タンタル陽極酸化膜の絶縁性における窒素ドーピングの効果

中村 好伸・山本 智彦・岡本 康成・森本 弘・赤木与志郎

シャープ(株) ☎632 天理市機本町 2613-1

(1993年6月4日受付, 1993年10月1日掲載決定)

Effect of Nitrogen Doping in Insulational Character of Anodically Oxidized Film of Tantalum

Yoshinobu NAKAMURA, Tomohiko YAMAMOTO, Yasunari OKAMOTO,
Hiroshi MORIMOTO and Yoshiro AKAGI

SHARP Corporation, Corporate Research and Development Group
2613-1 Ichinomoto, Tenri, Nara 632

(Received June 4, 1993: Accepted October 1, 1993)

Effects of nitrogen doping on the electric insulation of anodically oxidized films of Ta have been investigated. As to the undoped oxide films, the relation between electric leak current and applied voltage changed from ohmic to space charge limited and finally to Poole-Frenkel relation as the voltage was increased. The leak current increased by a factor of 10^2 at an applied voltage of 20 V as a result of annealing at 350°C.

On the other hand, the relation between electric leak current and voltage of nitrogen doped oxidized films was only ohmic, independent of the applied voltage and the leak current at 20 V was $10^5 \sim 10^7$ times as small as that of undoped films. The decrement depended greatly on the amount of doped nitrogen, and annealing of films also caused the current to decrease further.

These experimental facts suggest an important role of the nitrogen atoms in the insulation of the oxide films. These phenomena can be interpreted by that the number of electrons contributing to the electric conduction becomes small because Ta atoms which are not bonded to oxygen can be terminated by the doped nitrogen atoms.

1. 緒 言

TFT-LCD のゲート絶縁膜としては、プラズマ CVD 法で形成される酸化膜や窒化膜が用いられる。しかし、プラズマ CVD 膜は、チャンバ内面に付着した膜に剝離によってダストが生じるなどにより、膜にピンホールが発生することは避けられない。このピンホールにより絶縁性が低下することを低減するために、Ta を電極材に用い、これを陽極酸化して形成した TaO_x と SiO_x あるいは SiN_x の二重絶縁膜構造が考えられ^{1,2)}、一般的に用いられている。したがって、Ta 陽極酸化膜には SiO_x あるいは SiN_x 成膜のためのプラズマ CVD プロセスを経たあとに高絶縁性を保持していることが要求される。

そこで本研究では、Ta 陽極酸化膜をキャパシタに用いた際に熱安定性において効果が見られた³⁾ N ドーピングについて、絶縁性の観点からその効果および電界強度による伝導機構の違いについて報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

試料は、CORNING 社製 7059 ガラス (127 mm × 127 mm) を基板として、インライン式平行平板型 DC マグネトロンスパッタリング装置で、まずスパッタガスとして Ar を用いて Mo を 100 Å 成膜した上に、 N_2 流量を変えた Ar と N_2 の混合ガスを用いて Ta を 3000 Å 成膜 (127 mm × 117 mm) したものを陽極酸化して作製し

Table 1 Sputtering gas (Ar and N₂) flow rate in deposition of Ta film.

Sample No.	Ar gas	N ₂ gas
N 1	50 sccm	0 sccm
N 2	↑	2 sccm
N 3	↑	4 sccm
N 4	↑	6 sccm
N 5	↑	8 sccm

た。ただし、Mo は Ta を α -Ta 単相に揃えるための下地として成膜した。また、基板温度は 423 K、プラズマパワーは、Mo 成膜時が 0.5 kW、Ta 成膜が 2.0 kW とした。その他の成膜条件を **Table 1** に示す。

つぎに酒石酸アンモニウム水溶液 (5.43 mol/l) 中で、電圧が 160 V になるまでは電流が一定 (電流密度: 0.112 mA/cm²) で、電圧が 160 V になった後は電圧が一定 (160 V) になる定電流一定電圧法で化成開始から合計 3 時間陽極酸化を行った。化成温度は 297 K とした。このとき約 1500 Å の Ta が陽極酸化されて約 3000 Å の酸化膜になり、N ドープ量が多いほど陽極酸化後の Ta 膜厚、および化成により作製された酸化膜厚ともやや薄くなる傾向があったが、その差は約 200 Å 以下と小さかった。ここで、タンタル表面にプラスチックコートを行うことにより酸化領域が 50 mm×100 mm に一定になるようにした。

その後、陽極酸化を行った各陽極酸化試験料の一部をプラズマ CVD 雰囲気と同様の 20 Pa, 623 K の H₂ 雰囲気中で 30 分間熱処理を行った。

2.2 測定条件

陽極酸化膜の絶縁性評価には I-V 特性測定を行った。酸化膜表面に 2 mm×2 mm の Al を蒸着し上部電極、陽極酸化されなかった Ta を下部電極とした MIM 構造を作製し、Al 側に ~+20 V の電圧を **Fig. 1** に示すように印加し、各電圧下での 20 分後のリーク電流値いわゆる 20 分値を読み取った。装置は YHP 社製 4140 B を用いた。

Fig. 1 A method for applying voltage in the measurement of I-V characteristic.

また、膜中の窒素の深さ方向分布は日立製 IMA-3 型 2 次イオン質量分析装置を用いて測定し、膜厚は SIMS 分析において Ta 強度が急激に減少するまで測定した後のエッチングクレータの深さを Rank Taylor Hobson 社製 Tarystep を用いて測定した。ただし、陽極酸化膜の SIMS 分析試料には帯電防止のために表面に数百 Å の Au 蒸着を行った (膜厚測定用試料には Au 蒸着は行っていない)。

3. 結果および考察

3.1 I-V 測定結果

3.1.1 N ドープなし試料

Sample No. 1 の陽極酸化膜において、Al 側に +0.05 V ~ +20 V 印加したときの I-V 特性を **Fig. 2** に示す。Fig. 2 から熱処理の有無によらず、電圧が高くなるにつれて急激にリーク電流値が高くなることがわかる。また、熱処理によりリーク電流値が 20 V 印加時で 2 けた程度上昇していることがわかる。

一般に Ta 陽極酸化膜の伝導機構は次式で表わせる Poole-Frenkel 伝導であるといわれている⁴⁾。

$$J = \sigma_0 (kT/\beta)^2 (\beta E^{1/2}/kT - 1) \exp(\beta E^{1/2}/akT) \quad (1)$$

$$\sigma_0 = q\mu N_z (N_d/N_t)^{1/2} \exp\{-(E_d + E_t)/2kT\} \quad (2)$$

$$\beta = (q^3/\pi K\epsilon_0)^{1/2}$$

Fig. 2 I-V characteristic of sample No. 1 of anodic oxide.

Fig. 3 Poole-Frenkel plot for sample No. 1 of annealed anodic oxide.

$$K=n^2$$

J : 電流密度, k : ボルツマン定数, T : 絶対温度

E : 電界強さ, q : 電子電荷量, μ : 電子移動度

N_d : ドナー密度, N_t : トラップ密度, ϵ_0 : 真空誘電率

E_d : ドナー準位のエネルギーレベル

E_t : トラップ準位のエネルギーレベル

n : 屈折率

変形し, 文献値を代入すると,

$$\ln \{J/(0.01294 \cdot E^{1/2})\} = 0.01294/a \cdot E^{1/2} + (\ln \sigma_0 + 8.695) \quad (3)$$

となり, $E^{1/2}$ に対し $\ln \{J/(0.01294 \cdot E^{1/2})\}$ をプロットすると直線関係になる。実際に熱処理後の試料について測定した J , E 値を代入し, プロットすると Fig. 3 のようになり, 高電界領域で直線関係にあり, Poole-Frenkel 伝導であることがわかる。しかし, 低電界領域で直線にのらず, Poole-Frenkel 伝導以外の伝導機構によるものであることが考えられる。そこで低電界領域の伝導機構について明らかにするために, リーク電流密度と電界強度 (電圧) の関係を調べた。その結果, Fig. 4 に示すように 5000 (V/cm) 以下の低電界領域では電界強度に対して E/J 値が一定で, 22000 (V/cm) から 60000 (V/cm) の範囲では V^2/J 値が一定であることがわかる。これは,

Fig. 4 Relationship between electric leak current and applied voltage for sample No. 1 of annealed anodic oxide.

全体的に低電界側にシフトするものの熱処理前の Ta 陽極酸化膜についても同様であった。

E/J 値が一定であるということは, 次式よりオーミック伝導であることを示している。

$$J=nq\mu \cdot E \quad (4)$$

よって $E/J=\text{const.}$

また, V^2/J 値が一定であるということは, 次式よりリーク電流が空間電荷制限電流であることを示している。

$$J=9\epsilon n\mu/\{d^3(n+n_t+n_d)\} \cdot V^2 \quad (5)$$

d : 間隔, V : 電圧

よって $V^2/J=\text{const.}$

以上のことから N ドープを行っていない Ta 陽極酸化膜の伝導機構は, 低電界領域からオーミック伝導領域→空間電荷制限電流領域→Poole-Frenkel 伝導領域と変わることがわかった。

つぎに Poole-Frenkel 伝導のみであると考えられる高電界領域で Poole-Frenkel プロットを行い, 直線の傾き, Y 切片から (3) 式中の a 値および σ_0 値を求めると, 熱処理前が $a=1.07$, $\sigma_0=2.83 \times 10^{-14}$, 熱処理後が $a=1.52$, $\sigma_0=7.84 \times 10^{-12}$ となる。ここで, a はドナー・トラップの相互作用を表わす指標でドナー, トラップの密度が低く, 互いに影響を及ぼさないときは $a=1$ となり, 密度が高くなり, 影響を及ぼすと $a>1$ となる。したがって, 実験結果から熱処理前は $a \approx 1$ だったのが熱処理により a 値が増加したことから, 陽極酸化膜中のドナー, トラップ密度が増加したことが考えられる。また, σ_0 については熱処理により 2 けた程度増加している。(2) 式に注目すると, 2 けた程度増加する項は, $(N_d/N_t)^{1/2}$ である。先に述べたように a 値から N_d , N_t が増加し, さらに σ_0 から $(N_d/N_t)^{1/2}$ が 2 けた程度増加したことから, 熱処理によりトラップ密度が高くなり, さらにその増加より 4 けた程度大きい割合でドナー密度が高くなったことが考えられる。

3.1.2 N ドープ試料

Sample No. 2 の陽極酸化膜において, Al 側に +5 V ~ +20 V 印加したときの I-V 特性を Fig. 5 に示す。Fig. 5 より熱処理の有無によらず今回の測定範囲電圧では I-V 特性がオーミックで, また熱処理によりリーク電流値が 1/2 程度に減少している。これは N ドープを行ったすべての陽極酸化膜について同様の傾向である。

Fig. 6 に N ドープを行った試料について, I-V 特性測定の傾きから求めた比抵抗値と, 後述 (3.2.2) の SIMS 分析による Ta 陽極酸化膜中の平均 N 濃度の関係を示す。Fig. 6 より膜中の N 濃度が高いほど比抵抗値が高くなる。N ドープを行わなかった場合と

Fig. 5 I-V characteristic of sample No. 2 of anodic oxides.

Fig. 6 Relationship between ρ and nitrogen concentration for anodic oxides.

比べると 20 V 印加時で、熱処理前で約 5 けた、熱処理後で約 7 けた程度リーク電流値が減少している。以上のことから、絶縁性に対して N ドープの効果があることが確かめられた。

3.2 SIMS 分析結果

3.2.1 陽極酸化前 Ta 中の N 分布

Fig. 7 に陽極酸化前の各金属 Ta 膜中の N の深さ方向分布を示す。Fig. 7 から表面および界面でやや N が多くなる傾向があるが、深さ方向にほぼ均一に分布してい

Fig. 7 Depth profiles of N in Ta before anodic oxidation.

Fig. 8 Depth profiles of N in anodic oxides of Ta before annealing.

ることがわかる。膜中の平均濃度は Sample No. 2~No. 5 の順に 1.9×10^{21} , 3.4×10^{21} , 5.3×10^{21} , 7.3×10^{21} (atoms/cm³) となり、流量にほぼ比例する。

3.2.2 陽極酸化膜中の N 分布

Fig. 8 に熱処理前の各陽極酸化膜中の N の深さ方向分布を示す。この分布は各試料とも熱処理によっても変化しなかった。Fig. 8 より N ドープを行った試料でも表面から約 700 Å 深さ程度の領域では、N ドープを行わなかった試料と同程度の濃度しか分布していないことがわかる。これは、本論文では記述しないが、金属 Ta が陽極酸化される過程において、Ta の一部が陽極酸化膜/金属界面で酸素と結合し酸化物となってその場に留まらずに、界面で Ta イオンとなり溶液/陽極酸化膜界面まで移動した後酸化物となるという過程を経たことに起因すると考えられる。

さらに、N ドープ量が少なくなるほど約 700 Å 深さから Ta 界面までの領域で N 分布の均一性が乏しく、陽極酸化前の金属 Ta 中の N 分布形状と大きく異なっている。

3.3 考 察

N ドープにより I-V 特性がオーミックになって、比抵抗値が高くなり、熱処理によりさらに比抵抗値が高くなる原因についての考察を行う。

一般に Ta 陽極酸化膜は O 不足により n 型の半導体性が生じることと、酸化膜中の N 量が多いほど比抵抗値が高くなることを考え合わせると、N ドープにより比抵抗値が高くなった原因として、ドープされた N が O 不足を補い、Ta と結合することにより電気伝導に寄与する電子が減少したことが考えられる。また、熱処理により比抵抗値が高くなる原因としては、伝導電子を供給する O や N と結合していない Ta が、熱処理により結合していなかった N と結合することにより減少し、その結果伝導電子の数が減少したためであると考えられる。

4. ま と め

- ①Nドーピングを行わない Ta 陽極酸化膜の伝導は、I-V 特性から電界が強くなるにつれて、オーミック伝導→空間電荷制限電流→Poole-Frenkel 伝導と変化する。
- ②Nドーピングを行わない Ta 陽極酸化膜は熱処理により絶縁性が悪くなり、その原因として膜中のドナー、トラップ密度が高くなることが考えられる。
- ③Nドーピングすることにより Ta 陽極酸化膜の伝導機構がオーミック伝導になって、比抵抗値が著しく高くなり、N量が多いほど比抵抗値が高くなる傾向にある。
- ④Nドーピングを行った Ta 陽極酸化膜は熱処理を加えることにより、さらに比抵抗値が高くなる。

⑤Nドーピングにより Ta 陽極酸化膜の絶縁性が著しく良くなる原因として、ドーピングされたNがO不足を補い、Ta と結合することにより、伝導電子の数が減少したためであると考えられる。

文 献

- 1) M. Ikeda, M. Dohjo and T. Aoki: Japan. J. Appl. Phys. **6**, 1565 (1987).
- 2) M. Katayama, H. Morimoto, S. Yasuda, T. Takamatu, H. Tanaka, M. Higikigawa: SID88 Digest (1988) p. 310.
- 3) 佐々木克孝, 平田憲太郎, 野矢 厚, 梅沢利二: 電子情報通信学会論文誌, C-II, **J73** (10), 643 (1990).
- 4) P. L. Young: J. Appl. Phys. **47**, 235 (1976).