

窒化タンタル陽極酸化膜による耐熱性に優れた 薄膜コンデンサの作製

課題番号 06555087

平成7年度科学研究費補助金(試験研究B(1))研究成果報告書

平成8年3月



00008626996

研究代表者 **佐々木 克孝**

(北見工業大学工学部教授)

542 官庁刊行物
Sa75

00008626996

北見工業大学

特別資料室

はじめに

バルブメタル（弁金属）と称される一群の金属は、適当な電解質溶液中に陽極として保持し、これと陰極との間に電流を流すと、陽極金属表面上には酸化物または水酸化物が生成する。これ等の生成物は固体として金属面によく密着し、且つ適当な性質を示す場合は陽極酸化皮膜としての意義と利用価値がある。

例えば、Al、Ta、Nb、Ti等の金属を、硼酸、酒石酸などの電解質水溶液中で陽極として電流を流すと、これ等の金属は陽極に発生した O_2 と結合して金属酸化物を形成する。この金属酸化物は電解液によってほとんど侵されることなく、誘電体としての性質をもった緻密な酸化膜として成長することが可能であり、成長したその酸化膜厚は陰極と陽極間の端電圧、即ち化成電圧に比例する。このようにして作製された陽極酸化膜は、これまでに主に電解コンデンサ用の誘電体材料として利用されている。中でも、Al陽極酸化膜やTa陽極酸化膜は、その代表例としてこれまで広く実用に供されてきた。

特に、Ta陽極酸化膜は、不動態膜としての特徴を有し化学的に極めて安定で、弗化水素酸以外の薬品に対しては、極めて耐食性が優れている。またこのTa陽極酸化膜では、Alの場合のように水酸化物を作る心配もなく、電気的特性も安定なことが知られている。しかもTa陽極酸化膜を薄膜キャパシタとして用いれば、比較的抵抗率が大きく且つ抵抗温度係数（TCR）が小さいという特徴を有する β -Taの薄膜抵抗体と組み合わせることによって、同一材料系による一体型の薄膜回路の作製が可能という利点もある。そこで、薄膜キャパシタの誘電体材料としてのTaの陽極酸化膜の諸特性について検討が重ねられてきた結果、①この陽極酸化膜の比誘電率は約25と比較的大きいため、静電容量密度を大きく取ることが可能であること、②誘電損失（ $\tan \delta$ ）や容量温度係数（TCC）が小さいこと、③周波数依存性が優れていること、④比誘電率の値の割に絶縁耐圧が大きいこと、等のことがわかり、極めて優れた初期特性を示すことが知られている。

しかしながらTa陽極酸化膜キャパシタは上記の様な優れた初期特性を示す反面、Ta陽極酸化膜キャパシタを大気中で 200°C 程度以上の温度に保持した場合には、 $\tan \delta$ やTCCが増大するばかりでなく漏れ電流も増加し、デバイスとしての機能が劣化するという欠点がある。そこでこのような特性劣化を改善する目的で、これまでTa膜中に比較的高濃度に窒素原子を添加することが提案され、この方策によってある程度まで熱的安定性の改善を図れることが明らかにされてきた。我々もリアクティブスパッタ法によって窒素添加したTa-N膜を作製

し、これを陽極酸化することによって薄膜キャパシタと為し、実際に上記特性改善効果を確認すると共に、その原因が何なる機構に起因するのかを明らかとするため、陽極酸化膜キャパシタの深さ方向の元素分布が熱処理温度の増加に伴ってどの様に変化するかを、Arイオンのスパッタエッチングを併用したオージェ電子分光分析の検討を行った。その結果、Ta陽極酸化膜キャパシタに生じる熱劣化の原因は、熱処理温度の増加に伴って陽極酸化膜中の酸素原子が下地金属方向へ拡散し、それに伴って陽極酸化膜自体の電気伝導度が大きくなることに起因しており、Taに窒素添加することによってTa陽極酸化膜中の格子間位置にあらかじめ窒素原子を介在させておけば、酸素拡散は窒素原子の存在によって物理的に阻害されるため、このような現象はより高温域まで抑制されることとなり、結果的に薄膜キャパシタとしての熱的安定性が向上することを明らかにしてきた。

このような発想を更に一歩進めると、窒素添加したTa膜の代わりにTa窒化物膜を用いれば、窒化物の状態にある下地金属方向へ酸素が拡散して、新たな酸化物形成反応が生じるためには、Ta-N間の結合を切断する必要がある、酸素拡散の阻害要因は物理的な因子というよりはむしろ化学的な因子によって支配されることになるため、このような現象はより顕著に抑制でき、高耐熱的で高信頼性の薄膜キャパシタが実現できるものと期待できる。但し、Ta窒化物としては、Ta₂N化合物とTa₃N₅化合物の2種類の存在が知られているが、予備的検討としてこれ等2種類のTa窒化物に対して陽極酸化を施した結果、Ta₂N化合物では陽極酸化の反応中にTa₂N表面に多数の気泡が発生し、多孔性の酸化膜となり緻密なバリア性酸化皮膜は得られないことがわかった。一方、Ta₃N₅化合物を用いた場合は、窒素を含んでいないTa陽極酸化膜の場合と同様に、鮮明な干渉色が得られ緻密なバリア性酸化皮膜が得られることがわかった。そこで本研究では、Taの代わりにTa₃N₅化合物膜を用いることによって、Ta陽極酸化膜の有する優れた諸特性を活かしつつ、且つその弱点である耐熱特性を飛躍的に向上させることを目的として、「窒化タンタル陽極酸化膜による耐熱性に優れた薄膜コンデンサの作製」を研究課題とすることとした。

本研究は、前述のような研究の経過および蓄積の上になされたものであり、科学研究費補助金の交付は平成6年度と7年度の2年間に受けたものであるが、研究計画としては平成5年度の予備的検討から始まっているものであるため、これも含めることによって、一連の体系立てたものとしてその成果を以下に報告させて頂くこととする。

本報告書の構成

第1章	Ta ₂ N陽極酸化膜による耐熱性に 優れた薄膜キャパシタの作製	5
第2章	低化成電圧で作製したTa ₂ N陽極酸化膜 キャパシタの耐熱特性	9
第3章	Ta ₂ N陽極酸化膜キャパシタの 耐熱要因と薄膜化の検討	16
第4章	まとめ	25

研究組織

研究代表者	佐々木克孝	(北見工業大学工学部教授)
研究分担者	白重 道弘	(松尾電機株式会社技術課長)
研究分担者	阿部 良夫	(北見工業大学工学部助教授)
研究分担者	土橋 剛	(旭川工業高等専門学校助教授)
研究分担者	野矢 厚	(北見工業大学工学部教授)

研究経費

平成6年度	5 1 0 0 千円
平成7年度	9 0 0 千円
計	6 0 0 0 千円

研究発表

(1) 学会誌等

1. 山根美佐雄, 関 光, 佐々木克孝, 野矢 厚, 白重 道弘: “Ta₂N陽極酸化膜による耐熱性に優れた薄膜キャパシタの作製”, 電子情報通信学会論文誌, (C-II) Vol. J76-C-II, No.8, pp. 576-578 (1993年8月)
2. 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 ” , 電子情報通信学会論文誌 , (C-II) ,
Vol. J78 - C - II, No.3 , pp . 113 - 118 (1995年3月)

3. 山根美佐雄, 佐々木克孝, 阿部 良夫, 川村みどり, 野矢 厚 : “ Ta₂N陽極酸化膜キャパシタの耐熱要因と薄膜化の検討 ” , 電子情報通信学会論文誌 , (C-II) ,
vol. J79-C-II, No.7 掲載予定

(2) 技術研究報告

1. 山根美佐雄, 佐々木克孝, 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熱安定性 ” , 電子情報通信学会技術研究報告 , CMP94-71 , No . 300 , pp . 1-5 (1994年10月)
2. 山根美佐雄, 佐々木克孝, 阿部 良夫, 川村みどり, 野矢 厚 : “ Ta₂N陽極酸化膜キャパシタの耐熱性と酸化膜厚 ” , 電子情報通信学会技術研究報告 , CMP95-60 , No . 283 , pp . 1-6 (1995年9月)

(3) 口頭発表

1. 山根美佐雄, 関 光, 佐々木克孝, 野矢 厚 : “ Ta₂N陽極酸化膜キャパシタの耐熱特性と酸化膜厚の関係 ” , 電子情報通信学会春季大会 (1993年3月)
2. 山根美佐雄, 湊谷 幸一, 佐々木克孝, 野矢 厚 : “ Ta及びTa₂N陽極酸化膜キャパシタの耐熱特性に及ぼす化成電圧低減の効果 ” , 電子情報通信学会春季大会 (1994年3月)
3. 山根美佐雄, 佐々木克孝, 阿部 良夫, 野矢 厚 : “ 酸化膜厚を低減させた際のTa₂N陽極酸化膜キャパシタの耐熱特性について ” , 電気関係学会北海道支部連合大会 (1994年10月)

第4章

まとめ

本章では、これまで第1章から第3章までに述べてきた検討結果の主要点をまとめることによって、本報告書全体のまとめとする。

第1章では、リアクティブスパッタ法によって化学量論的な Ta_2N 化合物膜の作製条件を検討すると共に、この膜を用いて作製した比較的厚い酸化膜厚（160V化成）を有する陽極酸化膜キャパシタの電気的特性を、Ta及び窒素添加したTa-N膜のそれと比較検討した。その結果、次の諸点が明らかとなった。

- 1) Ta_2N 化合物膜の陽極酸化膜を用いた薄膜キャパシタでは、酸化膜厚が比較的厚い場合は、450℃程度の熱処理温度までであれば、特性劣化のない耐熱性に優れた薄膜キャパシタが実現できることがわかった。
- 2) このことは、従来のようにTaに窒素添加して下地金属内への酸素拡散を物理的に抑制する方策よりも、 Ta_2N 窒化物中のTa-N間の化学結合の安定性を利用し、Taの酸化に対してのエネルギー的活性化過程をより高いものとして設定するという、本研究の着想の有用性を示すものと推察された。

第1章でも述べたように、 Ta_2N 化合物膜を用いた陽極酸化膜キャパシタでは、高耐熱な特徴を付加できることがわかったが、同時に同一化成電圧に対して得られる静電容量値は、ほぼ半減することも知られた。そこで第2章では、Taの代わりに Ta_2N 化合物膜を用いることの真の優位性を確認するため、160V化成したTa陽極酸化膜キャパシタのCの値に相当するまで酸化膜厚を低減させた場合、その耐熱的な特徴がどの程度まで保持できるかを明らかにするため、80V化成した Ta_2N 陽極酸化膜キャパシタの損失特性（ $\tan \delta$ 、TCC）と漏れ電流特性に及ぼす熱処理温度の影響を調べた。その結果、次の諸点が明らかとなった。

- 3) Ta_2N 陽極酸化膜キャパシタの化成電圧を80Vまで低減させた場合でも、その $\tan \delta$ とTCCには、400℃程度までの温度であれば、熱処理を施すことによっても熱劣化は生じないことがわかった。
- 4) 一方、この Ta_2N 陽極酸化膜の直流電気伝導機構は、80Vまで化成電圧を低減させても、印加電圧20V程度までは酸化膜厚によらずほぼ同一の機構に従うことがわかった。
- 5) またこの時の漏れ電流の大きさは、熱処理温度300℃程度までほとんど変化ないが、350℃では急増することがわかった。但し、Ta陽極酸化膜の場合と比較すると、漏れ電流の面でも耐熱性の向上は明白なことが確認できた。

第3章では、第2章で示された Ta_2N 陽極酸化膜キャパシタの耐熱要因を、オージェ電子分

光分析やX線光電子分光分析によって検証することを試みると同時に、第2章で行った酸化膜厚の低減を更に進め、薄膜化の下限も検討した。その結果、以下の諸点が明らかとなった。

- 6) . 80V化成した Ta_2N 陽極酸化膜キャパシタを $450^{\circ}C$ 以上で熱処理することで生じる特性劣化の原因には、Ta陽極酸化膜キャパシタの場合と同様に酸化膜中の酸素原子が下地 Ta_2N 層方向へ拡散することの影響の他、Al上部電極自体の熱酸化と電極 / 酸化物界面の崩壊が関与していることがわかった。
- 7) . 同時に、陽極酸化前のTa膜では $200^{\circ}C$ 程度以上の熱処理によって表面酸化が進行するのに対して、 Ta_2N 化合物膜の場合は $300^{\circ}C$ 以下ではほとんど進行せず、 Ta_2N 化合物膜自体の耐熱酸化性が大きいことがわかった。そのため、陽極酸化膜の下地金属となっている Ta_2N 層中への酸素拡散はより高温まで抑制され、結果的に Ta_2N 陽極酸化膜キャパシタでは高耐熱な特徴を得ることができる。
- 8) . 次にこの Ta_2N 陽極酸化膜キャパシタでは、化成電圧30V程度まで酸化膜厚の薄膜化を図った場合でも、前報の160V化成したTa陽極酸化膜キャパシタの場合より耐熱性を向上させ得ることがわかり、しかもこの時に得られるCは、160V化成したTa陽極酸化膜キャパシタの3倍以上の値が実現できることがわかった。
- 9) . またこの場合により高温で生じる熱劣化の要因の一つには、Al上部電極の酸化の影響も関与していることが明らかとなったが、TiNやPtなどの酸化しにくい材料を電極として用いれば、更に耐熱特性を改善できると考えられる。更に、キャパシタ特性の周波数依存性の検討も必要と考えられるので、これらのことは今後の検討課題としたい。

以上のことより、本研究はほぼ当初の予定通り順調に遂行することができ、所要の成果は達成できたものと評価することができる。