

# 陽極酸化 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜の電気的特性

小林 洋志\*・岸田 庸子\*・田中 省作\*・笹倉 博\*

(1973年5月1日受理)

## The Electrical Characteristics of Anodic Oxidized Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Films.

by

Hiroshi KOBAYASHI, Yoko KISHIDA, Shosaku TANAKA  
and Hiroshi SASAKURA.

(Received May, 1 1973)

### Abstract

The dielectric constant, the dielectric loss, the breakdown voltage and the current at high electric fields of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> layers have been measured using Ta-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Au devices with various thicknesses. The Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> layer is prepared by anodizing sputtered Ta films. The rate of anodic oxidation is about 16-18Å/V. The Ta-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Au devices with the Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> layers more than 1500Å thick are electrically stable and show the dielectric constants of 20-25, which are slightly smaller than those of bulk (25-27). The current at high electric fields depends strongly upon temperature and therefore is considered to be the Schottky current. The breakdown electric field is about 5x10<sup>6</sup>V/cm. A few of the Ta-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Au devices studied show the remarkable rectifying characteristics, which may be due to the n-i-p junction of the Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> layer.

### 1 ま え が き

酸化タンタル (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) は、比誘電率が比較的大きく ( $\epsilon_r = 23$ )、また誘電損失が少ないので ( $\tan\delta = 0.01$ )、従来からコンデンサーとして用いる目的で広く研究されてきた<sup>1)2)</sup>。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 層を生成する方法としては、熱酸化法<sup>3)</sup>、陽極酸化法<sup>4)~6)</sup>、反応性スパッタリング法<sup>7)</sup>などがあり、生成法によって、その性質が異なると考えられている。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は良質の絶縁体であるが、高電界のもとでは非オーム性の電流が流れ<sup>8)</sup>、また整流作用を示すなど<sup>4)5)</sup>、興味ある現象が存在する。

我々は、近年 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 絶縁層を持つ Ta-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnS : Ln<sup>3+</sup>-Au 構造の electroluminescence (EL)

素子の研究を行ってきた<sup>8)</sup>。このような EL 素子の電気的特性は、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 層の比誘電率と絶縁耐圧に大きく依存するので、これらの性質を知る事は重要である。本実験では、スパッタリング法により生成された Ta 薄膜を、陽極酸化することにより得られた Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜の性質に関して、特に誘電的性質、絶縁破壊電界、整流効果に着目し、検討を行った。

### 2 試料の製作

Ta 薄膜は RF スパッタリング法により、約 5000Å の厚さでガラス基板上に生成させた<sup>9)</sup>。続いて Ta 薄膜を陽極酸化することにより、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜を生成させた。陽極酸化装置の概略を Fig.1 に示す。電解液は、

\* 電子工学科 Department of Electronics

シュウ酸、水、エチレングリコールを1:2:3の重量比に混合したものを用いた。エチレングリコールは、消泡作用や界面活性の性質があるので、 $Ta_2O_5$  面の泡が  $Ta_2O_5$  表面から離れるときに電流集中が起り破壊のきっかけを作る現象を緩和し、電流集中を防止し  $Ta_2O_5$  面と化成液の接触を良好にし均一化成を行なわせる作用がある。したがって高酸化電圧での陽極酸化を行なわせることができる。

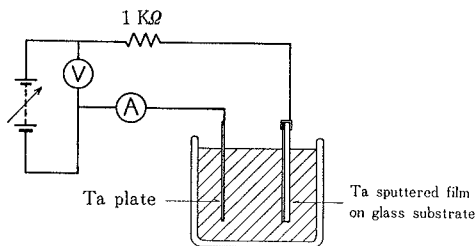


Fig. 1 Experimental arrangement for anodic oxidation.

陽極酸化電圧は、酸化開始から終了まで定電圧とした。電解液の抵抗が非常に小さいために、酸化の初期に過大な電流が流れるのを防ぐため、回路に直列に、 $1\text{ K}\Omega$  の抵抗が挿入された。通常陽極酸化電圧は $100\text{ V}$ としたので、初期電流は約 $100\text{ mA}$ である。陽極酸化されるTa膜の面積は約 $20\text{ cm}^2$ であるので、酸化電流密度は最大 $5\text{ mA/cm}^2$ である。酸化電流密度は時間と共に、ほぼ指数関数的に減少し、酸化20時間前後で $0.2\mu\text{ A/cm}^2$ 程度の漏洩電流を残すだけとなり化成は終了する。

陽極酸化電圧と生成膜厚の関係を図2に示す。化成電圧 $1\text{ V}$ 当りの生成酸化膜厚は $16\sim 18\text{ \AA}$ となり従来から報告されている値<sup>6)</sup>と一致した。 $Ta_2O_5$ は透明であるので膜厚に固有の干渉色を程する。Fig. 2の右軸に示された干渉色はYoungによって得られた結果<sup>1)</sup>と良く一致している。

X線回折の結果、生成された $Ta_2O_5$ 膜は無定形であることが確かめられた。

陽極酸化終了後の $Ta_2O_5$ 膜は、約30分間水洗した後アセトンで洗浄し、約 $50^\circ\text{C}$ の空气中で乾燥させた。続いて、 $Ta_2O_5$ 膜上に $2.5\text{ mm}\phi$ のAu薄膜を対向電極として真空蒸着し、Ta- $Ta_2O_5$ -Au (M-I-M)素子を製作した。Fig. 3に素子の構造とともに、I-V特性測定回路を示す。

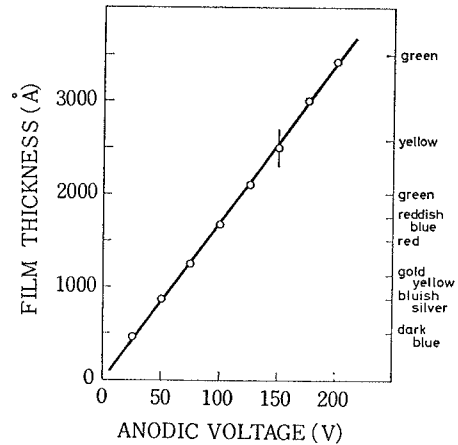


Fig. 2 Film thickness vs. anodic voltage.

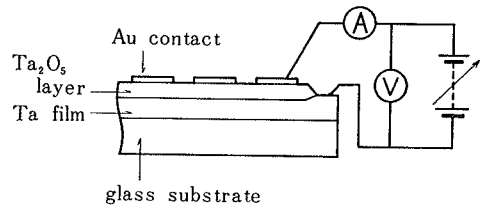


Fig. 3 Sample structure and circuit diagram of I-V measurement.

### 3 実験結果ならびに検討

#### 3.1 誘電的性質

誘電的性質を検討するために種々の厚さの $Ta_2O_5$ 層を持つTa- $Ta_2O_5$ -Au素子の容量と誘電損失を測定した。容量と膜厚の関係をFig. 4に示す。素子の容量Cは、(1)式で表わされる。

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r S/d \quad (1)$$

ここで $\epsilon_r$ は $Ta_2O_5$ の比誘電率、Sは素子の面積、dは $Ta_2O_5$ 層の厚さである。 $Ta_2O_5$ bulkの比誘電率は $25\sim 27$ であるが、陽極酸化で得られた $Ta_2O_5$ の比誘電率は $20\sim 25$ となることが知られている<sup>1)2)</sup>。我々が生成した $Ta_2O_5$ 層の比誘電率がどの程度の値であるかを考察するために、比誘電率 $\epsilon_r$ を15, 20, 25としたときの計算曲線をFig. 4に実線で示す。膜厚が $1500\text{ \AA}$ 程度以上の素子の比誘電率は20前後であり、陽極酸

化により生成された  $Ta_2O_5$  膜について従来から報告されている値と一致する。膜厚が  $1000\text{\AA}$  以下になると比誘電率は10程度となり厚い膜の値よりかなり小さな値となるが、この原因は明らかでない。比誘電率と膜厚の関係を Fig. 5 に示す。膜厚が  $1500\text{\AA}$  以上になると比誘電率は20~25とほぼ一定値となる。陽極酸化法により生成した  $Ta_2O_5$  薄膜の比誘電率が  $Ta_2O_5$  bulk より一般に小さくなるのは、 $Ta_2O_5$  層が非晶質であり、また多孔質であることから定性的には理解できる。

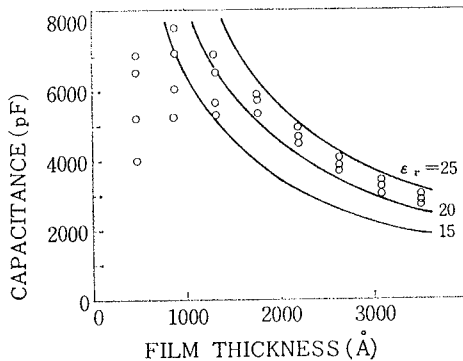


Fig. 4 Capacitance vs. film thickness.

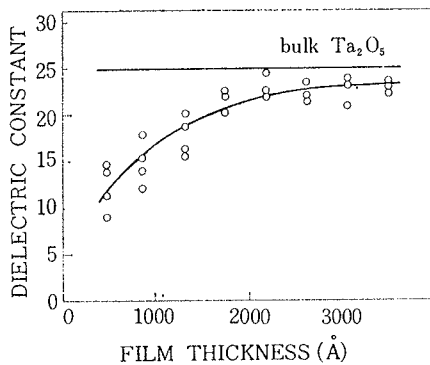


Fig. 5 Dielectric constant vs. film thickness.

種々の厚さの  $Ta_2O_5$  層をもつ素子の誘電損失を、1 KHz において測定した。測定結果を Fig. 6 に示す。  $1000\text{\AA}$  以下の厚さの素子について  $\tan\delta$  は  $0.05\sim 0.5$  とかなり悪い。この厚さの範囲は、比誘電率が異常に小さい領域とも一致する。したがって、  $1000\text{\AA}$  以下の厚さの  $Ta_2O_5$  層における、比誘電率の異常や  $\tan\delta$

の増大は、薄膜の緻密性が悪く、化成分が不安定であることによると考えられる。  $1500\text{\AA}$  程度以上の厚さをもつ素子の  $\tan\delta$  は  $0.01\sim 0.05$  の範囲にある。これらの値をすでに報告されている最良の値  $0.002\sim 0.01$ <sup>2)</sup> と比較すると、5倍程度悪いといえる。 $\tan\delta$  に強い影響を与える因子を見出すこと、ならびに  $\tan\delta$  の改善は今後の問題である。

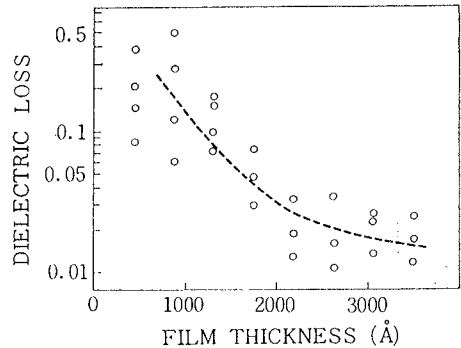


Fig. 6 Dielectric loss vs. film thickness.

### 3.2 電流—電圧特性ならびに絶縁耐圧

$Ta_2O_5$  層の電子伝導機構や絶縁耐圧を検討するために、種々の薄膜をもつ素子について電流—電圧特性を測定した。陽極酸化電圧  $100\text{V}$  で生成した  $1700\text{\AA}$  の  $Ta_2O_5$  層を有する素子の室温と液体窒素温度における、代表的な電流—電圧特性を Fig. 7 に示す。 $Ta_2O_5$  層の厚さが異なる素子についても、絶縁破壊電圧が異なるだけでほぼ同様な電流—電圧特性が得られた。通常の素子是非オーム性ではあるが整流性は示さなかった。また液体窒素温度における電流値は室温における値よりかなり小さく、また絶縁破壊電圧も一般に高くなる。もし、 $Ta_2O_5$  層を流れる電流がトンネル電流であれば、このような温度依存性を示さないはずであり、また絶縁層の厚さも十分厚いので観測された電流はショットキー電流であると思われる<sup>3)</sup>。

室温における、絶縁破壊電圧と膜厚の関係を Fig. 8 に示す。絶縁破壊電界は膜厚によらず、ほぼ一定値  $5 \times 10^6\text{V/cm}$  となった。すなわち耐圧  $1\text{V}$  に要する膜厚は  $20\text{\AA}$  程度である。この値は陽極酸化を行うときの単位電圧当りの酸化膜厚  $17\text{\AA/V}$  と比較して、ほぼ満足する値である。 $Ta_2O_5$  陽極酸化膜中にピンホールやその他の欠陥が多く存在すれば、このような高耐圧は得られ

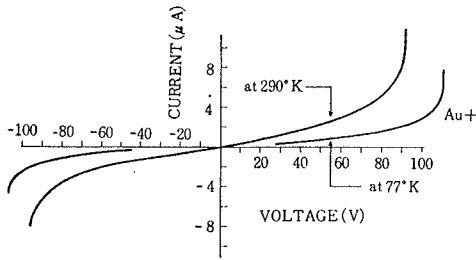


Fig. 7 I-V characteristics of the  $Ta_2O_5$ , 1700Å in thickness.

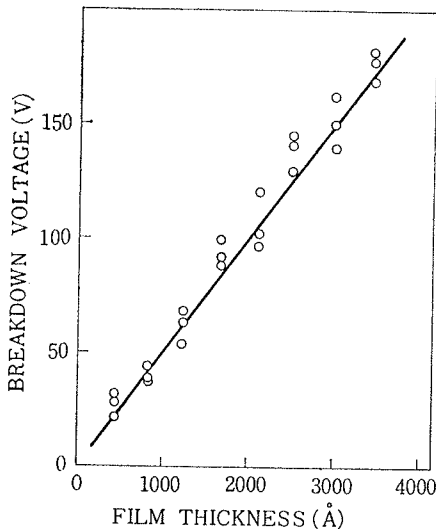


Fig. 8 Breakdown voltage vs. film thickness. The slope corresponds to the electric field.

ないと思われる。したがって陽極酸化法は高耐圧  $Ta_2O_5$  膜を得るのに有効な一方法であると考えられる。

### 3.3 整流特性

$Ta-Ta_2O_5-Au$  素子の中に、小数ではあるが顕著な整流性を示すものが得られた。陽極酸化電圧50Vで生成した850Åの  $Ta_2O_5$  層を有する整流性を示す素子の電流-電圧特性を Fig. 9に示す。他の異った膜厚を有する素子についても同様に整流性を示す素子が得られた。それらの素子は Au 電極を正にバイアスしたとき

に順方向特性を示し、50~100μAの電流が流れる。他方、Au電極を負にバイアスしたときには、通常の素子と同様にわずかの電流しか流れない。

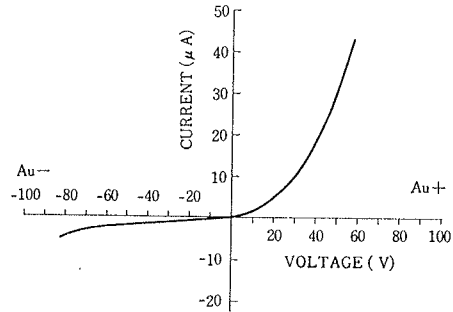


Fig. 9 Rectifying characteristics of the 850 Å  $Ta_2O_5$ , measured at room temperature.

このような素子の整流性については、いくつかの機構が考察されている<sup>4)5)</sup>。一つの機構として、 $Ta_2O_5$ 層は一様であるが両側の電極金属が異なるので非対称障壁が形成され整流性が現れるという考え方が<sup>5)</sup>ある。しかし、同じ電極金属をもつ大部分の素子が、整流性を示さないことから、この機構によるとは考えがたい。

この他に、整流性は電極金属の性質ではなく  $Ta_2O_5$ 層の性質によるものとする機構が考えられる。 $Ta_2O_5$ 層が陽極酸化によって生成される時、Ta金属側界面においてTa原子の過剰によりn形層が形成され、一方  $Ta_2O_5$ 表面近くではO原子の過剰あるいはTa原子の不足によりp形層が形成され、中間層がi形層となる可能性が示されている<sup>4)</sup>。このような場合、 $Ta-Ta_2O_5-Au$ 素子はn-i-p接合となるから、Au電極が正にバイアスされた時に順方向となり、我々の実験結果と一致する。どのような生成条件のとき整流性を示す素子が得られるのか明らかでないが、陽極酸化の過程が整流性に大きく影響していると思われるので、我々が得た整流性はこのような  $Ta_2O_5$ 層のn-i-p接合による整流作用によるものと考えられる。

$Ta_2O_5$ 層を絶縁層として用いるときには、整流性は悪い影響を与える。しかし  $Ta_2O_5$ 層の整流性は大きな電圧依存性をもつので、電流制限層として使用しうる可能性がある。したがって、再現性よく整流性を有する  $Ta_2O_5$ 層を得る生成条件を見出すことは重要であり、今後の研究課題である。

## 4 結 論

本実験の結果からつぎのことが明らかとなった。

- (1) RF スパッタリングにより生成された Ta 薄膜を陽極酸化することにより,  $Ta_2O_5$  薄膜が得られた。化成電圧 1 V 当りの生成酸化膜厚は 16~18Å である。また生成された  $Ta_2O_5$  膜は無定形である。
- (2) 1500Å 以上の膜厚をもつ Ta- $Ta_2O_5$ -Au 素子は安定した電気的特性を示し,  $Ta_2O_5$  の比誘電率は 20~25, 誘電損失は 0.01~0.05 である。1000Å 以下の膜厚をもつ素子においては比誘電率が小さくなり誘電損失は増加する。しかしその原因は明らかでない。
- (3) 電流-電圧特性に顕著な温度依存性が観察された。したがって, 高電界において流れる非オーム性電流はショットキー電流であると思われる。
- (4) 絶縁破壊電界は膜厚によらず, ほぼ一定値  $5 \times 10^6$  V/cm を示す。すなわち耐圧 1 V に要する膜厚は 20Å である。陽極酸化における 1 V 当りの生成膜厚 17Å と比較して, 十分良好な値が得られたと言える。
- (5) Ta- $Ta_2O_5$ -Au 素子のいくつかは顕著な整流性を示した。観察された整流性は  $Ta_2O_5$  層の n-i-p 接合によると考えられるが, そのような整流性を持つ  $Ta_2O_5$  層の生成条件については十分明らかでない。

以上のことより, Ta 薄膜を陽極酸化することにより, 良質な絶縁物である  $Ta_2O_5$  薄膜を得られることがわかった。 $Ta_2O_5$  薄膜を絶縁層として用いた M-I-S-M 構造の EL 素子の特性については別の機会に報告したい。

## 参 考 文 献

- 1) 日本学術振興会薄膜第 131 委員会編: 薄膜工学ハンドブック第 III 編第 1 章オーム社 (1964).
- 2) 水島宜彦, 原留美古, 王井康勝: 薄膜物性工学・界面物性工学第 8 章オーム社 (1968).
- 3) S. Horiuchi, T. Sasami and J. Yamaguchi : J. I. E. E. J., **86** (1966) 621.
- 4) Y. Sasaki : J. Phys. Chem. Solids, **13** (1960) 177.
- 5) 難波進, 中嶋郭和, 石田春雄: 応用物理**32** (1963) 562.
- 6) N. Axelrod and N. Schwartz : J. Electrochem. Soc., **116** (1969) 460.
- 7) M. L. Lieberman and R. C. Medrud : J. Electrochem. Soc., **116** (1969) 242.
- 8) H. Kobayashi, S. Tanaka, H. Sasakura and Y. Hamakawa : Japan. J. Appl. Phys., **12** (1973).
- 9) 小林洋志, 岸田庸子, 熊谷直樹, 笹倉博: 鳥取大学工学部研究報告第 3 巻第 2 号 (1973) 90.