

# タンタル系固溶体合金の陽極酸化膜による 薄膜コンデンサの作製とその信頼性の評価

課題番号 13650329

平成13年度～平成14年度科学研究費補助金  
(基盤研究(C)(2)) 研究成果報告書



00008668527

平成15年6月

研究代表者 佐々木 克孝

(北見工業大学工学部教授)

## はじめに

各種電子機器や電子装置を構成する際、その電子回路の構成要素部品に不可欠な素子の一つとしてキャパシタがある。キャパシタ素子としては、Ta や Al の陽極酸化膜キャパシタが広く実用に供されている。特に Ta 陽極酸化膜キャパシタは、高信頼性の精密級キャパシタとして以前から多くの研究がなされ、有用な素子としての地位を不動のものとしている。しかしながら、Ta 陽極酸化膜キャパシタには、優れた初期特性を示す反面、200°C程度以上の雰囲気温度に保持すると、 $\tan \delta$  や TCC、及び漏れ電流が増加する等、熱劣化しやすいという欠点がある。

このような欠点を改善するためには、Ta 膜中に比較的高濃度の窒素を含有させたり、Ta の窒化物膜を利用したりすれば、熱処理に生じる酸化膜中の酸素原子の下地金属方向への拡散が抑制されるため、有効な改善策となる。しかしながら、この方策では、膜中に取り込まれている窒素原子が陽極酸化反応に関与せず、そのまま微小なガスバブルとして酸化膜中に内包されることとなるため、双極子密度が減少することになり、その結果、得られる比誘電率の減少が生じる。

比誘電率の顕著な減少を伴わず、耐熱性を改善する方策としては、Ta と他の弁金属との金属間化合物膜の陽極酸化膜を利用することが考えられる。何故ならば、一般的に化学量論的な金属間化合物は、硬度が大きく、高温での熱的安定性にも優れているので、容易に熱酸化し難いと考えられる事に加えて、金属間化合物として Ta と組み合わせるべきもう一方の金属が、Ta と同様に陽極酸化可能な弁金属であれば、未酸化のまま酸化膜中に内包されるような現象は生じないものと期待されるからである。そこで我々は、前回  $\text{Al}_3\text{Ta}$  等の金属間化合物に着目し、その陽極酸化膜キャパシタを作製し、電気的特性を評価した結果、高耐熱化と同時に、比誘電率の低下も抑制可能となることを見出し、論文としても既に公表したところである。

しかしながら、 $\text{Al}_3\text{Ta}$  の陽極酸化膜キャパシタでは、 $\text{Ta}_3\text{N}$  等の Ta 窒化物の陽極酸化膜キャパシタの場合よりも高誘電率化が図れるという長所はあるものの、Al の酸化物である  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の比誘電率は約 9 程度であり、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  の値約 25 と比較すると小さいという事実のため、同一酸化膜厚で Ta 陽極酸化膜キャパシタに匹敵する比誘電率を有するキャパシタを実現することは困難と言わざるを得ない。加えて、化学量論的な金属間化合物を用いるという前提上、得られる合金組成比

542  
5275

00008668527

を自由を選択する事はできず、おのずとその組成に制限があることも否めない事実である。

そこで、必ずしも化学量論的な金属間化合物を用いずとも、一般に異種金属を固溶させることによって合金化すれば、硬度が大きくなるという特徴はしばしば観察される現象であるので、もし合金化によって熱酸化し難くなるのであれば、Ta 系の固溶体合金膜を用いても耐熱性の向上は可能ではないかと着想した。その際、 $Ta_2O_5$  と同程度の比誘電率を示す弁金属の酸化物のそれに着目すると、 $HfO_2$  は約 21 で  $ZrO_2$  は約 25 であるので、Ta-Hf 及び Ta-Zr の合金膜の陽極酸化物を用いれば、 $Al_3Ta$  金属間化合物陽極酸化膜の場合よりも高誘電率化が図れ、且つ、耐熱性の向上も同時に可能となるものと期待した。但し、 $HfO_2$  及び  $ZrO_2$  は近年  $SiO_2$  に代わる high-k 材料として注目されているものの、それらの陽極酸化膜キャパシタのキャパシタ特性や漏れ電流特性は十分に調べられておらず、特に極めて薄い陽極酸化膜キャパシタの電気的特性や漏れ電流機構はほとんど解明されていない。

従って、本研究では、まず最初に Hf 及び Zr 単体の陽極酸化膜キャパシタを作製し、そのキャパシタ特性、漏れ電流特性、及び電気伝導機構を調べ、その上で、Zr は高温領域では Ta に自由に固溶するので、Ta 系固溶体合金として Ta-Zr 合金に着目し、その陽極酸化膜キャパシタの作成方法や電気的諸特性について検討した。以下に、それら検討から得られた諸結果をまとめて示すことによって、本報告書とするものである。

## 本報告書の構成

- 第1章 陽極酸化法で作製した  $\text{HfO}_2$  絶縁体膜の電気的特性 . . . . . (5)
- 第2章 陽極酸化法で作製した  $\text{ZrO}_2$  誘電体薄膜の  
キャパシタ特性と漏れ電流機構 . . . . . (10)
- 第3章 Ta-Zr 合金による陽極酸化膜キャパシタの電気的特性に及ぼす  
熱処理温度と酸化膜厚低減の効果 . . . . . (16)

## 研究組織

研究代表者：佐々木克孝（北見工業大学教授）

研究分担者：阿部 良夫（北見工業大学助教授）

〃 : 川村みどり（北見工業大学助手）

研究協力者：山根美佐雄（北見工業大学技官）

〃 : 新海 聡子（日本学術振興会特別研究員 PD）

## 研究経費

平成13年度 : 2100 千円  
平成14年度 : 1100 千円  
計 3200 千円

## 研究業績

### 1. 学術論文

- (1) 渡辺大介, 後藤智利, 山根美佐雄, 佐々木克孝, 阿部良夫: Ta-Zr 合金による陽極酸化膜キャパシタの電気的特性に及ぼす熱処理温度と酸化膜厚低減の効果, 電子情報通信学会論文誌, vol.J85-C, No.6, pp.544-461 (2002-06)
- (2) H.Yanagisawa, M.Kamijyo, S.Sasaki, Y.Abe and M.Yamane: Electrical Properties of  $\text{HfO}_2$  Thin Insulating Film Prepared by Anodic Oxidation, Jpn. J. App. Phys., vol.41, No.8, pp. 5284-5287 (2002-07)
- (3) M.Kamijyo, T.Onozuka, S.Shinkai, K.Sasaki, M.Yamane and Y.Abe: Capacitor Property and Leakage Current Mechanism of  $\text{ZrO}_2$  Thin Dielectric Films Prepared by Anodic Oxidation, Jpn. J. App. Phys., vol.42, No.7A, pp.未定 (2003-07)

### 2. 口頭発表

- (1) 渡辺大介, 後藤智利, 山根美佐雄, 佐々木克孝, 阿部良夫: Ta-Zr 合金による熱的に安定な高誘電率陽極酸化膜キャパシタの作製, 電子情報通信学会全国大会 (2002年3月)
- (2) 上城政博, 小野塚具丈, 新海聡子, 佐々木克孝, 山根美佐雄, 阿部良夫: 陽極酸化で作製した  $\text{ZrO}_2$  誘電体膜のキャパシタ特性と漏れ電流機構, 応用物理学会春季全国大会 (2003年3月)