Ti, Ta 陽極酸化膜の熱刺激電流による考察

千葉大学 石田 春雄

千葉大学 田中国昭

千葉大学 国吉 繁一

1. ま え が き

いわゆる、バルブ金属の陽極酸化膜はキャパシタ、MIS など受動、能動素子として用いられている。陽極酸化膜の表面に対向電極を蒸着し、基板金属-酸化物-対向電極のいわゆる MIM 構造の電子伝導、絶縁破壊は酸化物中のトラップ濃度、トラップ単位に影響される。

筆者らは、さきに非水溶液中で化成した TiO_2 について、これらの関係について検討を行なった⁽¹⁾が、さらに熱刺激電流 (TSC) によりトラップ濃度、トラップ単位の詳細な研究を行なった。さらに Ta について化成水溶液が異なる場合 (H_3PO_4 , H_2SO_4 , HNO_3) 化成火花電圧、漏れ電流が変化する現象を TSC の考察により明らかにした。

2. TSC について

〈2・1〉 トラップによる放電⁽²⁾⁽³⁾ 電子を捕獲しているトラップが分布している場合、両極間を短絡すると誘電体中に電界零の面が発生し外部回路に電流が流れる。再トラップがないものとし、トラップ電荷による電界を F 、トラップ密度を $n_t(x)$ とすると、ポアソンの方程式より

$$\frac{dF}{dx} = -\left(\frac{e}{\epsilon_s \epsilon_0}\right) n_t(x) = \rho_t(x)/\epsilon \quad (1)$$

$$F = -\frac{e}{\epsilon_s \epsilon_0} \int_{x^*}^x n_t(x) dx \quad (2)$$

ただし、 $F(x^*)=0$ 、 d を誘電体の厚さとする、

$$\int_0^d \int_{x^*}^x n_t(x') dx' dx = 0 \quad (3)$$

の関係がある。

絶縁物中のトラップ密度の分布はトラップの準位、位置の関数であるため近似的に次式で与えられるものと仮定し、

$$\begin{aligned} h(E, x) &= h(E_0, x_0) f'(E, x) \\ &= h(E_0, x_0) f(E) g(x) \quad (4) \end{aligned}$$

x, E はそれぞれトラップの位置、トラップのエネルギーを示し、 $h(E_0, x_0)$ はトラップが存在する境界状態におけるトラップ密度を示す。 $f(E)$ はエネルギー状態により定まるトラップ密度、 $g(x)$ は空間的分布により定まる密度を示す。

$$j = \mu \rho_f(x) F(x) \quad (5)$$

ρ_f, ρ_t はそれぞれ自由キャリアとトラップされているキャリアによる電荷密度、 μ はキャリアの移動度を示す。次に自由キャリア濃度 $n_f(x)$ 、トラップされているキャリアの濃度 $n_t(x)$ は

$$n_f(x) = N_c \exp\{E_f(x)/kT\} \quad (6)$$

$$n_t(x) = \int_{E_l}^{E_u} \frac{h(E, x) dE}{[1 + \exp\{E - E_f(x)\}/kT]} \quad (7)$$

ここで、エネルギー準位は価電子帯のバンドエッジを零としている。 $E_f(x)$ は擬似フェルミ準位、 E_l はトラップの最低エネルギー準位、 E_u は最高エネルギー準位を示す。また N_c は伝導帯中の電子の有効状態密度を示し、 k はボルツマン定数を示す。

一般に誘電体中の電界が増加すると伝導帯中の電子が増加し、擬似フェルミ準位は熱平衡状態から伝導帯に向かって移動する。この場合、トラップのエネルギー

Thermally Stimulated Current in Ti and Ta Anodized Films.
By H. ISHIDA, Member, K. TANAKA, Member & S. KUNIYOSHI, Non-member (Faculty of Engineering, Chiba University).

石田春雄：正員，千葉大学工学部電気工学科
田中国昭：正員，千葉大学工学部電気工学科
国吉繁一：千葉大学大学院修士課程

ギーの分布を次のように仮定する。

$$f(E) = \exp\{-(E - E_t)/kT_c\} \quad \dots\dots\dots (8)$$

T_c はトラップ分布の特性温度とする。

擬似フェルミ準位がトラップの分布する準位の中にあるものと仮定すると

$$n_t(x) = \int_{E_t}^{E_f(x)} h(E, x) dE + \int_{E_f(x)}^{E_u} h(E, x) \exp\left(\frac{E_f(x) - E}{kT}\right) dE \quad \dots\dots\dots (9)$$

(9)式で電界が十分大きく、擬似フェルミ準位が最高のトラップ準位の上にあるときは第2項は無視することができる。(4), (6), (9)式より

$$n_t(x) = h(E_t, x_0) g(x) kT_c \left\{ \exp\left(\frac{E_f(x) - E_t}{kT_c}\right) - \exp\left(\frac{E_t - E_t}{kT_c}\right) \right\} \\ \simeq h(E_t, x_0) g(x) kT_c \exp\left\{\left(\frac{E_f(x) - E_t}{kT_c}\right)\right\} \quad \dots\dots\dots (10)$$

(10), (1), (5), (6)式より

$$\{F(x)\}^{(l+1)/l} = \frac{l+1}{l} \frac{e h(E_t, x_0) kT_c}{\varepsilon \exp(E_t/kT_c)} \times \left(\frac{j}{e \mu N_c}\right)^{1/l} \int_0^x g(x) dx \quad \dots\dots\dots (11)$$

ここで, $l = T_c/T$ を示す。(11)式より

$$j = e^{l-1} \mu N_c \left\{ \frac{\varepsilon \exp(E_t/kT_c)}{h(E_t, x_0) kT_c} \right\}^l \left(\frac{l}{l+1}\right)^l \times \left(\frac{2l+1}{l+1}\right)^{l+1} \frac{V^{l+1}}{m_d^{2l+1}} \quad \dots\dots\dots (12)$$

ここで

$$m_d = \left\{ \frac{2l+1}{l+1} \int_0^d \left[\int_0^x g(x) dx \right]^{l/(l+1)} dz \right\}^{(l+1)/(2l+1)} \quad \dots\dots\dots (13)$$

m_d を実効厚さと呼び $g(x)=1$ とおくと $m_d=d$ となり, (12)式は次のようになる

$$\left(\frac{j}{e \mu N_c}\right)^{1/l} = \frac{\varepsilon \exp(E_t/kT_c)}{e h(E_t, x_0) kT_c} \frac{l}{l+1} \times \left(\frac{2l+1}{l+1}\right)^{(l+1)/l} \frac{V^{(l+1)/l}}{d^{(2l+1)/l}} \quad \dots\dots\dots (14)$$

(11), (14)式より

$$F(x) = \frac{2l+1}{l+1} \frac{V}{d^{(2l+1)/(l+1)}} x^{l/(l+1)} \quad \dots\dots\dots (15)$$

(15), (1)式より

$$n_t(x) = -\frac{\varepsilon}{e} \frac{dF}{dx} = -\frac{\varepsilon}{e} \frac{l(2l+1)}{(l+1)^2} \times \frac{V}{d^{(2l+1)/(l+1)}} x^{-1/(l+1)} \quad \dots\dots\dots (16)$$

(16), (3)式より

$$x^*/d = \{(l+1)/(2l+1)\}^{(l+1)/l} \quad \dots\dots\dots (17)$$

l の変化に対する x^*/d の変化を求めると

l	1	2	3	4	5	6	7	8	∞
x^*/d	0.444	0.465	0.474	0.480	0.483	0.486	0.488	0.489	0.5

となり, $l=1$ の場合のバンド図を示すと第1図(A)のようになる。このとき外部回路に流れる総電荷は

$$dQ_{\text{ext}} = e A n_t(x^*) dx^* \quad \dots\dots\dots (18)$$

A は電極面積を示す。したがって, 外部回路に流れる電流は

$$I_{\text{ext}} = e A n_t(x^*) dx^*/dt \quad \dots\dots\dots (19)$$

(19)式より単一, 一様なトラップでは外部回路に電流が流れない。

〈2・2〉トラップによる TSC TSC は低温で光

(A) トラップを有する誘電体を短絡したときのバンド模型
(A) Band scheme of dielectric with traps which has shorted.

(B) 種々のトラップ分布および電極条件でのバンド模型
[(a)~(c)はオーミック接触, (d)~(f)はブロック接触]
(B) Band scheme of dielectric with various trap distributions and two contact conditions.

第1図

Fig. 1.

または電界による過剰キャリアをトラップさせ、光をしゃ断した状態で温度上昇を行ない、励起キャリアを外部回路に電流として検出する方法であり、光感性半導体については古くから行なわれている方法である。近年、誘電体について、この方法がトラップならびに双極子のふるまいの検出に用いられている。Perlman 氏⁽⁴⁾は零コレクタ電圧で再トラップが遅い場合と速い場合について、温度上昇の過程を $T = T_0 + \beta t$ として次の理論式を与えている。再トラップが遅い場合

$$\text{TSC} = \frac{\mu e^2 \delta^2 n_{i0}^3 \tau}{2 \varepsilon d} \exp \left\{ -\frac{E_a}{kT} \right. \\ \left. - \frac{2}{\beta \tau_0} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{E_a}{kT} \right) dT \right\} \quad \dots\dots (20)$$

ただし、 E_a は活性化エネルギー、 τ は自由電子の寿命、 τ_r はトラップされた電子の寿命で $\tau_r = \tau_0 \exp(E_a/kT)$ 、 n_{i0} はトラップにおける電子の初期密度、 δ は電極より電子が注入された距離を示す。

再トラップが遅い場合は

$$\text{TSC} = \frac{\mu e^2 \delta^2 n_{i0} N_c}{2 \varepsilon d N_i \tau} \exp \left\{ -\frac{E_a}{kT} \right. \\ \left. - \frac{2}{\beta N_i \tau} \int_{T_0}^T N_c \exp \left(-\frac{E_a}{kT} \right) dT \right\} \quad \dots\dots (21)$$

ただし、 N_c は伝導帯の等価状態密度、 N_i はトラップ密度、 β は温度上昇率、 n_{i0} はトラップの初期密度を示す。Collecting voltage (以下、コンタクタ電圧と呼ぶ) を印加した場合については Haering 氏⁽⁷⁾により与えられている。

Simmons 氏⁽⁵⁾⁽⁶⁾は同種の金属を電極とする金属-絶縁物-金属(MIM)について、絶縁物中の禁制帯内にトラップが分布しているものとして、電圧を印加しない場合の金属と絶縁物の仕事関数とキャリアの拡散の関係を求めている。

第1図(B)-(a)~(c)図はオーミック接触を、(d)~(f)図はブロック接触を示す。(a)図は接触前の状態、(b)図は接触後の状態で絶縁物のフェルミ準位が金属のフェルミ準位以下にある場合で、両電極より拡散するキャリアにより、バンドが対称的に曲がっている。(c)図は二つのフェルミ準位が一致した場合で、絶縁物の内部は、表面から静電的にしゃへいされている。(d)図は(a)図に、(e)図は(b)図に、(f)図は(c)図に対応している。

(b)図から(c)図に移行する臨界状態すなわち静電的なしゃへいが起こる最小の絶縁物の厚さは

$$L_i = \left(\frac{2}{\alpha} \right) \ln \left\{ 2 \left(\frac{\psi_i - \psi_m}{kT} \right) \right\} \quad \dots\dots (22)$$

(22)式より一方の電極より拡散する電荷による厚さを δ_0 とすると

$$\delta_0 = \left(\frac{1}{\alpha} \right) \ln \left\{ 2 \left(\frac{\psi_i - \psi_m}{kT} \right) \right\} \quad \dots\dots (23)$$

ここで、 $\alpha^2 = e^2 n_i / \varepsilon$ 、 n_i : トラップ密度、 ψ_i : 絶縁物の仕事関数、 ψ_m : 金属の仕事関数である。バイアス電圧 V を印加した場合、オーミック接触では

$$\delta = \left(\frac{1}{\alpha} \right) \ln \left\{ 2 \left(\frac{\psi_i - \psi_m + eV}{kT} \right) \right\} \quad \dots\dots (24)$$

ブロック接触においては

$$\delta = \left(\frac{1}{\alpha} \right) \ln \left\{ 2 \left(\frac{\psi_m - \psi_i + eV}{kT} \right) \right\} \quad \dots\dots (25)$$

となる。

3. 実験方法

焼なました純度 99.9%、厚さ 0.1mm の Ti, Ta はくにそれぞれ Ti, Ta 線をリードとして溶接し、前処理の後、陽極酸化を行なっている。前処理は化成膜の漏れ電流、誘電特性に顕著な影響を及ぼすため、慎重に行なう必要がある。

Ti の前処理は低級酸化物、水酸化物の生成を防ぐため洗浄液としてアルコールを用い、前処理液としては HF(60%)、HNO₃(80%) の 1:9 の混合液またはアルコールで希釈した溶液を用いている。トリクレンならびにアルコールで洗浄後、乾燥を行ない化成を行なう。化成液は H₃PO₄、ジメチルスルフォキシド [(CH₃)₂SO] 15:85 の混合非水溶液で、浴温は 50°C、化成電流密度は 5mA/cm²、化成電圧は 100V で定電流化成を行なう。2時間後の化成終了時の電流いわゆる残余電流は 0.1~0.01μA/cm² である。なお、漏れ電流は化成電圧よりはるかに低い電圧を印加したときの電流をいう。

Ta の前処理は HF(60%)、HNO₃(80%) の 1:9 の水溶液で行ない、化成液は H₃PO₄、H₂SO₄、HNO₃ の各水溶液を用いている。なお、Ti は化成溶液が少なく上記一種についてのみ化成を行なった。浴温 50°C、化成電流密度 2mA/cm²、2時間化成を行ない残余電流は 0.1~0.01μA/cm² である。Ti, Ta とも化成終了後 Au を蒸着して対向電極とし、その面積は 4.8×4.8mm² である。

TSC の測定は光をしゃ断した真空室の中で高温よりバイアス電圧 V_0 を印加して低温まで冷却を行ない、コレクタ電圧 V_c を印加しない場合と、印加した場合について一定速度の温度上昇 β (deg/s) により求める。活性化エネルギーはサーマルクリーニングを行ないアレニウスプロットより求めている。またピーク

を分析するため、一定の温度区間バイアスを印加する方法を用いている。この場合、バイアス印加温度を T_{bon} 、しゃ断温度を T_{boff} としている。

4. 実験結果

第2図は TiO_2 の TSC とサーマルクリーニングを行なった結果で、200K 付近と 275K 付近にピークをもつ二つの山よりなり、第3図はそのアレニウスプロットである。第4図は第3図より求めた活性化エネルギーと T_{boff} の関係を示し、0.17~0.22eV, 0.43, 0.53eV の3区間よりなる。

第5図は TSC の山の面積とバイアス電圧の関係を示し、200K, 275K 付近にピークをもつ TSC はともにバイアス電圧の増加に対して飽和している。

第6図の A は Ta_2O_5 の TSC を示し、375K 付近

第2図 TiO_2 の TSC のサーマルクリーニング
Fig. 2. Thermal cleaning of TSC in TiO_2 .

第3図 TiO_2 の TSC のアレニウスプロット
Fig. 3. Arrhenius plot of TSC in TiO_2 .

第4図 TiO_2 膜の活性化エネルギーの T_{boff} 依存性
Fig. 4. T_{boff} dependence on activation energy of TSC in TiO_2 film.

第5図 放出電荷量の V_b 依存性
Fig. 5. V_b dependence on ejected charge from TiO_2 film.

第6図 Ta_2O_5 膜の TSC のクリーニング特性
Fig. 6. Cleaning characteristics in Ta_2O_5 films.

第 7 図 Ta_2O_5 膜の活性化エネルギーの $T_{b\text{off}}$ 依存性

Fig. 7. $T_{b\text{off}}$ dependence on activation energy of TSC in Ta_2O_5 films.

第 8 図 Ta_2O_5 膜の放出電荷量のコレクタ電圧依存性

Fig. 8. Collecting bias dependence on ejected charge from Ta_2O_5 film.

第 1 表
Table 1.

化成液の種類	活性化エネルギー (eV)
H_3PO_4	0.80~0.83
H_2SO_4	0.68~0.69
HNO_3	0.62~0.63

にピークを示すが、275K 付近に肩をもつ曲線となり、サーマルクリーニングの結果をわかりやすくするため肩の部分のバイアスは 20V、ピーク部分は 12V としてある。

第 7 図は Ti の場合と同様、アレニウスプロットより活性化エネルギーを求め、活性化エネルギーと $T_{b\text{off}}$ の関係を求めた曲線であり、0.5, 0.83, 1.14eV の三つの区間よりなる。

第 8 図はコレクタ電圧を変えた場合の TSC の山の面積から求められる電荷と V_c/V_b の関係を示し、肩

第 9 図 TiO_2 膜を流れる漏れ電流のアレニウスプロット

Fig. 9. Arrhenius plot of leakage current in TiO_2 films.

の部分、ピークの部分とも飽和の傾向を示している。以上、第 6 図より第 8 図までは H_3PO_4 5% で陽極酸化を行なった Ta_2O_5 について求めた結果であり、化成液を変えた場合 TSC の特性はほとんど同じであり、肩の部分の変化は見られないが、ピークの部分の活性化エネルギーが変化する。第 1 表はこれらの関係を示す。

5. 検 討

第 9 図は TiO_2 の漏れ電流と $1/T$ の関係を示し、第 10 図は第 9 図の電流値を三つの部分に分けて解析したものである。すなわち、低温領域から温度依存性のない $I_2=5.0 \times 10^{-10}$ (A) を仮定すると、高温領域で指数関数的に変化する電流 I_1 と中間領域で変化する I_3 を求めることができる。この活性エネルギーは第 4 図の活性化エネルギー 0.17~0.22eV, 0.43eV と良い一致を示している。0.53eV については第 9 図の高温域についてのデータが不足しているため現われていないものと考えられる。

第 11 図は双極子が分極状態 $1'-2'$ より脱分極により 1-2 に移る場合のエネルギー障壁の変化を示し、これによる TSC は次式で与えられる。

$$\text{TSC} = N \frac{p^2 E_b}{3kT_{\text{bon}}} 2K \exp\left(-\frac{H_0}{kT}\right) \times \exp\left\{-\frac{2K}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{H_0}{kT'}\right) dT'\right\} \dots\dots\dots (8)$$

第 10 図 TiO_2 膜の漏れ電流の温度依存性の解析

Fig. 10. Analysis of temperature dependence of leakage current in TiO_2 films.

第 11 図 TSC のための双極子模型

Fig. 11. Dipole polarization model for TSC.

..... (26)

ただし、 $p=ea$ は双極子モーメント、 E_b は電界、 H_0 はバリアの高さ、 K は定数、 N は双極子数を示す。したがって、双極子の場合 TSC の山の面積すなわち放出電荷とバイアス電圧は比例関係にある。これに対してトラップによる場合は (24), (25) 式に示すように (20) 式の δ がバイアスに対して対数関数となり飽和の傾向を示す。また、コレクタ電圧を変化した場合の TSC の山の面積と V_c/V_b についても同様な関係が考えられる。したがって、第 5 図より TiO_2 の場合、その飽和特性より 0.17~0.22 eV, 0.43~0.53 eV のエネルギー準位ともトラップであると推定される。

代表的な酸化層の TSC として日野氏⁽⁸⁾は高周波スパッタした SiO_2 により $\text{Al-SiO}_2\text{-Al}$ を作り TSC の実験を行なった結果、230 K と 380 K 付近にピークがあり、230 K 付近のピークは双極子モデルであると説明している。すなわち、トラップ中心からなる 2 安定位置間の電子の遷移であると考えている。また 380 K

のピークはトラップによることを、TSC の山の面積とバイアス電圧の関係ならびに V_c/V_b と TSC の山の面積より求めている。更に Si を熱酸化した $\text{Si-SiO}_2\text{-Al}$ の MIS 構造の場合は、単一のトラップのピークがあることを報告している。

H_3PO_4 の水溶液で化成した Ta_2O_5 は一つの肩と一つのピークをもつ TSC を示し、肩の部分の活性化エネルギーは 0.5 eV、ピークの部分は 0.83 eV であり、さらに高温部で TSC は増加を示し、この部分の活性化エネルギーは 1.14 eV である。

第 8 図に示す飽和特性より、0.5 eV の準位ならびに 0.72 eV の準位ともトラップであると考えられる。1.14 eV の準位については電極と Ta_2O_5 との界面分極によるものではないかと考えられる。なお、第 8 図のコレクタ電圧の飽和値より求めたピーク部分および肩の部分のトラップ密度は、それぞれ $4.2 \times 10^{22}/\text{m}^3$ および $2.5 \times 10^{22}/\text{m}^3$ である。

第 1 表の化成液による深いトラップ準位の形成は、 H_3PO_4 (0.80~0.83 eV), H_2SO_4 (0.68~0.69 eV), HNO_3 (0.62~0.63 eV) となり、 PO_4^- がいちばん深く、次いで SO_4^- , NO_3^- とイオン価数の大きい順になっている。基の原子価がトラップ準位を決定している。第 12 図に示す $I-V$ 特性より、酸化膜の漏れ電流は HNO_3 がいちばん大きく、 H_2SO_4 , H_3PO_4 の順に減少している。また、DC の絶縁破壊電圧は H_3PO_4 が大きく、 H_2SO_4 , HNO_3 の順に減少している。

電子伝導機構をプールフレネル形とすると、フェルミ準位の位置により 1~2 に変わる γ を仮定して

$$I/F = \sigma_0 \exp \left\{ -(\Phi_{PF} - \Delta\Phi_{PF}) / \gamma k T \right\}$$

ただし、 σ_0 : 導電率、 Φ_{PF} : 伝導帯からドナまでの深さ、 $\Delta\Phi_{PF}$: 電界により減少した Φ_{PF}

第 12 図 Ta 陽極酸化膜の漏れ電流-電圧特性

Fig. 12. $I-V$ characteristics of Ta anodic oxide films.

の変化分, k : ボルツマン定数, T : 絶対温度

また前報⁽¹⁾で述べたように, 温度を一定とした場合は熱破壊の式から破壊臨界電界 $F_b^{1/2} \propto \Phi_{PF}$ となる。 Φ_{PF} が大きければ漏れ電流が少なく, 絶縁破壊電圧が大きい。したがって, トラップ準位についても同様なことがいえる。

基のトラップ準位への影響は, 結果から考察する限り, 化成中の酸化膜表面で起こるものと考えられ, 負の原子価が多いほど電子トラップを容易にし, 深い準位を形成すると考えられる。しかしながら, 現段階ではこの効率が基または不純物が構造中に取り込まれることによるか, あるいは化成液により化成過程が異なるため酸化膜の構造や組成が変化することによるかは, 今後の検討をまたなければならない。

6. む す び

Mott 氏ら⁽⁹⁾ は陽極酸化は高温酸化における指数法則と同じであると説明しているが, 電解液による影響

を除けば, 高温酸化に準ずる安定した酸化法であることが TSC による考察より明らかになった。

TSC の考察により酸化膜のトラップ準位, 濃度の決定が容易であり, その結果 Ta_2O_5 は TiO_2 よりトラップ準位が大きく, 漏れ電流, 絶縁破壊電圧などの点ですぐれている。界面分極についてはさらに検討の必要がある。

最後に実験に協力された学部学生 深沢啓児, 藤井盛両君に感謝します。

(昭和 49 年 2 月 5 日受付, 同 49 年 5 月 7 日再受付)

文 献

- (1) 石田・田中・土田: 電気学会論文誌 93-A, 167 (昭 48-4)
- (2) J. Lindmayer: J. Appl. Phys. 36, 196 (1965)
- (3) J. Sworakowski: *ibid.*, 41, 222 (1970)
- (4) M.M. Perlman: *ibid.*, 41, 2365 (1970)
- (5) J.G. Simmons: J. Phys. Chem. Solids 32, 2581 (1971)
- (6) J.G. Simmons: J. Phys. D 4, 613 (1971)
- (7) R.R. Haering: Phys. Rev. 117, 451 (1960)
- (8) 日野: 電気学会論文誌 93-A, 465 (昭 48-11)
- (9) N.F. Mott: Reports Prog. Phys. 12, 163 (1948~1949)