

学 位 論 文 題 名

多層陽極酸化膜キャパシタの形成過程と
電気的特性に関する基礎的研究

学位論文内容の要旨

混成集積回路用キャパシタ素子として、従来、Ta陽極酸化膜が広く使われてきた。スパッタ法で薄膜に形成した β -Ta膜の陽極酸化膜は、歩留まりも高く、優秀な誘電体になりうるが、熱的安定性に乏しいという難点を持っている。また、近年ICの高密度化、高機能化に伴い熱的に安定な誘電体材料が益々重要になってきており、耐熱性の改善は、他の熱的プロセスを伴う応用への可能性をも拡大するものと期待される。これを解決するため、比較的高濃度の窒素をTaに含有させることにより、薄膜キャパシタの熱的安定性が向上することをRottersmanらが示し、熱処理時の劣化の機構が、陽極酸化膜に本質的に存在する酸化膜と下地金属間の非化学量論的界面層からの下地金属方向への酸素拡散に原因が求められた。そのため、この酸素拡散を保護性酸化膜をつくるAlのような金属と合金化した合金系の陽極酸化膜キャパシタも研究され、比較的低損失なキャパシタが得られているが、合金系の場合、 $\tan \delta$ を長期的に小さな一定値に持続させるのが難しい。本論文は、このような問題解決の一方法として、異種多層金属の陽極酸化によって、誘電率の拡張と低損失化を目指す多層誘電体薄膜キャパシタを提案し、多層化によってキャパシタの耐熱性の改善を果たすことの可能性を検討するため、実験研究を行ったものであり、以下の6章より構成されている。

第1章は序論であり、陽極酸化膜キャパシタの歴史と多層陽極酸化膜キャパシタの提案、本論文の概要などが述べてある。

第2章は、Ta(N)-AlとAl-Ta(N)の2種類の膜構造の2層膜を陽極酸化し、その後、Al上部電極を真空蒸着してAl-Ta₂O₅-Al₂O₃-Al形とAl-Al₂O₃-Ta₂O₅-Ta形のキャパシタを作成し、この2種類の膜構造のキャパシタにおいて、上層膜厚、並びに、化成電圧に対する誘電特性の変化を調べ、これを現象論的に説明している。また、この2層キャパシタのオージェ電子分光分析からAl-Al₂O₃-Ta₂O₅-Ta形のキャパシタで、下層Taから上層Al酸化膜中へTaがマイグレーションしてくることを見出した。このTaのマイグレーションがキャパシタの損失特

性に果たす役割を検討するため、キャパシタを大気中熱処理した場合の熱処理前後の誘電特性、並びに、元素分布を調べた。

その結果、200℃までは、共に熱処理温度の増加に伴って $\tan \delta$ 、TCCの改善が見られた。しかし、300℃の熱処理温度において、Al-Ta₂O₅-Al₂O₃-Al形のキャパシタは損失が増加したが、Al-Al₂O₃-Ta₂O₅-Ta形のキャパシタは損失が増加することなく、 $\tan \delta$ は0.0023まで下がった。このように2種類の膜構造で、熱処理後の特性改善に違いが見られた。また、オージェ電子分光分析から、Al-Ta₂O₅-Al₂O₃-Al形での損失の増加は、Al酸化膜と下地Al金属界面のかなり厚い金属状態と酸化状態の混在した界面層が関係していること、また、Al-Al₂O₃-Ta₂O₅-Ta形の損失の減少は、下層Ta酸化膜と下地金属界面に存在する界面層の酸化状態の回復、並びに、上層Al酸化膜の酸化状態を悪くしている金属状態Al原子の減少による相乗効果であるとの考えが述べられている。

第3章では、第2章のAl-Ta(N)2層陽極酸化膜キャパシタにおいて、特にAl(上部電極)-Al₂O₃-Ta₂O₅-Ta形のキャパシタで、陽極酸化中に下層Taから上層Al酸化膜中へTaがマイグレーションし、上層Al酸化膜の酸化状態に影響を与えていると考えられたが、オージェ電子分光分析だけでは、Taの酸化状態については確認できないのでX線光電子分光分析を用い、更に詳細に検討したものである。また、Al-Al₂O₃-Ta₂O₅-Ta形のキャパシタではベースメタルをTaで作るため、Taの表面方向マイグレーションをあまり大きく抑制できないこと、Ta膜の高抵抗率によるキャパシタのシリーズ抵抗が大きい点を改善するため、Al-Ta(N)-Al3層構造にした。そして、このような3層構造膜の陽極酸化において、上層Al酸化膜中にマイグレーションしたTaがどのような酸化状態で存在し、Al酸化膜の酸化状態にどのような影響を与えるかを熱処理前後のオージェ電子分光分析(AES)とX線光電子分光分析(XPS)で調べた。

その結果、上層Al酸化膜中にマイグレーションしたTaは、金属状態と酸化状態とで混在しているが、金属状態の方がより多く、また、Alは酸化状態で多く存在しているのが知られた。更に、300℃の温度で大気中熱処理した場合は、Alの酸化状態が進むことが認められる。しかし、Taは酸化が進まず、むしろ還元され金属状態に移行する傾向が示唆された。従って、中間Ta膜厚の厚いキャパシタでは、熱処理により上層Al酸化膜中で金属状態のTa原子が増加し、 $\tan \delta$ が増加するが、中間Ta膜厚を適当に制限するなら、上層Al酸化膜の酸化状態の向上により極めて低損失($\tan \delta = 0.0018$)なキャパシタが得られることが述べられている。

第4章は、これら多層金属膜の陽極酸化によるTaマイグレーションの抑制について述べられたものである。特に、Al-Ta系多層金属膜の陽極酸化においては、多層誘電体を構成すべき元素が陽極酸化中に隣接酸化層中にマイグレーションすることによって、ある場合にはキャパシタの誘電特性が劣化することが知られた。このようなマイグレーションを抑制する観点から、陽極酸化の反応機構の異なる金属(Hf、Ta)の組合せとして、Hf-Ta-Hfの3層陽極酸化膜キャパシタを作成して、その電気的特性と得られた多層酸化膜の組成との関連を検討した。その結果、この3層陽極酸化膜ではHf酸化膜中へのTaのマイグレーションが抑制され、より低損失なキャパシタが得られるのがわかった。また、上層Hf酸化膜中にTaがマイグレーションしないことが熱処理後の特性改善にも有効であり、 $\tan\delta$ は0.0015まで低減された。このようなTaマイグレーションの抑制効果はHf酸化膜の成長がアニオン拡散によって支配されるため、Ta酸化物が成長する際の酸化反応領域内の電位勾配が実質的に低下するためであるとの考えが述べられている。

第5章は、Al、Ta及びHfの多層陽極酸化膜の他の組合せとして、Hf-Al、Ta-Hf 2層及びHf-Ta-Al 3層陽極酸化膜キャパシタを作成し、その電気的特性について検討した結果、第4章までの議論との関連で説明できることが示されている。

第6章は総論であり、本論文の金属多層陽極酸化膜キャパシタの電気的特性、並びに、酸化膜の酸化状態との関係がまとめられており、多層陽極酸化膜キャパシタは、その組合せを適切に設定すれば、300℃程度の温度まで耐熱性を維持しながら、低損失で容量値制御が容易な混成集積回路用キャパシタ素子として有用であるとの考えが述べられている。また、付録として巻末に、本学位論文完成のために御指導賜りました諸先生に対する謝辞および引用文献をあげている。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 武 笠 幸 一

副 査 教 授 小 川 吉 彦

副 査 教 授 田 頭 博 昭

副 査 教 授 瀬 尾 眞 浩

学位論文題名

多層陽極酸化膜キャパシタの形成過程と電気的特性に関する基礎的研究

混成集積回路用キャパシタ素子として、従来、Ta陽極酸化膜が広く使われてきた。スパッタ法で薄膜に形成した β -Ta膜の陽極酸化膜は、歩留まりも高く、優秀な誘電体になりうるが、熱的安定性に乏しいという難点を持っている。また、近年ICの高密度化、高機能化に伴い熱的に安定な誘電体材料が益々重要になってきており、耐熱性の改善は、他の熱的プロセスを伴う応用への可能性をも拡大するものと期待される。これを解決するため、比較的高濃度の窒素をTaに含有させることにより、薄膜キャパシタの熱的安定性を向上させることが出来ることが知られている。

本論文では、Ta陽極酸化膜キャパシタの耐熱性の改善を行うための一方法として、異種多層金属の陽極酸化による多層誘電体薄膜キャパシタを提案している。多層化によってキャパシタの耐熱性の改善の可能性の検討、並びに、誘電率の増大を行うための実験的検討を行ったものである。

第1章は序論であり、陽極酸化膜キャパシタの歴史と多層陽極酸化膜キャパシタの提案、本論文の概要などが述べてある。

第2章は、Ta(N)-AlとAl-Ta(N)の2種類の膜構造の2層膜を陽極酸化し、Al上部電極を真空蒸着してAl-Ta₂O₅-Al₂O₃-Al形とAl-Al₂O₃-Ta₂O₅-Ta形のキャパシタを作成し、この2種類の膜構造のキャパシタにおいて、上層膜厚、並びに、化成電圧に対する誘電特性の変化を調べ、これを現象論的に説明している。また、この2層キャパシタのオージェ電子分光分析からAl-Al₂O₃-Ta₂O₅-Ta形のキャパシタで、下層Taから上層Al酸化膜中へTaがマイグレーションしてくることを見出した。このTaのマイグレーションがキャパシタの損失特性に果たす役割を検討するため、キャパシタを大気中熱処理した場合の熱処理前後の誘電特性、並びに元素分布を調べた。その結果、200℃までは、共に熱処理温度の増加に伴ってtan δ 、TCCの改善が見られた。

第3章では、第2章のAl-Ta(N)2層陽極酸化膜キャパシタにおいて、特にAl(上部電極)-Al₂O₃-Ta₂O₅-Ta形のキャパシタで、陽極酸化中に下層Taから上層Al酸化膜中へTaがマイグレーションし、上層Al酸化膜の酸化状

態に影響を与えていると考えられたが、オージェ電子分光分析だけでは、Taの酸化状態については確認できないのでX線光電子分光分析を用い、更に詳細に検討したものである。その結果、上層Al酸化膜中にマイグレーションしたTaは、金属状態と酸化状態とで混在しているが、金属状態の方がより多く、また、Alは酸化状態で多く存在しているのが知られた。中間Ta膜厚の厚いキャパシタでは、熱処理により上層Al酸化膜中で金属状態のTa原子が増加し、 $\tan \delta$ が増加するが、中間Ta膜厚を適当に制限するなら、上層Al酸化膜の酸化状態の向上により極めて低損失なキャパシタが得られることが述べられている。

第4章は、これら多層金属膜の陽極酸化によるTaマイグレーションの抑制について述べられたものである。特に、Al-Ta系多層金属膜の陽極酸化においては、多層誘電体を構成すべき元素が陽極酸化中に隣接酸化層中にマイグレーションすることによって、ある場合にはキャパシタの誘電特性が劣化することが知られた。このようなマイグレーションを抑制する観点から、陽極酸化の反応機構の異なる金属(Hf、Ta)の組合せとして、Hf-Ta-Hfの3層陽極酸化膜キャパシタを作成して、その電気的特性と得られた多層酸化膜の組成との関連を検討した。その結果、この3層陽極酸化膜ではHf酸化膜中へのTaのマイグレーションが抑制され、より低損失なキャパシタが得られることがわかった。

第5章は、Al、Ta及びHfの多層陽極酸化膜の他の組合せとして、Hf-Al、Ta-Hf 2層及びHf-Ta-Al 3層陽極酸化膜キャパシタを作成し、その電気的特性について検討した結果、第4章までの議論との関連で説明できることが示されている。

第6章は総論であり、本論文の金属多層陽極酸化膜キャパシタの電気的特性、並びに酸化膜の酸化状態との関係がまとめられており、多層陽極酸化膜キャパシタは、その組合せを適切に設定すれば、300℃程度の温度まで耐熱性を維持しながら、低損失で容量値制御が容易な混成集積回路用キャパシタ素子として有用であるとの考えが述べられている。

これを要するに、多層陽極酸化膜キャパシタについて形成過程を検討し多層化によりキャパシタの耐熱性の改善がはかれることを示したもので、集積回路工学、電子材料工学、集積プロセス工学の進展に寄与するところ大である。

よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。