

第6章

Al₃Ta陽極酸化膜キャパシタの作製とその耐熱性

Al₃Ta 陽極酸化膜キャパシタの作製とその耐熱性

田邊 彩† (学生員) 山根美佐雄† (正員)
佐々木克孝† (正員) 阿部 良夫† (正員)

Preparation of Al₃Ta Anodized Thin Film Capacitor and Its Heat-Proof Property

Aya TANABE†, Student Member, Misao YAMANE†,
Katsutaka SASAKI†, and Yoshio ABE†, Regular Members

† 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

あらまし 容量の低減を伴わず Ta 陽極酸化膜キャパシタの耐熱性を改善するため, Al₃Ta 金属間化合物膜を作製し, その陽極酸化膜キャパシタの耐熱性を評価した. その結果, 容量の低減を Ta の値の 2 割程度までに抑制したまま, Ta₂N 陽極酸化膜キャパシタに次ぐ, 高耐熱な薄膜キャパシタとなることがわかった.

キーワード Al₃Ta 金属間化合物膜, 陽極酸化膜キャパシタ, 容量, 耐熱性

1. まえがき

Ta 陽極酸化膜キャパシタは, 優れた初期特性を示すことで知られているが, 熱劣化しやすい欠点がある. 耐熱性を向上させるには, Ta₂N のような窒化物の陽極酸化膜が有効とされている. しかし, Ta 窒化物を用いた場合は, 膜中の窒素量に応じて容量値が減少していく欠点がある. 一方, 化学量論的な金属間化合物は一般に高温での安定性に優れているので, 窒化物とせずに Al₃Ta のような金属間化合物の陽極酸化膜を用いれば, 耐熱性の向上と同時に容量の低下も抑制できるものと考えられる. そこで, 化学量論的な Al₃Ta 金属間化合物膜の作製条件を検討するとともに, Al₃Ta 陽極酸化膜キャパシタを作製し, 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検討したので以下に報告する.

2. 実験方法

試料の作製には RF マグネトロンスパッタ装置を用い, Al-Ta 複合ターゲットを同時スパッタすることにより, 基板温度 350°C でガラス基板上に約 5500Å の Al₃Ta 金属間化合物膜を堆積させた. スパッタ条件は, Ar スパッタガス圧 1.0×10⁻²Torr, RF パワー 40W, ターゲット-基板間距離 40mm である. 膜の結晶構造の評価は X 線回折 (XRD), 組成はオージェ電子分光 (AES) 分析により評価した. 膜の陽極酸化は 2 wt.% ほう酸アンモニウム水溶液中で定電流-定電圧法によって

行った. 定電流-定電圧法とは, 最初に, 一定電流密度状態で化成すると陽極試料上に酸化膜が成長するのに伴い化成電圧が上昇するので, このことを利用して, 所要の化成電圧に達するまで試料を定電流状態で化成し, その後, 到達化成電圧状態に試料をそのまま保持することで電流密度を減少させて化成を続ける方法である. 本実験では, 定電流化成時の電流密度は 3mA/cm², 定電圧化成時の化成電圧は 160V とした. このとき, 定電圧化成状態の化成時間は, 1 時間とした.

次に, 陽極酸化膜上には上部電極として Al(2×2mm²) を 1 試料当たり 10 箇所真空蒸着することで, 平行平板型薄膜キャパシタとし, キャパシタ特性と漏れ電流特性は, LCR メータとエレクトロメータを用いてそれぞれ測定した. 耐熱性の評価は, 300~500°C の範囲でそれぞれ大気中において 2 時間の熱処理を行い, その前後の電気的特性を比較した.

3. 結果と検討

最初に, 化学量論的な Al₃Ta 金属間化合物膜を作製するため, Al-Ta 複合ターゲットの面積比を種々に変化させ, 得られた膜の組成を AES 分析によって評価した. その結果, Ta の面積比を 17% としたとき, Al と Ta の存在比が 3:1 となることがわかった. 次に, この膜の結晶構造を XRD により調べたところ, Al₃Ta の回折ピークのみが確認できたので, Al₃Ta 金属間化合物と同定することとした.

図 1 には, この膜を 160V 化成した場合のキャパシタ特性に及ぼす熱処理温度の影響が示されている. この図より, tanδ, 容量温度係数 (Temperature Coefficient

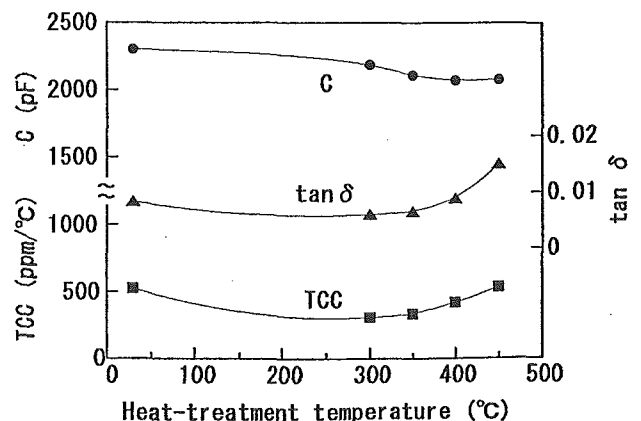


図 1. 160V 化成した Al₃Ta 陽極酸化膜キャパシタのキャパシタ特性に及ぼす熱処理温度の影響

Fig. 1 Influence of heat-treatment temperature on capacitor property of Al₃Ta anodized thin film capacitor prepared at 160V.

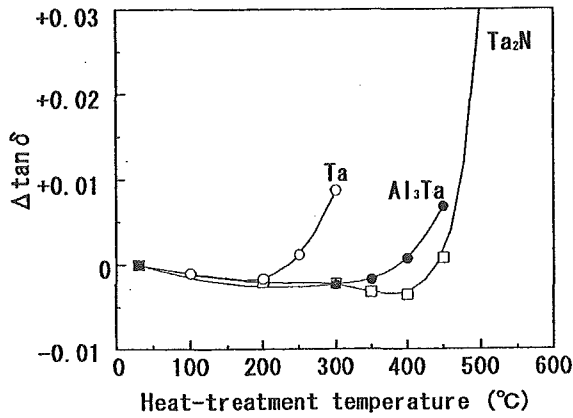


図2 Al_3Ta と Ta , Ta_2N の陽極酸化膜キャパシタの $\Delta \tan \delta$ に及ぼす熱処理温度の影響

Fig. 2 Influence of heat-treatment temperature on $\Delta \tan \delta$ of Al_3Ta , Ta and Ta_2N anodized capacitors.

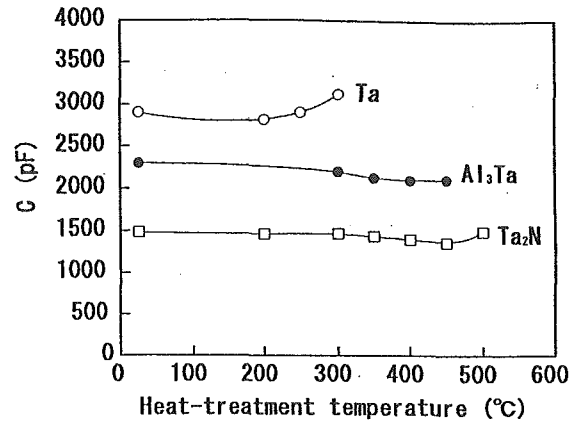


図3 Al_3Ta と Ta , Ta_2N の陽極酸化膜キャパシタの容量に及ぼす熱処理温度の影響

Fig. 3 Influence of heat-treatment temperature on values of capacitance of Al_3Ta , Ta and Ta_2N anodized capacitors.

of Capacitance ; TCC) とともに熱処理温度 400°C で増加傾向に転じるが、その値は初期値と同程度であり、 $\tan \delta$ は薄膜キャパシタの実用的基準値 (1%) を下回っていることから、本質的な熱劣化はまだ生じていないとみなすことができる。

図2には、本研究で得た Al_3Ta 陽極酸化膜キャパシタと他の Ta 系キャパシタである純 Ta 、及び Ta_2N 化合物の陽極酸化膜キャパシタの $\tan \delta$ を、熱処理前後の値の差、 $\Delta \tan \delta$ とすることで、熱処理温度の関数として比較されている。また、図3には、これらの陽極酸化膜キャパシタの容量 C に及ぼす熱処理温度の影響が示されている。図2より、 Al_3Ta 陽極酸化膜キャパシタの耐熱性は、 Ta_2N の場合よりは若干劣るが、 Ta よりは十分に耐熱性が向上していることがわかる。 Al_3Ta 陽極酸化膜キャパシタの耐熱性が Ta_2N の場合よりは若干劣る理由は、熱劣化の原因は酸化膜中の酸素原子が未酸化状態の下地金属中へ拡散することに起因しているため [1]、 Al_3Ta の方が Ta_2N より幾分熱酸化しやすいためと思われる。なぜならば、 Al_3Ta 陽極酸化膜は、 Al_2O_3 と Ta_2O_5 の単純な混在相ではなく、 Al_3Ta の複合酸化物であることが赤外分光分析より確認されており、下地 Al_3Ta 中への酸素拡散に伴う Al_3Ta の熱酸化は、 $\text{Al}-\text{Ta}$ の結合の切断を必要としないのに対して、 Ta_2N 中の窒素原子は酸化反応に関与しないことが知られているので、 Ta_2N 下地金属の酸化が進行するためには、 $\text{Ta}-\text{N}$ 間の結合を切断する余分なエネルギーを必要とするからであると思われる。

とはいえ、化学量論的な Al_3Ta 金属間化合物は高温で安定であるので、 Ta の場合よりは熱酸化しにくい

め、図2に示されているような Ta_2N に次ぐ耐熱性が実現できたものと思われる。以上に加えて、図3からわかるように、容量 C は、 Ta_2N 膜では Ta 膜の値から半減するのに対し、 Al_3Ta 膜では Ta 膜の場合の2割程度の減少にとどめることができる点は特筆すべき点といえる。この理由に関連して、前述のように、 Ta_2N 中の窒素原子は陽極酸化の反応に関与せず、陽極酸化膜中に化学的な結合をもたずに存在すると、清水らは指摘している [2]。この事実に基づけば、 Ta_2N 陽極酸化膜中での窒素原子の存在は、清水らの言葉を借りればガスバブルの存在と等価な役割を演ずるため、結果的に単位体積当りの双極子密度が減少し、比誘電率が低下するので、容量値が減少することとなる。これとは対照的に、 Al_3Ta 金属間化合物膜の Al と Ta は、ともに陽極酸化の反応に関与しているために、 Ta_2N の場合のようなガスバブルは発生せず、比誘電率の減少は $\text{Ta}-\text{O}$ 結合を $\text{Al}-\text{O}$ 結合に一部代替する寄与のみにとどめることができるので、容量の減少を抑制できたものと思われる。

また、ここでは結果を図示しないが、漏れ電流は 450°C 熱処理後においても印加電圧 20V に対して $2 \times 10^{-9}\text{A}$ 台以下の値を保持しており、絶縁耐圧もかなり高いといえる。

4. むすび

以上のことから、 Al_3Ta 金属間化合物膜を用いた陽極酸化膜は、窒化物の利用のように容量の大幅な低下を伴うことなく、 Ta 系キャパシタの耐熱性を改善する有用な方策と結論できる。

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ます。

文 献

[1] 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.

[2] 清水健一, 幅崎浩樹, P. Skeldon, G. E. Thompson, G. C. Wood, “パルプ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, Jan. 1999.

(平成12年4月24日受付, 5月17日再受付)