

Ta₂O₅系高誘電率絶縁膜の作製

藤川久喜, 野田浩司, 多賀康訓

Preparation of High Dielectric Ta₂O₅-based Composite Films

Hisayoshi Fujikawa, Koji Noda, Yasunori Taga

要 旨

近年注目されている高誘電率の絶縁材料のなかで、電子デバイスへの応用が進められているTa₂O₅膜をSi基板上にスパッタ成膜し、その電気的特性と膜の組成・不純物、ミクロ構造との関係を明らかにした。次に、漏れ電流を減少させて絶縁耐圧を高めるために、Ta₂O₅に添加元素を加えた複合膜を同時スパッタ法で作製し、その電気的特性を調べた。この検討の中で、特にY₂O₃、WO₃を添加すると、比誘電率はほとんど低下させることなく、絶縁特性が大幅に向上することがわかった。これらの複合膜の最大蓄積電荷量（キャパシタ膜の性能）は、Ta₂O₅膜と比べて2倍以上であった。

また、Ta-Y-O複合膜とTa₂O₅膜の漏れ電流の温度依存性を調べた。Ta₂O₅膜は、膜中のトラップを介したPoole-Frenkel型の電気伝導機構を示した。この伝導機構はY₂O₃を添加することで、Fowler-Nordheim型のトンネル伝導に変化した。この変化の原因は、Ta₂O₅膜中のトラップがY₂O₃添加により減少したためであると考えられる。

Abstract

High dielectric insulators have been widely studied for their application to thin film capacitors. Among these insulators, tantalum oxide (Ta₂O₅) is an attractive material for VLSI and optoelectronic devices, because of its high breakdown voltage and dielectric constant.

Electrical properties of Ta₂O₅ and Ta₂O₅-based composite films prepared by magnetron sputtering have been investigated in view of their O/Ta ratios, impurities, and micro structures. As additive oxides, Y₂O₃ and WO₃ were found to be effective materials for improving insulating properties without decreasing their dielectric constant. Furthermore, measurements of the temperature dependence of the leakage current revealed that the conduction mechanism at RT changed from the Poole-Frenkel type to the Fowler-Nordheim tunneling type by adding Y₂O₃ or WO₃ into Ta₂O₅. Based on the detailed analysis of the results, it is concluded that the addition of Y₂O₃ and WO₃ into the Ta₂O₅ film is effective in the reduction of the defect density without high-temperature annealing and alteration of the electrical conduction mechanism of the films.

キーワード

Ta₂O₅, 添加効果, 高誘電率, 絶縁性, 電気伝導機構

1. はじめに

電子部品の薄膜キャパシタ膜や絶縁膜等の用途のために、高誘電率絶縁膜の研究開発が広く行われている。集積化の進んだLSIの熱酸化SiO₂膜に代わる絶縁膜として、高誘電率絶縁膜の成膜方法・電気的特性等が多く報告されている。このような材料のなかでもTa₂O₅

は、比較的比誘電率が高く（20 - 25）、絶縁耐圧が1MV/cm以上と高いことから、様々な成膜手法で検討されてきた。

この5、6年の間に、Shinriki and Nakataらは、キャパシタ膜にTa₂O₅膜を用いて64MbitのDRAMの試作に成功した¹⁾。このようなSiデバイス作製では、トレンチや積層構造への段差被覆性の良さから、Ta₂O₅膜は、

化学気相蒸着 (CVD) 法で成膜されている。そして、オゾンや酸素ガス中での高温度熱処理で、キャパシタ膜として必要な漏れ電流レベルまで、その漏れ電流を減少させている^{2,3)}。

これらの用途以外に、薄膜トランジスタのゲート絶縁膜やエレクトロルミネッセンス (EL) フラットパネルの絶縁膜へも、 Ta_2O_5 膜の応用展開が試みられている。一般に、漏れ電流の少ない Ta_2O_5 膜を作製するためには、高温度での熱処理が必要であるが、EL パネル等のガラス基板上へのデバイス作製の際は、ガラスの軟化点を越える温度での熱処理はできない。そこで、スパッタ法等の低温成膜手法で、高絶縁性の Ta_2O_5 膜を成膜する必要がある。通常のスパッタ法で作製した Ta_2O_5 膜は、絶縁性が低く電子デバイスへの応用は不可能であったが、Nomura and Ogawaらは、反応性スパッタ法で作製した Ta_2O_5 - Al_2O_3 複合膜が、基板温度 200 °C の低温成膜にもかかわらず、実用上十分高い絶縁性を持つことを示した^{4,5)}。つまり、 Ta_2O_5 に酸化物を添加することが、低温で高絶縁性の膜を作製する際に、効果的な手法のひとつであることがわかる。

本報告では、スパッタ法で成膜した Ta_2O_5 膜の電気的特性を把握し、その特性と膜の組成・不純物、ミクロ構造との関係について明らかにした。そして、漏れ電流の低減化のために酸化物添加の効果を調べた。その結果、 Y_2O_3 、 WO_3 の添加により、比誘電率を低下させずに絶縁耐圧を向上させることができた⁶⁻⁸⁾。さらに、この絶縁耐圧向上の要因を解明するために、温度を変えながら電流-電圧 (I-V) 特性を測定し、電気伝導機構を明らかにした⁹⁾。

2. Ta_2O_5 系絶縁膜の成膜

2.1 スパッタ成膜

最適なスパッタ成膜条件を探すために、いろいろな条件で成膜した Ta_2O_5 膜の電気的特性、組成・不純物、ミクロ構造を調べた。成膜装置は、四元独立高周波マグネトロンスパッタ装置を用いた。この装置の基板ホルダーとターゲット間距離は170mmであり、均一な組成・膜厚の複合膜を得るために、一般的な装置より長くなっている。ターゲットには焼結した Ta_2O_5 セラミックス板を用い、基板にはSbドープの(100)Siウエハを基板に用いた。そして、チャンパーを 2×10^{-6} Torr以下に真空排気した後、アルゴンと酸素の混合ス

パッタガスを5.0mTorrまで導入して成膜した。ターゲットへの投入電力を100, 300, 500W, アルゴンと酸素の流量比を10, 30, 50%と変化させ、基板温度は、室温(加熱無)、または300 °Cとした。

次に、電気的特性を改善させるために、 Ta_2O_5 膜中にいろいろな酸化物を添加した複合膜を作製した。この複合膜の作製は、添加する酸化物の焼結体ターゲットと、 Ta_2O_5 焼結体ターゲットとの同時スパッタ法で行ない、ターゲットへの投入電力を変化させることで添加量を制御した。また、複合膜の作製条件は、 Ta_2O_5 膜の最適な条件である基板温度300 °C、アルゴンと酸素の流量比30%、スパッタガス圧5.0mTorrとした。膜厚の違いによる膜のミクロ構造の変化をさけるために、膜厚を20~80nmとした。

2.2 評価法

電気的特性を測定するために、ドットAl電極 (0.2mm²) を Ta_2O_5 膜上にステンレスマスクを介して真空蒸着し、金属 (Al)/絶縁膜 (Ta_2O_5)/半導体 (Si) のMIS構造の試料を作製した。なお、Siウエハ裏面の自然酸化膜は、機械研磨により除去し、全面にAlのオーミック電極を成膜した。次に測定はまず、電流-電圧特性を半導体パラメータ解析装置で測定し、絶縁破壊電界強度 (E_{bd}) を、漏れ電流密度が $1\mu A/cm^2$ のときの印加電界強度と定義して求めた。また、さらに、1MHzの容量測定装置で測定した容量-電圧特性の蓄積モードの容量から、膜の見かけ上の比誘電率を算出した。

膜厚・屈折率は、エリブソメーターで測定した。この際、入射光の波長は540nmとした。また、複合膜中の添加元素の濃度は、ラザフォード後方散乱法 (RBS)、電子線プローブマイクロ分析法 (EPMA) で求めた。さらに、X線回折により結晶構造を調べ、表面形態、ミクロ構造を電界放出型の走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した。組成と不純物は、オージェ電子分光法 (AES) と二次イオン質量分析 (SIMS) で分析した。

3. 結果

3.1 膜の特性とスパッタ条件との関係

Fig. 1, 2, 3に、いろいろな条件で作製した Ta_2O_5 膜の屈折率、比誘電率、絶縁破壊電界強度と堆積速度との関係を示す。堆積速度は、スパッタガス中の酸素流量比と投入電力により変化する。ここで、酸素流量

比は、図に示すように10%と30-50%との二つの範囲に分けた。これは、酸素流量比が30-50%の範囲では堆積速度の変化が少なく、電気的・光学的な特性がほとんど変わらないためである。また、基板温度は、図に示すように室温(加熱無),または300°Cである。

Fig. 1に、 Ta_2O_5 膜の屈折率の堆積速度依存性を示す。屈折率は、基板温度に強く依存し、基板温度300°C

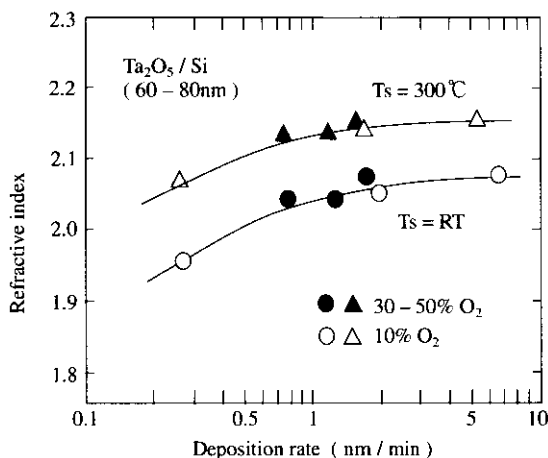


Fig. 1 The dependence of the refractive index of the Ta_2O_5 films on the deposition rate.

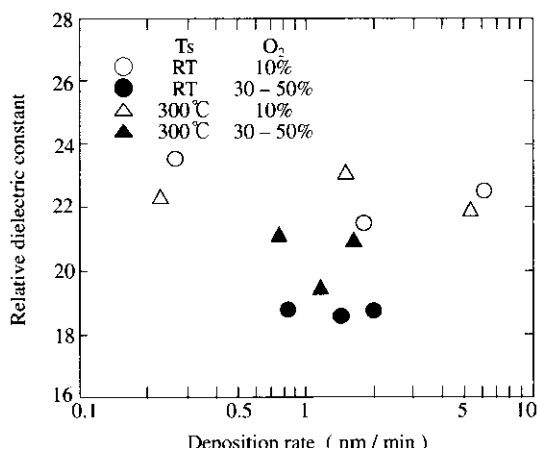


Fig. 2 The dependence of the relative dielectric constants of the Ta_2O_5 films on the deposition rate.

成膜すると、室温で成膜するより大きくなっている。また、堆積速度が大きくなるに従い、その値は徐々に増加している。屈折率は、膜の密度と正の相関があり、300°C程度の基板加熱、堆積速度の速い条件で成膜すると密度の高い膜が得られることが予想される。

Fig. 2に、比誘電率と堆積速度の関係を示す。比誘電率は、屈折率と密接な関係にあるので、屈折率と同様な結果が予想されるが、酸素流量比30-50%で作製した膜の比誘電率は10%で作製した膜より小さくなっており、Fig. 1の結果と異なった傾向を示している。これは、 Ta_2O_5 膜とSi基板界面に、成膜初期に形成される低誘電率 SiO_2 の成長速度が、スパッタガス中の酸素分圧が高いときに速いためと考えられる。つまり、 Ta_2O_5 膜とSi基板界面の SiO_2 膜の成長が、酸素分圧が高い条件で作製した Ta_2O_5 膜の見かけ上の比誘電率を減少させているものと考えられる。

Fig. 3に、絶縁破壊電界強度と堆積速度との関係を示す。この絶縁破壊電界強度は、スパッタガス中の酸素分圧に強く依存しており、30-50%の酸素分圧で作製したとき、1MV/cm以上の値を示している。さらに、この値は、基板加熱、堆積速度が速い条件での成膜で大きくなる。一方、酸素分圧が10%の場合には、今回検討した堆積速度の範囲内で0.8MV/cmにとどまっている。

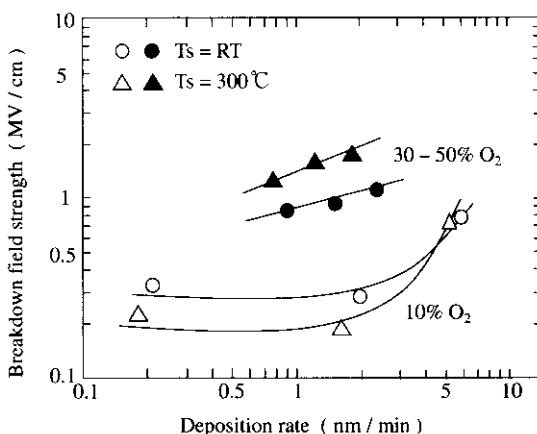


Fig. 3 The dependence of the breakdown field strength of the Ta_2O_5 films on the deposition rate.

次に、 Ta_2O_5 膜の組成・不純物をAESにより分析した。膜表面のハイドロカーボン等の汚染層をアルゴンイオンエッチングで取り除いた後、Ta, O, Cを、それぞれのMNN, KLL, KLL遷移で検出した。Table 1に、いろいろな条件で作製した膜のO/TaとC/(Ta+O)のAES信号のピーク強度比を示す。ここで、これらのO/TaとC/(Ta+O)比は、感度補正をしていない相対的な値である。また、RBSで分析した膜密度、ならびに、堆積速度もあわせて示す。ここで、膜密度はエリプソメトリにより求めた形状膜厚と、RBSの後方散乱収率から求めた質量膜厚との比である。まず、AES分析から得られた結果から、膜中のO/Ta比は、主に酸素分圧に依存しており、酸素分圧が高いとき、膜中のO/Ta比が高いことがわかる。また、酸素分圧が同じとき、不純物のCの混入量は、堆積速度の低下とともに増加している。また、基板温度300 °Cで作製した膜の密度は、室温で作製した膜より高く、Fig. 1の屈折率の傾向と一致している。

以上の結果は、スパッタ法で作製した Ta_2O_5 膜の電気的特性を堆積速度の観点からまとめたものである。これらの結果から、電気的に優れた Ta_2O_5 膜の最適な作製条件は、アルゴンと酸素の流量比：30 - 50%，基板温度：300 °C，投入電力：500W（堆積速度が最も速い条件）であった。ここで、 Ta_2O_5 膜の漏れ電流の起源として、膜中のTa-O_xのポイド、不純物、酸素欠陥等を多くの研究者が指摘している^{4, 10-14}。すなわち、基板加熱をせずに成膜した低密度、低屈折率の膜は、

Ta-O_xなどの構造的な欠陥を多く持っているため、絶縁破壊電界強度が低いと考えられる^{15, 16}。このことは、今回の実験でも同様なことがいえる。Fig. 3に示すように、酸素分圧30 - 50%で作製した試料のなかで、室温成膜した膜の絶縁破壊電界強度は、基板温度300 °Cで成膜した膜より低くなっている。また、酸素分圧10%で作製した試料では、基板温度に関わらず絶縁破壊電界強度は0.8MV/cmと低い。これは、Table 1のAESデータから、成膜中の酸素分圧が低い場合、膜中に多くの酸素欠陥があり漏れ電流が多くなったと考えられる。

また、Table 1の結果から、酸素分圧、基板温度が同じ条件では堆積速度が遅いほど、膜中へのCの混入量が増加していることがわかる。これは、成膜時に基板に到達するTa, Oと残留ガス中のCの粒子数比に対応していると考えられる。実際に四重極質量分析の結果、装置の残留ガス中にCの起源と考えられるCO, CO₂が検出された。また、Hashimotoらは、絶縁特性がスパッタターゲットの純度に依存することを報告し¹⁰、スパッタターゲット中の不純物が、絶縁特性の低下を招くことを指摘している。本検討におけるCもこれらの不純物と同様に、絶縁特性を低下させると考えられる。さらに、本装置の残留ガス圧力は、10⁻⁶Torr台であり、主な残留ガスの水分の分圧はCOやCO₂より一桁以上高い。従って、水の膜中への混入も考慮しなければならない。Ohshioらは、真空中で Ta_2O_5 膜を加熱して水を検出し、 Ta_2O_5 膜からの水の放出は350 °C付近

Table 1 The AES signal peak to peak relative intensity ratio of O/Ta and C/(Ta+O), the packing density D (%) obtained by RBS, and the breakdown field strength E_{bd} (MV/cm) for the samples prepared with various deposition rates R_d (nm/min). Column 1 shows the sputtering conditions; substrate temperature, rf input power, and O₂ fraction of sputtering gas.

Sample	R_d	O/Ta	C/(Ta+O)	D	E_{bd}
300 °C, 100W, 10%	0.21	4.1	0.044		0.21
300 °C, 300W, 10%	1.9	4.3	0.021		0.18
300 °C, 500W, 10%	5.5	4.3	0.018	95	0.70
300 °C, 500W, 30%	1.8	5.2	0.010	90	1.8
300 °C, 500W, 50%	1.4	5.8	0.011	97	1.6
RT, 500W, 10%	6.4	4.1	0.018	87	0.80
RT, 500W, 50%	1.5	4.5	0.009	87	0.85

から始まり、650 程度で完了することを報告している¹⁷⁻²⁰⁾。本検討で作製したTa₂O₅膜中には、SIMS分析で約1%のH⁺イオンが検出された。このH⁺イオンは、OH⁻イオンや水の成分と考えられる。これらのOH⁻イオンや水がTa原子と不安定に結合し、漏れ電流の原因のひとつになっていると考えられる。

3.2 添加元素による絶縁耐压の向上

Al₂O₃, BiO₂, GeO₂, Nb₂O₅, SiO₂, TiO₂, WO₃, Y₂O₃, ZrO₂の中からひとつの添加元素を選び、Ta₂O₅との複合膜を作製した。WO₃の添加量は約3at.%であり、その他の酸化物の添加量は約30at.%である。Ta₂O₅膜と同様に、これらの複合膜の電気的特性をMIS型構造で評価した。ここで、性能指数を、比誘電率と絶縁破壊電界強度の積で定義する。この値は、膜中に蓄えられる最大蓄積電荷量と等価であり、キャパシタ膜としての性能を示す。

まず、Fig. 4に、これらの複合膜の絶縁破壊電界強度と比誘電率を示し、点線で性能指数を示す。酸化物を添加していないTa₂O₅膜の特性は白抜き丸で示し、複合膜の特性は添加元素の元素記号を丸の中に記している。Al₂O₃とSiO₂の添加は、Ta₂O₅膜の絶縁破壊電界強度を向上させるのに効果的であり、比誘電率を向上

させるには、Nb₂O₅が効果的であることがわかる。しかし、これらの複合膜の性能指数はTa₂O₅膜の値と同程度であり、また、Bi₂O₃, GeO₂, ZrO₂, TiO₂の添加においても電気的特性の改善はみられなかった。一方、Y₂O₃とWO₃は、Ta₂O₅膜の比誘電率を低下させずに絶縁破壊電界強度を向上させており、それらの性能指数はTa₂O₅膜の2倍以上に向上している。

ここで、電気的特性の向上に効果的であったY₂O₃, WO₃を添加した複合膜に関して、電気的特性の添加量依存性を調べた。その結果をFig. 5, 6に示した。なお、添加量は、酸化物中の金属元素の原子数比で示し、また、図中の点線でTa₂O₅膜の特性を示した。Fig. 5(a), 6(a)に示すように、絶縁破壊電界強度の観点から、Y, Wの最適な添加量がそれぞれ10-30at.%と2-6at.%であることがわかる。Ta-Y-O複合膜の場合、Y濃度の増加とともに絶縁破壊電界強度が増加し、10-30at.%の範囲で最大の値をとる。この添加量以上にYが添加されると、徐々に絶縁破壊電界強度が低下している。また、Ta-W-O複合膜の場合、少量のWの添加とともに急峻に絶縁破壊電界強度が高くなり、Wの濃度が約3at.%で4MV/cmと最大値をとる。さらに、添加量が増すと急激に絶縁破壊電界強度が低下する。また、これ

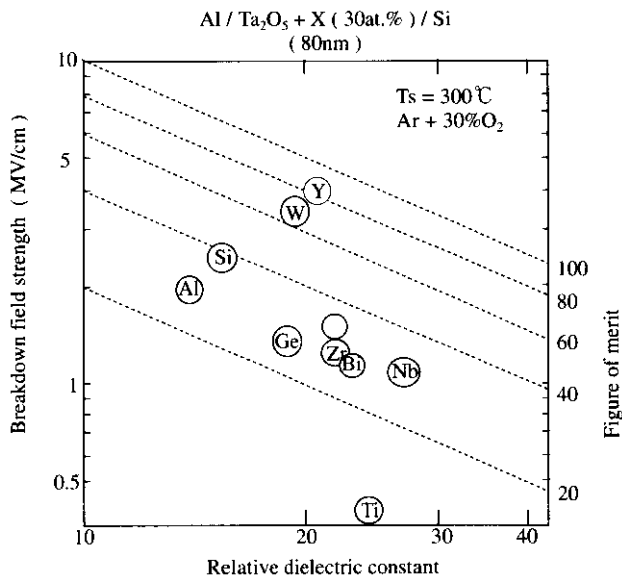


Fig. 4 The relationships between the breakdown field strength and the relative dielectric constant of the composite films. The symbols of the additive element are described in the open circles. The broken lines indicate the value of the figure of merit.

らの複合膜の比誘電率は、Fig. 5(b), 6(b)に示すように、添加量が増加するに従い、単調に変化し添加酸化物の比誘電率の値に近づいている⁶⁾。

次に膜の結晶構造、ミクロ構造について分析した結果について示す。Fig. 7に、熱処理したTa₂O₅膜と複合膜の典型的なX線回折パターンを示す。これらの膜は、酸素雰囲気中で20分間800℃で熱処理したものであるが、熱処理前の膜では、回折ピークは観察されずX線的にアモルファスであった。熱処理した試料のなかで、Ta₂O₅膜とWO₃、Nb₂O₅、Bi₂O₃を添加した複合膜は、図に示すように六方晶系の δ -Ta₂O₅の回折パターンを示すが、他の複合膜では、Y₂O₃添加の複合膜と同様にX線の回折パターンが得られていない。

Fig. 8に、Ta₂O₅膜とY₂O₃、WO₃、Al₂O₃を添加した複合膜のミクロ構造をFE-SEM観察した結果を示す。熱処理していない試料でこれらの観察を行っている。

Al₂O₃添加の複合膜では、膜の構造が非常に緻密で、柱状やファイバー状の構造が観察されていないが、他の試料では、細かい柱状や米粒状の構造が観察されている。

さて、Ta-W-O複合膜のWの最適な添加量は、非常に狭く2-6at.%であった。この最適な添加量は、絶縁性の良好なCVD成膜Ta-Ti-O複合膜の最適Ti添加量と近い値である^{21, 22)}。このCVD膜では、Ta⁵⁺サイトに置換したTi⁴⁺によって酸素欠陥が電荷補償され、絶縁特性が向上したと考えられている。WO₃の添加の場合、Fig. 7に示したように熱処理後Ta₂O₅膜と同じ δ -Ta₂O₅のX線回折パターンを示すことと、W⁶⁺イオン半径はTa⁵⁺イオンと近いことから、W⁶⁺はTa⁵⁺のサイトに置換すると考えられる。つまり、WO₃添加では、CVD膜のTa-Ti-O複合膜とは逆に、水やOH⁻に関連した過剰な酸素をTa⁵⁺のサイトに置換したW⁶⁺が、電荷補償

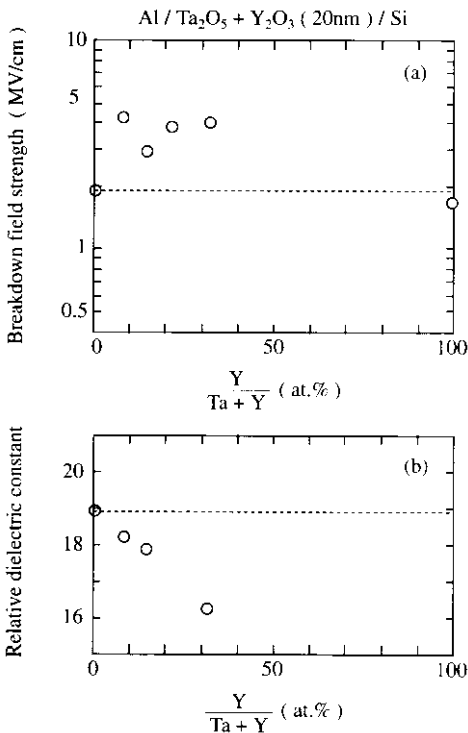


Fig. 5 (a)The breakdown field strength and (b)The relative dielectric constant as a function of the Y concentration.

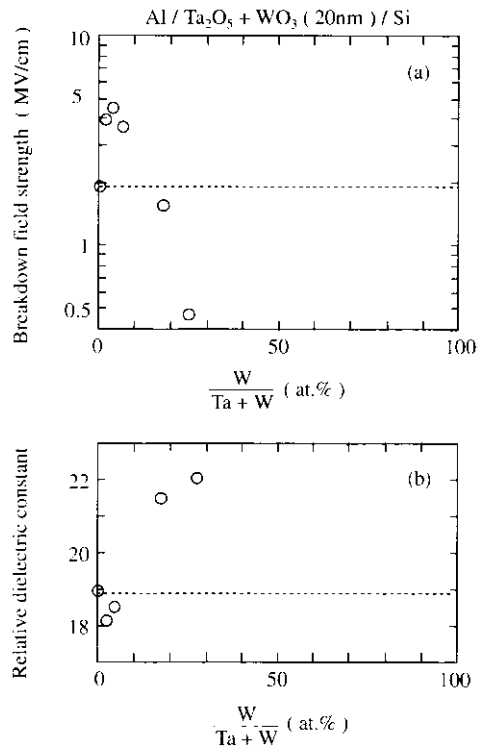


Fig. 6 (a)The breakdown field strength and (b)The relative dielectric constant as a function of the W concentration.

していると考えられる。

さらに、Ta-Y-O膜の場合、最適な Y_2O_3 添加量は10–30at.%であった。この添加量は、 WO_3 の場合の2–6at.%と比べて大きくかけ離れており、酸化物添加による漏れ電流低減化の機構が異なっていると考えられる。Ta-Y-O複合膜では、Fig. 7に示すように、 Ta_2O_5 膜が結晶化する温度でもX線的に結晶化していない。さらに、Fig. 8のSEM観察でのグレインの境界が明確に観察されていることと、 Y^{3+} イオンが Ta^{5+} イオンより大きく、置換が難しいことを考えると、 Y_2O_3 はグレインの境界に存在し、熱処理での結晶化を妨げていると考えられる。また、Taに比べて酸素親和性が高いYは、グレインの境界に存在し、OH⁻や水に関連した不純物を安定化させ、漏れの原因となるトラップ密度を減少させて絶縁特性を向上させたと考えられる。

さて、Fig. 9に、室温で測定した Ta_2O_5 膜と添加の最適範囲の広いTa-Y-O複合膜の漏れ電流密度(J)と印可電界強度(E)との関係を示す。高電界での漏れ電流密度に注目すると、 Ta_2O_5 膜では、印可電界強度が1MV/cmを越えると漏れ電流が急激に増加しているが、Ta-Y-O複合膜では、4MV/cmと高い電界まで漏れ電流レベルが低い。 Y_2O_3 を添加することで、 Ta_2O_5 膜

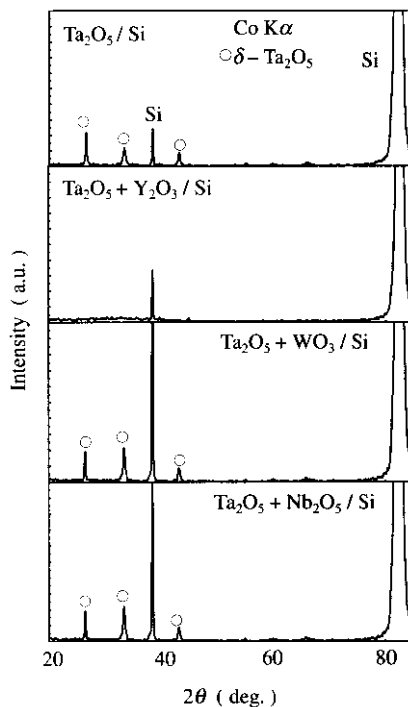


Fig. 7 Typical X-ray diffraction patterns of annealed films; (a) Ta_2O_5 ; (b)Ta-Y-O; (c)Ta-W-O; (d)Ta-Nb-O.

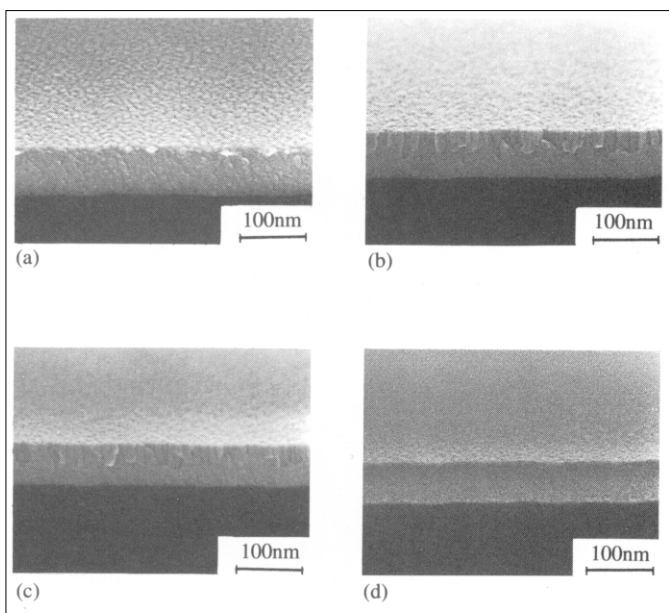


Fig. 8 Scanning electron micrographs of as-deposited films; (a) Ta_2O_5 ; (b)Ta-Y-O; (c)Ta-W-O; (d)Ta-Al-O.

の電気伝導機構が変化したものと考えられる。次の節では、 Ta_2O_5 膜と添加元素の効果があつた複合膜から Ta-Y-O複合膜を選び、それらの漏れ電流の温度依存性を測定して、その電気伝導機構を考察する⁹⁾。

4. 考察

4.1 漏れ電流の温度依存性

Ta_2O_5 膜とTa-Y-O膜の電気伝導機構を調べるために、真空ジュワー中に配置した試料の漏れ電流の温度依存性を半導体パラメータ測定装置で測定した。この測定では、 n^+ -Si基板上に成膜した膜厚20nmの Ta_2O_5 膜と、 Y_2O_3 を20at.%添加したTa-Y-O膜を用いた。試料に階段状の電圧を0.1 - 0.2Vおきに印可し、変位電流をさけるために、電圧印可0.1秒後の漏れ電流を測定した。試料に印可する最大電圧は、繰り返し測定での注入電荷量で、膜の電気的特性を変化させないレベルとした。このような漏れ電流-印加電圧特性を100Kから330Kまで、5Kごとに繰り返し測定した。

Ta_2O_5 膜の漏れ電流の活性化エネルギーを、Arrheniusプロット ($\log(J) - 1000/T$) から求めた結果をFig. 10に示す。測定温度に依存する二つの活性化エネルギーがあり、これらは二つの電気伝導機構に対応していると

考えられる。印可電界強度が1.8MV/cmの場合、低温領域(170K以下)での活性化エネルギーは、0.012eVと小さいが、高温領域(170K以上)では、0.12eVと一桁高い値を示している。ここで、室温付近(高温領域)の活性化エネルギーが比較的大きいことから、室温付近での伝導機構は、熱的に励起されたキャリアによる伝導であるバルク制限のPoole-Frenkel (PF)型、または、電極制限のSchottky型の電気伝導と考えられる¹⁶⁾。

Fig. 11に、Ta-Y-O膜の漏れ電流のArrheniusプロットを示す。 Ta_2O_5 膜と同じように、活性化エネルギーは測定温度に依存している。印可電界が4.8MV/cmと非常に高いとき、低温領域(310K以下)の活性化エネルギーは0.048eVであり、高温領域(310K)での値は0.35eVである。室温付近での活性化エネルギーが小さいことや、2MV/cm程度の印加電界強度のとき、漏れ電流の温度依存性がほとんどないことから、このTa-Y-O複合膜の電気伝導は熱的に励起された電流成分のないトンネル伝導やホッピング伝導であると考えられる¹⁶⁾。また、二つの活性化エネルギーの境界温度は310Kであり、 Ta_2O_5 膜の170Kと比べて高いことも、 Ta_2O_5 膜の漏れ電流の温度依存性とは異なった特徴である。

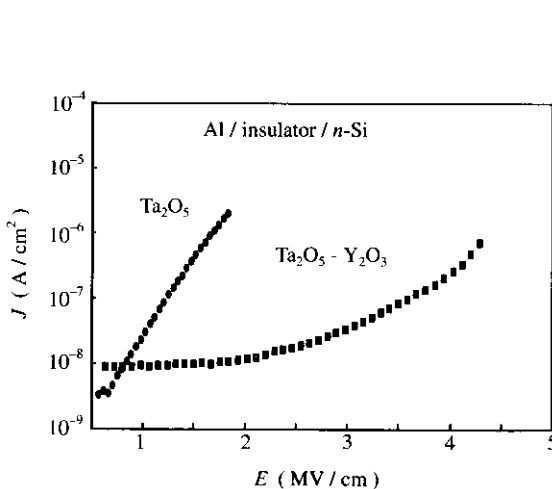


Fig. 9 Typical current density-electric field characteristics at room temperature in MIS capacitors for an as-deposited Ta_2O_5 films and as-deposited Ta-Y-O composite film.

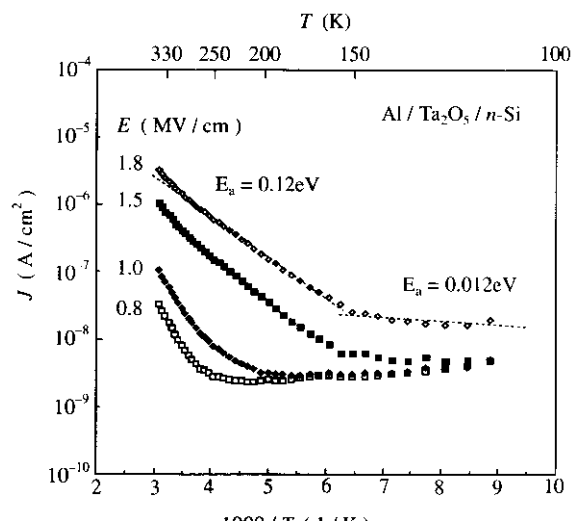


Fig. 10 Arrhenius plots of temperature-dependent leakage current for an as-deposited Ta_2O_5 film at various electric fields.

4.2 電気伝導機構

以上の測定から、 Ta_2O_5 膜と絶縁耐圧の向上したTa-Y-O複合膜では、漏れ電流の温度依存性の挙動が異なることがわかった。ここでは、いくつかのモデルに基づいて、それらのデータを再プロットして室温付近での電気伝導機構を明らかにする。

Fig. 12に、 Ta_2O_5 膜の J/E と $E^{1/2}$ の関係を示す。室温付近では、広い印可電界の範囲でPoole-Frenkel (PF)型の電気伝導で示される直線の関係が得られている。このPF型の電気伝導は、次の式で表される¹⁶⁾。

$$J = \sigma(0)E \exp\left(\frac{-q(\phi_t - n\sqrt{qE/\pi\epsilon_i})}{kT}\right) \quad (1)$$

ここで、 $\sigma(0)$ は低電界での電気伝導率、 ϕ_t はトラップの障壁高さ、 ϵ_i ($\epsilon_0 \cdot \epsilon_r$)は誘電率、 q は素電荷量を表す。また、 n の値は、一般的に1から2までの値をとる¹⁶⁾。ここで、容量-電圧特性から算出した比誘電率の値(19.0)を用いて、式(1)から n の値を求めた。その結果、 n の値は1.5になり、この値は室温付近での伝導が、PF型であることを支持している。また、Fig. 10から求めた室温付近の活性化エネルギー(0.12eV)から、トラップレベルは0.48eVと算出できる。また、低

温領域(170K)以下では、活性化エネルギーは0.012eVと小さいため、この低温領域では漏れ電流が温度に依存しないトンネル型の伝導であると考えられる。比較的厚い絶縁膜の場合、これらの電気伝導は、次の式で表されるFowler-Nordheim (FN)型のトンネル伝導である^{2,3)}。

$$J = \frac{q^2 E^2}{8\pi h \phi_B} \exp\left(-\frac{8\pi(2m^* \phi_B^3)^{1/2}}{3qhE}\right) \quad (2)$$

ここで、 ϕ_B は、 n^+ -Siのフェルミレベルと Ta_2O_5 膜の伝導帯のエネルギー差、 h はプランク定数、 m^* はトンネル電子の有効質量を示す。ここでは、 m^* として、 $0.42m_0$ (m_0 は自由電子の質量)を用いた^{2,3)}。

Fig. 13に、 Ta_2O_5 膜の漏れ電流をFNプロットした結果を示す。低温領域(170K以下)では、高電界領域で J/E^2 と $1/E$ に直線関係が得られている。これに対して、室温付近では、 J/E^2 と $1/E$ の関係は、なだらかに変化しており、トンネル伝導による電流成分はほとんどないと考えられる。ここで、Fig. 13に示した134K時の特性の傾きと式(2)から、 n^+ -Siのフェルミレベルと Ta_2O_5 膜の伝導帯の障壁高さは0.34eVであった。この値は、報告されている Ta_2O_5 膜のバントギャップ(4.0

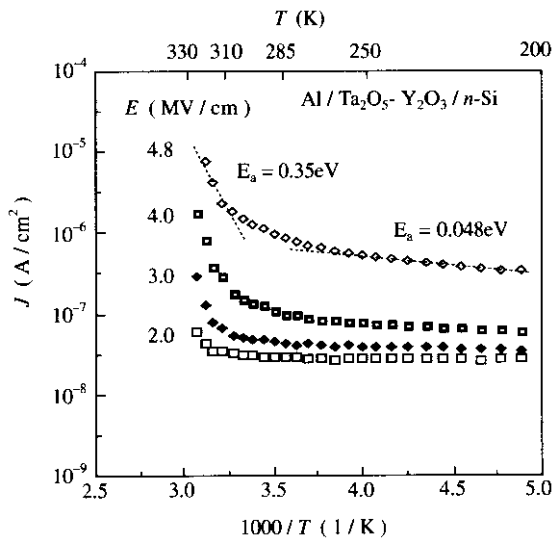


Fig. 11 Arrhenius plots of temperature-dependent leakage current for an as-deposited Ta-Y-O film at various electric fields.

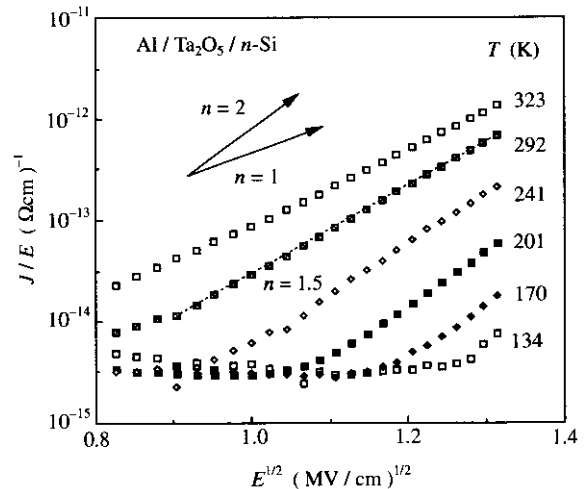


Fig. 12 Poole-Frenkel plots of leakage characteristics for an as-deposited Ta_2O_5 film.

- 4.5eV) と比べて非常に小さく^{2,3)}, 室温での電気伝導が, 熱的に励起された伝導のPF伝導であることを裏付けている。

次に, Ta-Y-O複合膜の伝導機構について, Ta₂O₅膜と同様に, 電気伝導モデルを基に再プロットした。Fig. 14に, Ta-Y-O複合膜の漏れ電流をPFプロットした結果を示す。室温以下の温度領域では, 急峻に立ち

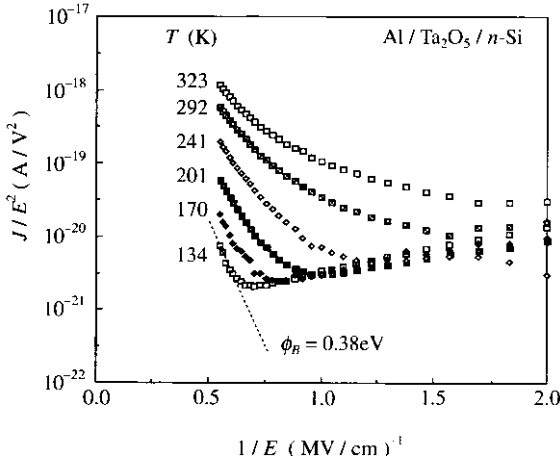


Fig. 13 Fowler-Nordheim plots of leakage characteristics for an as-deposited Ta₂O₅ film.

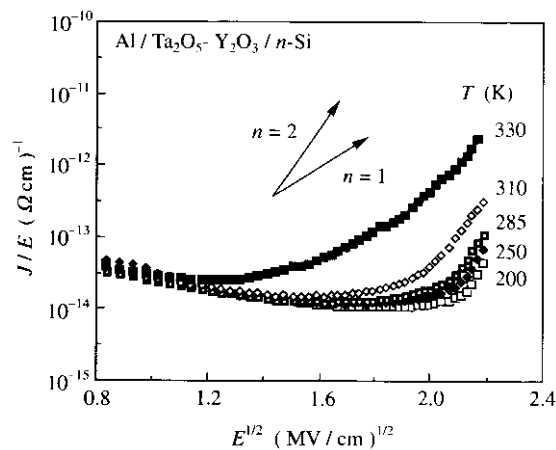


Fig. 14 Poole-Frenkel plots of leakage characteristics for an as-deposited Ta-Y-O film.

上がる直線関係が, 高電界領域で得られている。しかし, その傾きは理論式から導かれる傾き ($1/n^2$) より大きく, PF型の伝導でないことがわかる。Fig. 15に, Ta-Y-O複合膜のFNプロットを示す。室温付近においても, 高電界領域で急峻な直線関係が得られている。また, Fig. 11に示すように, 室温付近での漏れ電流の活性化エネルギーが小さいことから, Ta-Y-O複合膜での電気伝導は, FN型のトンネル伝導であることがわかる。Fig. 15の傾きから, n⁺-SiのフェルミレベルとTa-Y-O複合膜の伝導帯の障壁高さは1.2eVと見積もられる。この値は, Ta₂O₅膜の0.38eVより非常に大きく, 室温程度では, 熱的に励起されて障壁を越えるキャリア成分はほとんどないと考えられる。

以上の結果から, Ta₂O₅膜では, 漏れの原因になるトラップが多くPF型の電気伝導を示すが, Y₂O₃を添加したTa-Y-O複合膜は, それらの漏れの原因となるトラップが減少し, 絶縁膜として避けることのできないFN型のトンネル伝導に変化することがわかった。

5. まとめ

高誘電率絶縁膜のひとつであるTa₂O₅膜を, 高周波マグネトロンスパッタ法で作製し, その電気的特性を評価した。組成や不純物の分析から, 膜中に取り込ま

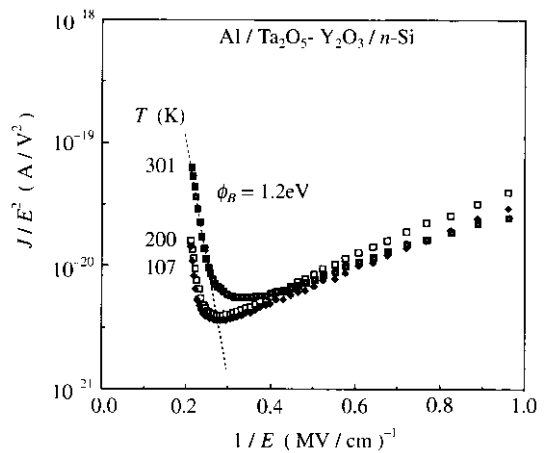


Fig. 15 Fowler-Nordheim plots of leakage characteristics for an as-deposited Ta-Y-O film.

れる水やOH⁻に関連するトラップが、Ta₂O₅膜の漏れ電流の原因であることを見いだした。これらのトラップが多い膜では、漏れ電流がトラップ準位を介して熱励起されたキャリアのPoole-Frenkel型の伝導に起因することがわかった。

一般的な手法では、酸素やオゾン中での高温度の熱処理で、漏れ電流を低減化する手法がとられる。これに対して、スパッタ法の低温成膜の利点を活かすため、酸化物添加という手法を試みた。その結果、Y₂O₃、WO₃を添加することにより、従来から問題であった漏れ電流を低減化することができた。これは、Ta₂O₅膜中に取り込まれたOH⁻イオンや水に関連するトラップを、Taより酸素親和性の高いYで安定化させたり、また、Taのサイトに置換したWにより、過剰な酸素を補償するためであると考えられる。このように酸化物が添加され、膜中のトラップが減少した結果、Y₂O₃を添加したTa-Y-O複合膜は、絶縁膜として理想的なFowler-Nordheim型のトンネル伝導を示した。

謝辞

ミクログラフ観察およびEMPA分析にあたり、当所分析・計測部の多田雅昭氏、鈴木教友氏、ならびに織田勇三氏にご協力頂きました。また、RBS分析にあたり、同じく材料4部の河野章氏にご協力頂きました。

参 考 文 献

- 1) Shinriki, H. and Nakata, M. : IEEE Trans. Electron Devices 38-3(1991), 455
- 2) Shinriki, H., Kisu, T., Kimura, S., Nishioka, Y., Kawamoto, Y. and Mukai, K. : IEEE Trans. Electron Devices, 37-9(1990), 1939
- 3) Tanimoto, S., Matsui, M., Aoyagi, M., Kamisako, K., Kuroiwa, K. and Tarui, Y. : Jpn. J. Appl. Phys. Part II Lett., 30-3(1991), L330
- 4) Nomura, K. and Ogawa, H. : J. Electrochem. Soc., 138-12(1991), 3701
- 5) Nomura, K. and Ogawa, H. : J. Appl. Phys., 71-2(1992), 786
- 6) Fujikawa, H. and Taga, Y. : J. Appl. Phys., 75-5(1994), 2538
- 7) Fujikawa, H., Taga, Y. and Iida, M. : U.S. Patents, No. 5225286
- 8) Fujikawa, H. and Taga, Y. : U.S. Patents, No. 5404075
- 9) Fujikawa, H. and Taga, Y. : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 378(1995), in press
- 10) Hashimoto, C., Oikawa, H. and Honma, N. : IEEE Trans. Electron Devices, 36-1(1989), 14

- 11) Shinriki, H., Hiratani, M., Nakao, A. and Tachi, S. : Extended Abstr. 1991 Int. Conf. Solid State Devices Mater., Yokohama, (1991), 198
- 12) Matsui, M., Nagayoshi, H., Muto, G., Tanimoto, S., Kuroiwa, K. and Tarui, Y. : Jpn. J. Appl. Phys., 29-1(1990), 62
- 13) Matsui, M., Oka, S., Yamaguchi, K., Kuroiwa, K. and Tarui, Y. : Jpn. J. Appl. Phys., 27-4(1988), 506
- 14) Tanimoto, S., Matsui, M., Kamisako, K., Kuroiwa, K. and Tarui, Y. : J. Electrochem. Soc., 139-1(1992), 320
- 15) Teravaninthorn, U., Miyahara, Y. and Moriizumi, T. : Jpn. J. Appl. Phys., 26-3(1987), 347
- 16) Banerjee, S., Shen, B., Chen, I., Bohlman, J., Brown, G. and Doering, R. : J. Appl. Phys., 65-3(1989), 1140
- 17) Oshio, S., Yamamoto, M., Kuwata, J. and Matsuoka, T. : J. Appl. Phys., 71-7(1992), 3471
- 18) Young, P. L. : J. Appl. Phys., 47-1(1976), 235
- 19) Young, P. L. : ref. 18), 242
- 20) Mead, C. M. : Phys. Rev., 128-5(1962), 2088
- 21) Isobe, C. and Saito, M. : Appl. Phys. Lett., 56-10(1990), 907
- 22) Saitoh, M., Mori, T. and Tamura, H. : Int. Electron. Devices Meet. Tech. Dig., (1986), 680
- 23) Zaima, S., Furuta, T., Koide, Y. and Yasuda, Y. : J. Electrochem. Soc., 137-9(1990), 2876

著 者 紹 介



藤川久喜 Hisayoshi Fujikawa

生年：1963年。
所属：薄膜・表面研究室。
分野：高誘電率絶縁膜の開発。
学会等：応用物理学会会員。



野田浩司 Koji Noda

生年：1963年。
所属：薄膜・表面研究室。
分野：無機・有機EL素子，高誘電率絶縁膜の開発。



多賀康訓 Yasunori Taga

生年：1944年。
所属：デバイス部。
分野：機能薄膜の開発，表面・界面現象の解析。
学会等：応用物理学会，American Vacuum Soc., Materials Research Soc. 会員。