バルブ金属の金属間化合物のアノード酸化と コンデンサへの応用

佐々木 克 孝*, 尾 関 雅 彦*

Anodic Oxidation of Intermetallic Compound Composed of Valve Metals and Its Application to Capacitor Devices

Katsutaka SASAKI* and Masahiko OZEKI*

Key Words Intermetallic Compound, High Dielectric Constant, Heat-proof Property, Thin Dielectric Layer

バルブ金属の金属間化合物のアノード酸化膜をコンデンサに適用すれば、高誘電率化、酸化膜厚の薄層化、高耐熱性の付与といった特徴を具備させ得る。このことを Al_3Hf や Al_3Zr を例として解説する。

1. はじめに

アノード酸化皮膜を用いたコンデンサとしては、Al コンデンサおよび Ta コンデンサが最も一般的である。特に Ta コンデンサは、比誘電率が比較的大きい上に、絶縁耐圧も高いなどの優れた初期特性を示し、 Ta_2O_5 は DRAM 用のコンデンサ材料としても有用と考えられている¹⁾。しかしながら Ta アノード酸化膜コンデンサには、大気中で 200°C 程度以上の温度に保持すると、誘電損 ($\tan \delta$) や容量温度係数 (TCC) が増加するばかりでなく、漏れ電流も増大し、デバイス機能が劣化する欠点がある^{2),3)}。その原因は、熱処理時にアノード酸化膜中の酸素原子が下地金属方向へ拡散するためである。そこでこの欠点を改善するため、Ta 中に比較的高濃度に窒素を添加することで、酸素拡散を物理的に抑制することが試みられてきた⁴⁾。この発想を更に一歩進めると、アノード酸化皮膜の下地金属が酸化され難い安定な化合物であれば化学結合の安定性を利用できるため、下地金属方向への酸素拡散はより顕著に抑制できるものと期待される。そこで我々は、 Ta_2N 化合物膜や Al/Hf 交互連続積層膜などのアノード酸化を試み、これらのコンデンサでは 400°C 程度まで耐熱性を改善できることを報告してきた^{5),6)}。

特に Al/Hf 交互連続積層膜のアノード酸化膜コンデンサの場合には、Al と Hf の積層構造の薄層化を図るほど、より優れたコンデンサ特性が得られることが分かっている⁶⁾。Al/Hf の薄層化の極限は Al-Hf 均一合金であり、合金が化学量論的な金属間化合物であれば、抵抗率も低いものと期待される。しかも、一般に金属間化合物は硬度が大で高温での安定性に優れているので、熱酸化もされ難いものと思われる。そこで連続交互スパッタ法にて化学量論的な Al_3Hf 金属間化合物膜を作製しその特性を評価したところ、安定相である正方晶の Al_3Hf 化合物は少なくとも 500°C まで安定であり、かつ 22 $\mu\Omega\text{cm}$ と Ta_2N 化合物より 1 桁程度小さな抵抗率を有することがわかった⁷⁾。

従って、このようなバルブ金属同士の金属間化合物をアノード酸化膜コンデンサに用いればアノード酸化が可能なばかりでなく、下地電極となる金属間化合物の抵抗率も小で等価直列抵抗が小さいので低損失な特性が得られ、かつその優れた熱的安定性を利用できるので耐熱性の向上も図れるものと期待される。加えて、 HfO_2 の比誘電率は 20~22 であるので⁸⁾、高誘電率化が図れるなどの利点もあると思われる。そこで我々は、実際に Al_3Hf 金属間化合物のアノード酸化膜コンデンサを作製し、極めて高耐熱で高信頼性に富んだコンデンサを実現できることを最近報告した⁹⁾。本解説では、 Al_3Hf および Al_3Zr の金属間化合物を例として、バルブ金属の金属間化合物によるアノード酸化膜コンデンサでは、い

* 北見工業大学 (〒090-8507 北海道北見市公園町 165)
Kitami Institute of Technology (165, Koen-cho, Kitami-shi,
Hokkaido 090-8507)

かに優れた電氣的諸特性が得られるかについて紹介する。

2. Al_3Hf アノード酸化膜コンデンサの 電氣的特性

Al_3Hf 金属間化合物膜のアノード酸化は、2 wt.% のホウ酸アンモニウム水溶液中で定電流一定電圧法で室温にて行われた。アノード酸化反応の進行過程は、通常の単一の弁金属の場合と同様であり、化成電圧に対応した鮮明な干渉色を示し、構造的にはアモルファスであった。電氣的特性の評価に当たっては、アノード酸化皮膜上に $2 \times 2 \text{ mm}^2$ の寸法の Al 膜を上部電極として真空蒸着することで平行平板型コンデンサとしている。

このようにして作製したコンデンサ特性の化成電圧依存性を図 1 に示す。図中には、これまで最も耐熱的なことで知られている Ta_2N アノード酸化膜コンデンサの $\tan \delta$ の化成電圧依存性も、比較のため併せて示されている。この図中の 160V 化成した Al_3Hf コンデンサの静電容量は 1900 pF であり、同一条件で作製した Al のその約 1.4 倍となっている。単純に Al 原子の中の 1 原子が Hf 原子に代わることで Al_3Hf アノード酸化膜となり、酸化膜厚は Al と同じと仮定すれば、比誘電率は Al の場合の 1.3 倍となるはずであるので、静電容量の面から高誘電率化が図られていることが確認できる。またこのコンデンサの特徴は、化成電圧を減少させて酸化膜厚の低減を図っても、 $\tan \delta$ や TCC の増加することなく静電容量の増大を実現できることにある。このことは、同図中に示されている Ta_2N の場合の $\tan \delta$ と比較すれば明白である。その理由は、本系のアノード酸化皮膜は欠陥が少なく、緻密で様な酸化膜になっているためと思われる。

次に、この Al_3Hf アノード酸化膜コンデンサの漏れ電流特性を、化成電圧をパラメータとして図 2 に示す。この図中の漏れ電流特性は、Al 上部電極に正の電圧を印加した場合の結果であるが、電圧の極性による違いは

認められなかった。また同図には、160V 化成した Ta_2N アノード酸化膜コンデンサの漏れ電流特性も併せて示されている。化成電圧を低減させて酸化膜厚の薄層化を図ると、膜厚の低減に伴って実効的な電界強度が増大するため、漏れ電流は増加する。しかしながらその値は、80V 化成、20V 印加電圧に対して 10^{-11} A 台であり、160V 化成の Ta_2N の場合よりなお 1 桁程度低い。また 30V 化成、10V 印加の場合は 10^{-10} A 台、10V 化成、5V 印加の場合は 10^{-9} A 台と非常に小さな値が得られ、漏れ電流特性の面からも、このコンデンサでは酸化膜厚の十分な薄層化が可能ながわかる。

次に、このコンデンサの耐熱性を評価するため、 200°C から 540°C までの範囲で大気中 2 時間の熱処理を行った。図 3 に、160V 化成した Al_3Hf コンデンサのコンデンサ特性および漏れ電流特性に及ぼす熱処理温度の影響が示されている。図 3(a) には、160V 化成した Ta_2N コンデンサの $\tan \delta$ に及ぼす熱処理温度の影響も併せて示されている。この図からわかるように、これまで最も耐熱的とされてきた Ta_2N コンデンサの場合、 $\tan \delta$ は 450°C で増加傾向に転じ、 500°C では急増するのに対して、本系では容量、 $\tan \delta$ 、TCC のいずれも 540°C まで単調に減少するのみで、損失特性は熱処理温度の増加に伴ってむしろ改善されることがわかる。図 3(b) に示した漏れ電流特性においても、 540°C まで熱処理温度を増加させても、その値は単調に低減し、図 3(a) の $\tan \delta$ や TCC の結果と良く対応する。従って、本系によるコンデンサは極めて耐熱的であり、高信頼性に富んでいると言える。

但し、多くのアノード酸化膜コンデンサでは、酸化膜厚が薄くなればなるほど、より低い温度から劣化が生じ易くなる。そこで、80V 化成、30V 化成および 10V 化成した Al_3Hf コンデンサについても、同様に種々の温度で大気中 2 時間の熱処理を行った。その結果、80V

図 1 Al_3Hf コンデンサのコンデンサ特性と Ta_2N コンデンサの $\tan \delta$ に及ぼす化成電圧の影響

図 2 Al_3Hf コンデンサの漏れ電流特性に及ぼす化成電圧の影響と 160V 化成した Ta_2N コンデンサの漏れ電流特性

図3 160V 化成した Al_3Hf コンデンサのコンデンサ特性と漏れ電流特性に及ぼす熱処理温度の影響；(a) コンデンサ特性，(b) 漏れ電流特性

化成と 30V 化成したコンデンサでは、540°C 熱処理後に試料は短絡状態となり、10V 化成では、500°C 熱処理後に短絡状態となることが知られた。しかしながら、図4に示されている 30V 化成した Al_3Hf コンデンサのコンデンサ特性の熱処理温度依存性からもわかるように、試料が短絡状態となる直前の 500°C 程度の温度では、むしろ損失特性は改善されている。従って酸化膜厚の十分な薄層化を図っても、基本的に高耐熱な特徴を保持できると言え、この点も、Ta や Ta_2N のコンデンサと異なる特徴として特筆できる⁹⁾。

3. Al_3Hf アノード酸化膜のキャラクターゼーション

これまで述べてきたように、 Al_3Hf のアノード酸化膜を用いたコンデンサでは、高誘電化、酸化膜厚の薄層化、および高耐熱性の付与といった要請を満足することが可能である。そこでその理由を理解するため、アノード酸化膜自体のキャラクターゼーションを検討した。まず最初に 160V 化成したアノード酸化膜について、540°C 熱処理後の XRD パターンが検討された。しかし、アモルファス状態の酸化膜の部分的結晶化や、下部電極の酸化に伴うと思われる Al 酸化物や Hf 酸化物に対応する回折ピークも認められなかった。従って、 Al_3Hf アノード酸化膜自体が熱的に高安定であることが、その理由の一

図4 30V 化成した Al_3Hf コンデンサのコンデンサ特性に及ぼす熱処理温度の影響

つと言える。次に、30V 化成したアノード酸化膜を対象として、フーリエ変換赤外分光法と X 線光電子分光法により酸化膜内部の化学状態に及ぼす熱処理温度の影響が調べられた。その結果、試料が短絡状態となる直前の 500°C までは、化学状態に変化は認められず、この酸化膜自体が熱的に高安定であることが確認された。そこで次に、同様に 30V 化成したアノード酸化膜について、オージェ電子分光分析による深さ方向の元素分布が調べられた。その結果は図5に示されている。この図には、熱処理温度 500°C と 540°C のものしか載せていないが、500°C 未満のプロファイルは、500°C のものと大差はない。但し、図5(a)に示されている酸化物領域の厚さをエッチング時間で見積もると、熱処理温度の増加とともにその厚さは若干増加する。このことは、図4に示されている静電容量の減少と良く対応する。また図5(b)より、試料が短絡状態となった 540°C 熱処理後には、酸化物に対応する酸素分布のプラトー領域はほとんど消失しかけており、酸化物中では金属状態の Al がわずかにつながった状態となっていることがわかる。従って、試料が短絡状態となった理由は、このことによるものである。さらに、上部電極の Al 表面と下部電極近傍の Al_3Hf 金属間化合物/酸化物界面に着目すると、熱処理温度の増加に伴う表面・界面の変化の様子は、Al 表面の方が著しい。換言すれば、 Al_3Hf 金属間化合物自体が、熱酸化耐性に優れていると言える。それ故、 Al_3Hf コンデンサが薄層化、高耐熱、高信頼性といった要請に応え得る理由は、前述のアモルファス状態のアノード酸化膜自体が高安定であることに加えて、下地の Al_3Hf 金属間化合物が熱酸化耐性に優れているためと思われる。

4. Al_3Hf と Al_3Zr のアノード酸化膜コンデンサの比較

これまで述べてきたように、 Al_3Hf アノード酸化膜コンデンサでは極めて優れた諸特性を得ることができる。この発想を拡張すると、 ZrO_2 の比誘電率は 22~25 であ

図5 30V 化成した Al_3Hf コンデンサの熱処理後の AES デプスプロファイル：(a) 500°C 熱処理後、(b) 540°C 熱処理後

るので、 Al_3Zr アノード酸化膜コンデンサではさらに高誘電率が図られ、同時に Al_3Hf に匹敵する特性が実現できるのではないかと期待できる。そこで、実際に Al_3Zr コンデンサを作製し Al_3Hf コンデンサとの比較を行った。その結果、 $\tan \delta$ 、TCC は化成電圧 30V 以上では Al_3Hf の場合とほぼ同程度であったが、10V の場合は若干大きめの値が得られた。従って酸化膜厚の薄層化という意味では若干 Al_3Hf より劣るが、図1の Ta_2N の場合のような急増は認められず、この系も薄層化の要請に応え得ると言える。また得られた静電容量で比較すると、160V 化成した場合の値は 2200 pF で、Al コンデンサの場合の約 1.6 倍となる。 Al_3Hf の場合と同様に単純に比誘電率だけで比較すると、Al の場合の約 1.4 倍となるはずであり、容量値の面からはこの系も高誘電率化の要請に応え得ると言える。図6には、 Al_3Zr と Al_3Hf のアノード酸化膜コンデンサの漏れ電流特性の比較を示す。この図からわかるように、 Al_3Zr の方が Al_3Hf より 160V 化成の漏れ電流は幾分小さく、しかも 30V 化成では Al_3Hf の場合に見られた印加電圧 10V 以上での漏れ電流の急増も認められない。従って、初期特性で比較すると、薄層化という点では Al_3Hf より Al_3Zr の方が若干劣るものの、静電容量および漏れ電流の点ではむしろ幾分優れている。次に耐熱性の比較を、160V 化成したコンデンサの $\tan \delta$ を例として図7に示す。この図より、 Al_3Zr コンデンサは、耐熱性という点では若

図6 Al_3Hf と Al_3Zr 金属間化合物のアノード酸化膜コンデンサの漏れ電流特性

図7 Al_3Hf と Al_3Zr 金属間化合物のアノード酸化膜コンデンサの $\tan \delta$ に及ぼす熱処理温度の影響

干 Al_3Hf の場合より劣るが、500°C 熱処理後においても熱処理前の $\tan \delta$ を下廻っているので、この系もまた十分に耐熱的と言える。

5. おわりに

Al_3Hf および Al_3Zr を例として、バルブ金属の金属間化合物によるアノード酸化膜コンデンサは、高誘電率化、酸化膜厚の薄層化、高耐熱性の付与といった電子デバイスへの応用上極めて優れた特性を兼ね備えていることを紹介してきた。同様な発想により、 Al_3Ta 、 Ta_2Al などの金属間化合物へと更に材料を拡張してゆくことも有望と思われ、今後の展開が期待できる。

(1998-11-6 受理)

文 献

- 1) T. Aoyama, S. Yamazaki, K. Imai; *J. Electrochem. Soc.*, 145, 2961 (1998)
- 2) J.M. Schoen, R.C. Pitetti, D. Jaffe; *J. Electrochem. Soc.*, 119, 1215 (1972)
- 3) M.H. Rottersman, M.J. Bill, D. Gerstenberg; *IEEE Trans. CHMT-1*, 137 (1978)
- 4) 佐々木克孝, 平田憲太郎, 野矢 厚, 梅沢利二; 信学論,

J 73-C-II, 643 (1990)

5) 佐々木克孝, 山根美佐雄, 阿部良夫, 野矢 厚; 信学論, J 78-C-II, 113 (1995)

6) 土橋 剛, 梅沢利二, 佐々木克孝, 野矢 厚; 信学論, J 79-C-II, 197 (1996)

7) 新海聡子, 柳沢英人, 川村みどり, 阿部良夫, 佐々木克孝; 信学論, J 80-C-II, 309 (1997)

8) 清水健一, 小林賢三; 表面技術, 46, 14 (1995)

9) 尾関雅彦, 山根美佐雄, 佐々木克孝, 阿部良夫, 柳沢英人, 川村みどり; 信学論, J 81-C-II, 619 (1998)

~~~~~