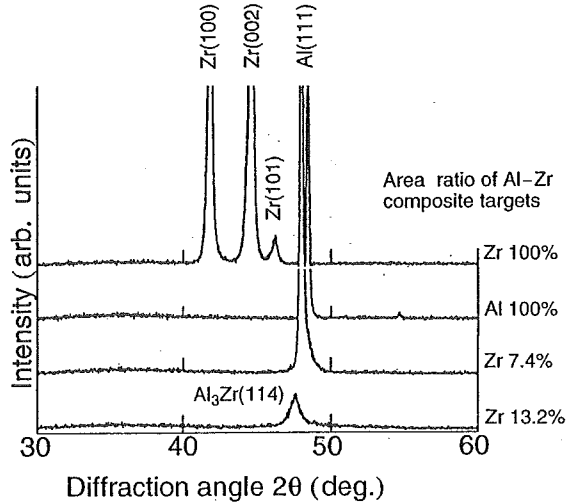


図1 種々の面積比のAl-Zr複合ターゲットより作製したAl-Zr合金膜のX線回折パターン
Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Al-Zr alloy film sputtered from Al-Zr composite targets with various area ratios.

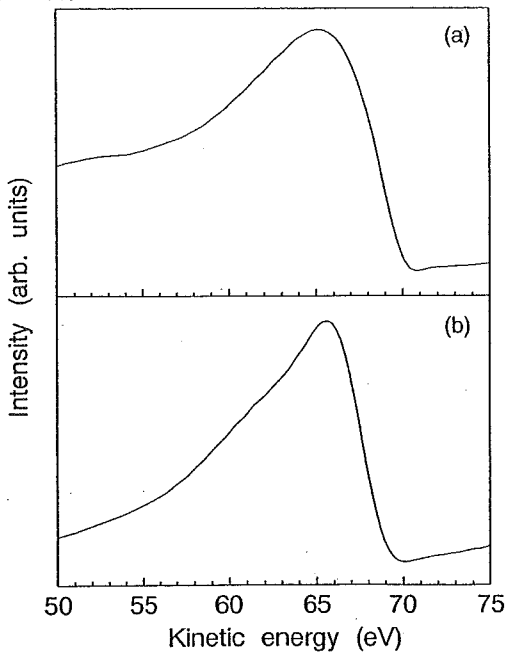


図2 種々のAl-Zr合金膜から得られたAlのAES積分スペクトル;(a)pure-Al, (b)Zrのターゲット面積比13.2%
Fig. 2 Integrated AES spectrum of Al obtained from various Al-Zr alloy films;(a)pure-Al and (b)Zr target area ratio 13.2%.

13.2%のときは約3:1になることがわかった。またAlのAES積分スペクトルの形状は、Zrの面積比を7.4%以上にすると純Alの状態から変化し始め、13.2%としたときには、図2に示されているように、明らかに異なったものとなることがわかる。このことは、Al₃Hfの化合物形成の場合と同様に、合金膜中のAlの化学状態が、Al₃Zrの化合物形成に伴って変化するためと思われる。なお前報[7]では、AlとZrの組成比が約70:30のときはアモルファス状態にあり、熱処理に伴ってAl₃Zrへ結晶化すると報告したが、今回のZr面積比13.2%の膜組成比は、Alが77at.%であり、より3:1に近いので、結晶構造的にも化学量論的なAl₃Zr化合物として堆積したものと思われる。以上の結果を総合すると、Zr面積比13.2%で作製した膜は、原子組成、化学状態及び結晶構造のいずれの側面から見ても、化学量論的なAl₃Zr金属間化合物膜とみなせるものと思われる。したがって、以下の検討では、この条件で作製したAl₃Zr膜を、陽極酸化膜キャパシタの原材料として用いることとした。

3.2 C値の周波数依存性

まず、この膜を用いて作製したAl₃Zr陽極酸化膜キャパシタについて、いくつかの化成電圧に対するC値の周波数依存性を調べた。前述したように測定周波数は1kHz~1MHzまで変化させた。得られた結果は、図3に示されている。この図より、10V化成した陽極酸化膜厚の極めて薄いキャパシタでは、500kHz以上の高周波数側でC値の若干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り、1kHzのときの値と大差が

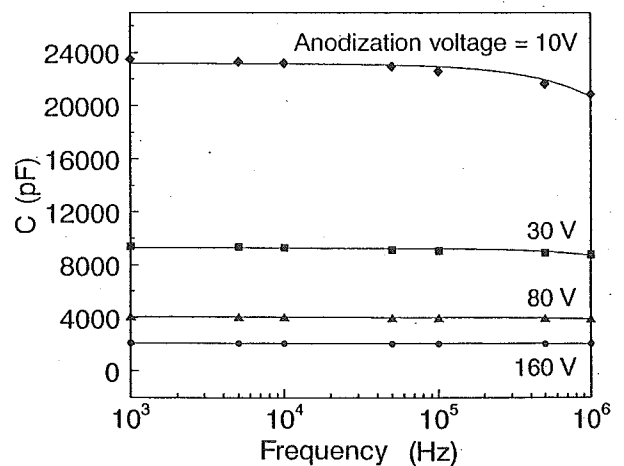


図3 種々の化成電圧で作製したAl₃Zr陽極酸化膜キャパシタの容量の周波数依存性
Fig. 3 Frequency dependence of capacitance of Al₃Zr anodized thin film capacitor prepared at various anodization voltages.

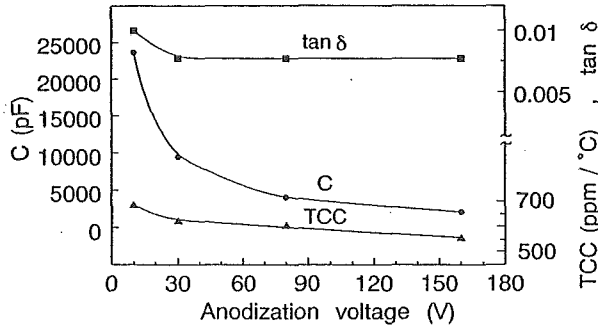


図4 Al₃Zr 陽極酸化膜キャパシタのキャパシタ特性に及ぼす化成電圧の影響

Fig. 4 Influence of anodization voltage on capacitor properties of Al₃Zr anodized thin film capacitor.

ない。すなわち、いずれの化成電圧で作製した Al₃Zr 陽極酸化膜キャパシタの場合でも、この周波数範囲では C 値に周波数依存性はほとんどないといえる。

3.3 キャパシタ特性の化成電圧依存性

次に、Al₃Zr 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を図4に示す。この図より、化成電圧を低減し酸化膜厚を減少させた場合、化成電圧30Vまでは、TCCに若干の増加が認められるものの tan δ にはほとんど変化は認められない。一方、化成電圧を10Vまで減少させると、若干の tan δ の増加が観測される。ただし、10V化成の場合でも、得られた tan δ は低損失キャパシタに必要とされる実用的基準値(1%)以下である[8]。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。しかし、本研究の Al₃Zr 陽極酸化膜キャパシタでは、陽極酸化時の Zr イオンの移動度は Al イオンのそれとほとんど変わらないことから[9]、化成速度は、Al の場合の値(14Å / V)と同一と仮定すると[10]、化成電圧を10Vまで低減させ酸化膜厚を140Åまで薄くしても、低損失な特性を保持したまま C 値を大幅に増加させることが可能といえる。このことは、前報[6]の Al₃Hf の場合と同様であり、Al₃Zr 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いえ、弁金属からなる安定で化学量論的な金属間化合物を、陽極酸化膜の原材料として用いることの有用性を示唆している。

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、どこまで酸化膜厚の低減が図れるかを検討することとした。最初に、漏れ電流特性に及ぼす印加電圧の極性の

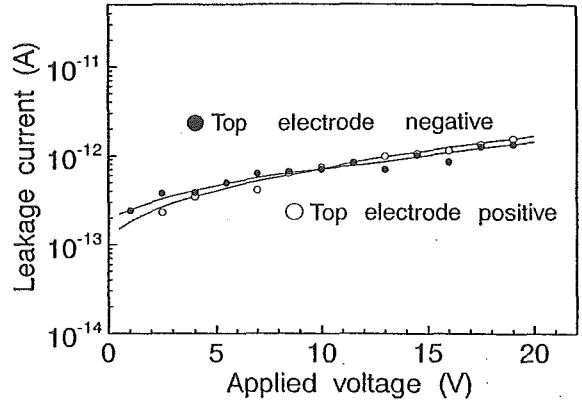


図5 160V 化成した Al₃Zr 陽極酸化膜キャパシタの漏れ電流特性に及ぼす印加電圧の極性の影響

Fig. 5 Influence of applied voltage polarity on leakage current property of Al₃Zr anodized thin film capacitor prepared at 160V.

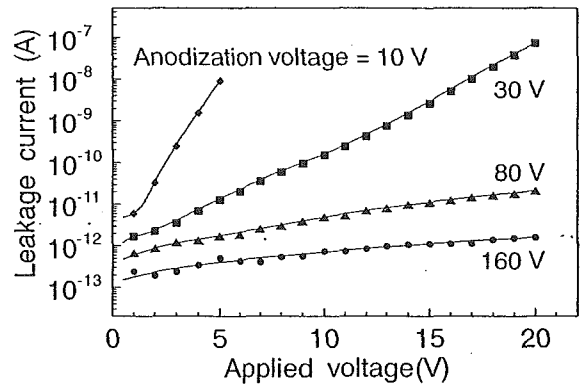


図6 Al₃Zr 陽極酸化膜キャパシタの漏れ電流特性に及ぼす化成電圧の影響

Fig. 6 Influence of anodization voltage on leakage current property of Al₃Zr anodized thin film capacitor.

違いによる影響を調べるために、Al 上部電極に正の電圧を印加した場合と、負の電圧を印加した場合を比較した。その一例として、160V 化成した Al₃Zr 陽極酸化膜の場合の結果を図5に示す。この図より、Al₃Zr 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、得られたデータのばらつきの程度も考慮すると、極性による顕著な違いは見られない。この理由としては、前報[6]の Al₃Hf の場合と同様、このキャパシタの下部電極が Al₃Zr 合金膜となっており、この合金膜は組成的に 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。したがって、以降では、Al 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6は、熱処理前のAl₃Zr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層化を図ると、膜厚の減少に伴って実効的な電界強度が増大するため、漏れ電流が増加するのがわかる。ただし、160V化成、80V化成したものは、20Vの印加電圧に対して、それぞれ10⁻¹²A、10⁻¹¹A台の非常に小さな値である。更に、酸化膜厚が420Å程度の30V化成の場合でも、印加電圧10Vに対して10⁻¹⁰A台、140Å程度の10V化成の場合では、印加電圧5Vに対して10⁻⁹A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、前報[6]のAl₃Hfの場合と同様、Al₃Zr陽極酸化膜の重要な特徴の一つである。すなわち、弁金属からなる安定で化学量論的な金属間化合物を原材料とした薄膜キャパシタでは、漏れ電流特性の面から見ても酸化膜厚の十分な薄層化が可能といえ、本研究の材料設計の考え方が妥当なことを意味している。

3.4 耐熱性の評価

次に、前報[6]のAl₃Hfの場合と同様にこのAl₃Zr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、耐熱性の評価を行った。図7に、160V化成したAl₃Zr陽極酸化膜キャパシタについて、そのキャパシタ特性及び漏れ電流特性に及ぼす熱処理温度の影響を示す。図7(a)に示されているように、160V化成したキャパシタの場合、C、TCCは、500°Cまで熱処理温度を増加させても単調な減少傾向を示す。ただしtanδは、400°Cの熱処理温度までは単調に減少するが、450°C以上の熱処理によりその値は若干増加する。しかしながら、500°C熱処理後においても、tanδは初期値よりも小さな値を保持したままであり、薄膜キャパシタの実用的基準値の範囲内に十分とどまっている。また、図7(b)に示した漏れ電流特性においても、300°Cの熱処理温度までは減少するが、450°C以上では増加傾向に転じ、図7(a)のtanδとよく対応した結果が得られる。しかも、500°C熱処理後においても、印加電圧20Vに対する漏れ電流は、10⁻¹²A台という非常に小さな値のままである。ただし、この160V化成で作製した薄膜キャパシタでは、540°Cの熱処理により上下電極間が導通状態となり、キャパシタ特性の測定は不能となった。とはいえ、500°Cの高温においてもキャパシタとして十

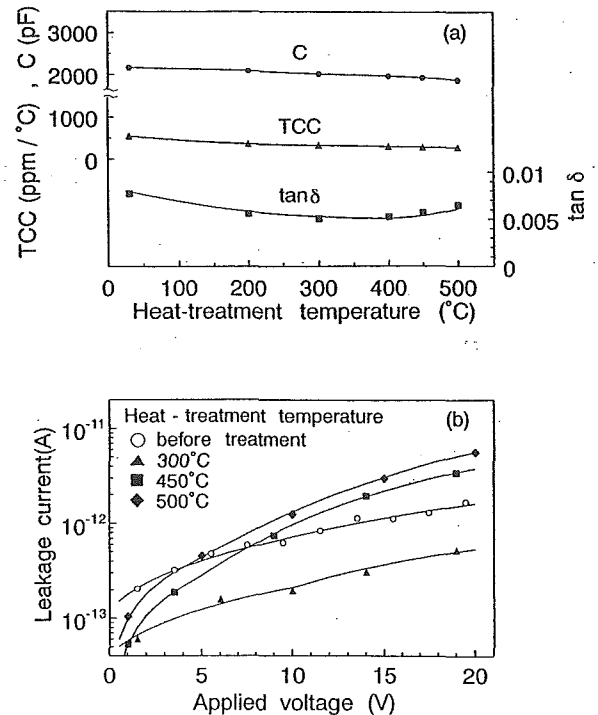


図7 160V化成したAl₃Zr陽極酸化膜キャパシタのキャパシタ特性及び漏れ電流特性に及ぼす熱処理温度の影響;(a)キャパシタ特性、(b)漏れ電流特性

Fig. 7 Influence of heat-treatment temperature on capacitor properties and leakage current of Al₃Zr anodized thin film capacitor prepared at 160V;(a)capacitor properties and (b)leakage current property.

分実用可能な値を示したことは、このAl₃Zr陽極酸化膜の場合も前報[6]のAl₃Hfと同様に、高耐熱で信頼性に優れた薄膜キャパシタが得られることを意味している。

3.5 薄層化の限界の検討

次に、化成電圧を低減させて酸化膜厚を減少させた場合、Al₃Zr陽極酸化膜キャパシタの耐熱の特徴がどこまで保持できるかを検討することとした。そこで酸化膜厚が140Å程度の10V化成した薄膜キャパシタについても同様な検討を行った。その結果を図8に示す。図8(a)からわかるように、350°Cの熱処理温度までは、C、tanδ、TCCともに単調に減少する。しかしながら、400°C以上ではtanδとTCCは増加傾向に転じ450°C以上では急増する。漏れ電流特性に及ぼす熱処理温度の影響も、図8(a)のtanδやTCCの場合と定性的に同様である。しかも、図8(b)からわかるように、tanδが急増する450°C熱処理後には、2V程度以上の印加電圧において絶縁破壊が生じる。しかしながら、400°C程度までの熱処理温度であれば、tanδや

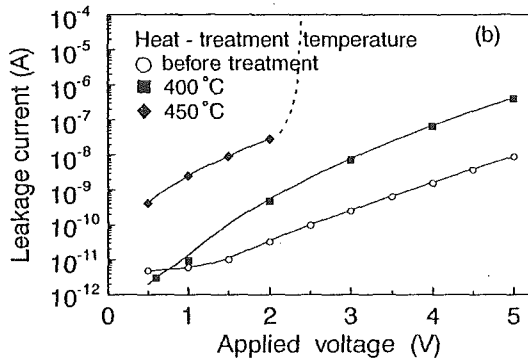
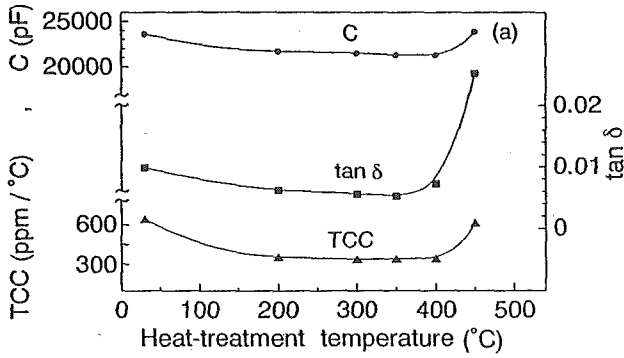


図8 10V化成したAl₃Zr陽極酸化膜キャパシタのキャパシタ特性及び漏れ電流特性に及ぼす熱処理温度の影響;(a)キャパシタ特性,(b)漏れ電流特性

Fig.8 Influence of heat-treatment temperature on capacitor properties and leakage current of Al₃Zr anodized thin film capacitor prepared at 10V;(a)capacitor properties and (b)leakage current property.

漏れ電流は若干増加するものの、熱処理前の値を大きく超えるわけではないので、本研究で作製したAl₃Zr陽極酸化膜キャパシタも、前報[6]のAl₃Hfの場合と同様に、化成電圧を低減させ酸化膜厚を極めて薄くしても、高耐熱な特徴を保持できるといえる。

3.6 Al₃Hf陽極酸化膜キャパシタとの比較

これまで述べてきたように、Al₃Zr金属間化合物を陽極酸化膜キャパシタの原材料とすることは、基本的には、前報[6]のAl₃Hfの場合と同様な利点を有することは明らかである。そこで次に、今回のAl₃Zrを用いたことによる利点と弱点をより詳細に理解するため、前報[6]のAl₃Hfの場合と比較検討することとした。

まず最初に、今回のAl₃Zr陽極酸化膜キャパシタと前報のAl₃Hf陽極酸化膜キャパシタについて、熱処理前の漏れ電流の比較を図9に示す。この図より、160V化成の場合で比較すると、データには±5%程度のばらつきは含まれているものの、今回のAl₃Zr陽極酸化膜の方が、得られる漏れ電流は若干小さい。また、30V

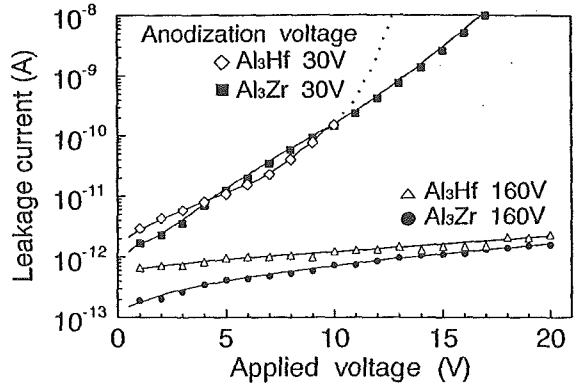


図9 Al₃Zr陽極酸化膜キャパシタとAl₃Hf陽極酸化膜キャパシタの漏れ電流の比較

Fig.9 Comparison of leakage current of Al₃Zr anodized thin film capacitor with that of Al₃Hf.

表1 160V化成により作製したAl₃Zr, Al₃Hf陽極酸化膜キャパシタの熱処理前のキャパシタ特性の比較

Table 1 Comparison of capacitor properties before heat-treatment between Al₃Zr and Al₃Hf anodized thin film capacitors prepared at 160V.

	C(pF)	tan δ	TCC(ppm/°C)
Al ₃ Zr	2200	0.0077	560
Al ₃ Hf	1900	0.0077	530

化成の場合で比較すると、前報のAl₃Hfでは、10V程度以上の印加電圧でキャパシタが絶縁破壊するのに対し、今回のAl₃Zrでは、印加電圧20Vでも絶縁破壊は生じない。このことは、Al₃Zr陽極酸化膜の方が酸化膜自体の絶縁耐圧が大きいことを意味している。更にキャパシタの初期特性の比較の一例として、化成電圧160Vにて作製した陽極酸化膜キャパシタの熱処理前のC, tan δ, TCCの値を表1に示す。この表からわかるように、両者ともにtan δ, TCCはほぼ同じ値であるのに対して、ZrO₂とHfO₂の比誘電率の違いは1割程度であるにもかかわらず、C値に関しては、今回作製したAl₃Zr陽極酸化膜の方が1割以上大きい。この理由には、前述したようにZrO₂とHfO₂の比誘電率の違いによることに加えて、Al₃Zr陽極酸化膜とAl₃Hf陽極酸化膜の酸化膜厚の違いが反映しているものと考えられる。なぜならば、Hfの陽極酸化時の化成速度は19Å/Vと報告されているので[11]、Al₃Hfの化成速度は15.3Å/Vと推定でき、Al₃Zrの14Å/Vより若干大きいことになる。したがって、陽極酸化によってAl₃ZrとAl₃Hfがともに均一な複合誘電体になるものと考えれば、Al₃Zr陽極酸化膜の厚さはAl₃Hfのそれより薄いとみなすのが妥当と思われるからである。

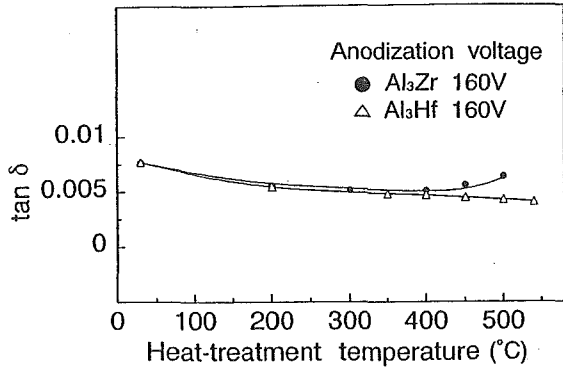


図10 160V化成により作製したAl₃Zr陽極酸化膜キャパシタとAl₃Hf陽極酸化膜キャパシタのtan δに及ぼす熱処理温度の影響

Fig. 10 Influence of heat-treatment temperature on tan δ of Al₃Zr and Al₃Hf anodized thin film capacitors prepared at 160V.

以上より、今回作製したAl₃Zr陽極酸化膜キャパシタは、静電容量が大きくかつ漏れ電流も小さいことから、初期特性としては前報のAl₃Hf陽極酸化膜キャパシタより優れていることがわかる。

次に、耐熱性という面から比較するため、160V化成した両キャパシタのtan δに及ぼす熱処理温度の影響を図10に示す。この図からわかるように、前報のAl₃Hf陽極酸化膜の場合は、540°C熱処理後もtan δの増加が見られないのに対し、今回作製したAl₃Zr陽極酸化膜では、450°C以上の熱処理温度で、tan δは増加傾向に転じる。すなわち、耐熱性という視点から見ると、今回のAl₃Zr陽極酸化膜は、前報のAl₃Hf陽極酸化膜より幾分劣る。要約すると、両キャパシタとも高誘電率化、酸化膜厚の薄層化、低損失化、高耐熱性という要請に十分こたえ得る材料といえるが、初期特性としてはAl₃Zrの方が優れており、耐熱性としてはAl₃Hfの方が優れている。

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Al₃Zr金属間化合物に着目し、その作製条件を検討するとともに、Al₃Zr陽極酸化膜キャパシタのC, tan δ, TCC等のキャパシタ特性や周波数特性及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、前報のAl₃Hfの場合と比較した結果、以下の結論を得た。

(1) 化学量論的なAl₃Zr金属間化合物は、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、Zrの面積

比13.2%のAl-Zr複合ターゲットを同時スパッタすることで作製できる。

(2) Al₃Zr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厚を140Å程度まで薄くしても、tan δの値は0.01以下であり、TCCにも大きな変化は見られず、かつ5V印加時の漏れ電流は10⁻⁹A台と極めて低い値を保持しているため、十分な薄層化が可能である。

(4) 耐熱性の点では、酸化膜厚が2240Å程度の160V化成のキャパシタでは500°Cまで、酸化膜厚が140Å程度の10V化成の場合では400°Cまで、キャパシタ特性と漏れ電流特性に大きな熱劣化は見られず極めて耐熱性に優れている。

(5) 前報のAl₃Hf陽極酸化膜キャパシタと比較すると、耐熱性という点ではAl₃Hf陽極酸化膜の方が優れている。しかし、初期特性という面から見ると、得られる静電容量が大きく、かつ漏れ電流の値が小さいことより、今回作製したAl₃Zr陽極酸化膜の方が優れている。

(6) 以上を総合すると、Al-ZrやAl-Hfといった弁金属の組合せによる化学量論的で安定な金属間化合物を、陽極酸化膜キャパシタの原材料とする着想は、高誘電率化、酸化膜厚の薄層化、低損失化、耐熱性の付与という要請にこたえ得る、有用な材料設計指針といえる。

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] 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 properties," IEEE Trans. Components, Hybrids & 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的安定性," 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Ta₂N陽極酸化膜キャパシタの耐熱特性," 信学論(C-II), vol.J73-C-II, no.3, pp.113-118, March 1995.

- [5] 新海聡子, 柳沢英人, 川村みどり, 阿部良夫, 佐々木克孝, “ Al_3Hf 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.
- [6] 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.
- [7] 柄沢 元, 柳沢英人, 佐々木克孝, 野矢 厚, “ Al_3Zr 金属間化合物膜の結晶化過程とその電気的特性について,” 信学論 (C-II), vol.J78-C-II, no.2, pp.93-95, Feb. 1995.
- [8] 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.
- [9] 清水健一, 幅崎浩樹, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood, “バルブ金属表面に生成するアノード酸化皮膜の構造と性質,” 表面技術, vol.50, no.1, pp.2-9, 1999.
- [10] 神山雅英, 菅田栄治編代, “Al の陽極酸化,” 薄膜工学ハンドブック, pp.215-222, オーム社, 1974.
- [11] 野矢 厚, 梅沢利二, “Hf 陽極酸化膜キャパシタの電気的特性,” 信学論 (C), vol.J67-C, no.11, pp.863-870, Nov. 1984.

(平成 11 年 1 月 27 日受付, 4 月 26 日再受付)



稲田 晴久 (学生員)

平9北見工大・工・機能材料卒。現在、同大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。薄膜電子材料の作成技術及び薄膜電子材料・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 薄膜技術及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。



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。



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。