

MOCVD法により生成したTa₂O₅薄膜の電気伝導

深谷 博幸*, 岡田 勝**, 井戸 敏之***

Electric Conduction of Ta₂O₅ Films Prepared by the MOCVD Method

Hiroyuki FUKAYA*, Masaru OKADA** and Toshiyuki Ido***

(Received April 5, 1985)

Amorphous tantalum pentaoxide films have been prepared by means of the chemical vapor-deposition of an organo-tantalum compound. Current-voltage characteristics were measured on Al-Ta₂O₅-Si structure with the oxide-film thicknesses 1000 to 3000 Å at a temperature range of -150~175°C. It has been found that the current transport is essentially independent of the electrode material, the film thickness, or the polarity of the electrode.

The current transport appears to be due to the bulk limited Poole-Frenkel mechanism at higher temperatures and the tunnel emission at lower temperatures. The activation energy at higher fields and temperatures has been estimated to be 0.52 eV, which is in a good agreement with a previous result. Chemically vapor-deposited film of Ta₂O₅ provides a higher conduction level and a lower breakdown voltage compared with the SiO₂ or Si₃N₄ film.

1. 諸 言

Ta₂O₅膜は誘電率が大きく、耐食性に優れ、ピンホールのない均一な薄膜が容易に得られることから ISFET のゲート絶縁膜またはフィールド絶縁膜として注目されている^{1)~5)}。また、最近では LSI のダイナミック RAM のキャパシタとして採用し、高集積化を実現しようとする試みもみられる^{6,7)}。Ta₂O₅膜の生成法にも、金属 Ta の熱酸化法⁷⁾、スパッタリング法^{2),3)}、塩化物を用いた CVD 法¹⁾、有機金属化合物を用いた MOCVD 法^{4),8)}などが報告されている。Ta₂O₅膜の物性のうち電気伝導に関する詳細な研究は金属 Ta の陽極酸化膜についての Mead の報告⁹⁾がある程度で、これが他の方法で作成した Ta₂O₅膜にも同様に適用されるか否かは明らかでない。

い。

我々は、ISFET のゲート絶縁膜用として低温で膜生成が可能であり、良質の非晶質膜を与える MOCVD 法について、生成膜の各種物性を測定してきたが^{4),5)}、本報では Ta₂O₅膜の電流-電圧特性を-150~175°Cの広い温度範囲で測定し、また基板シリコンのドーピングレベル、電極材料、Ta₂O₅の膜厚などの影響について検討し、電導機構についても考察を加えた。

2. 実験方法

Ta₂O₅膜はソース原料としてペンタエトキシタンタル Ta(OC₂H₅)₅を用い、N₂+O₂ガス中での気相分解成長法(MOCVD法)により 420°Cで Si 基板上に生成させた⁴⁾。Ta₂O₅膜の生成速度は約 50 Å/min であり、平滑で均一な非晶質膜であった。Si 基板は比抵抗が n 型 0.006~0.018 Ωcm, n 型 4~6 Ωcm および p 型 10~15 Ωcm の (100) 単結晶で、鏡面研磨された表面をもち、ウエハ

*工業化学専攻大学院学生 (Graduate Student, Industrial Chemistry)

**自然系列一化学 (Natural Sciences-Chemistry)

***電気工学科 (Department of Electrical Engineering)

をスクライブして $7 \times 7 \times 0.4 \text{ mm}$ とした。Si 基板上に Ta_2O_5 膜を形成後、 $4.9 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ の面積を有するステンレスマスクを用いて約 $5000 \text{ \AA}$ の Al または Au を蒸着してオーミックコンタクトとした。 Ta_2O_5 の膜厚は $1000 \sim 3000 \text{ \AA}$ の範囲とし、エリプソメーターで測定した⁵⁾。上述の方法で MIS 構造とした試料について $-150 \sim 175^\circ\text{C}$ の恒温槽中で電流-電圧特性を測定した。

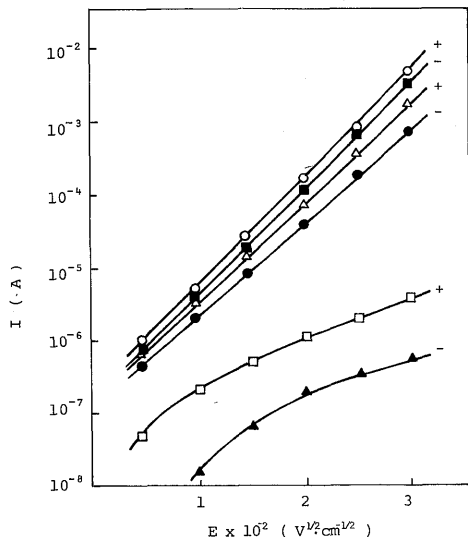


Fig. 1 Voltage-current characteristics of Al/ Ta_2O_5 /Si structure at room temperature

○, ● : n-type $0.006 \sim 0.018 \text{ } \Omega \text{ cm Si}$
 △, ▲ : n-type $4 \sim 6 \text{ } \Omega \text{ cm Si}$
 □, ■ : p-type $10 \sim 15 \text{ } \Omega \text{ cm Si}$
 + : Al gate > 0 , - : Al gate < 0

3. 実験結果および考察

3.1 基板シリコンのドーピングレベルとゲート電圧の極性

基板シリコンとして n 型 $0.006 \sim 0.018 \text{ } \Omega \text{ cm}$, n 型 $4 \sim 6 \text{ } \Omega \text{ cm}$ および p 型 $10 \sim 15 \text{ } \Omega \text{ cm}$ のものを用いた場合のショットキープロットを Fig.1 に示す。ゲート印加電圧の極性による差は不純物のドーピングレベルの大きい n 型 $0.006 \sim 0.018 \text{ } \Omega \text{ cm}$ のものでは極めて小さいが, n 型 $4 \sim 6 \text{ } \Omega \text{ cm}$ ではゲート電圧が負のとき, p 型 $10 \sim 15 \text{ } \Omega \text{ cm}$ では正のとき電流が飽和する傾向がみられる。Al/ Ta_2O_5 /Si/Al 構造において, 電圧が加わる部分としては (1) Al 電極と Ta_2O_5 界面, (2) Ta_2O_5 膜, (3) Ta_2O_5 と Si 界面, (4) Si と Al 電極界面が考えられるが, 基板による差異は (3) または (4) である。(4) の場合は n 型シリコンを用いたとき, ゲート電圧が負ならば電流が流れ易いはずであるが, これは実験結果に反している。(3) の場合, Ta_2O_5 と Si の間に電子親和力の差によるバリエーションのみが存在するとすれば, Fig.1 に見られるよう

な電流の飽和現象は見られないはずである。したがって, n 型シリコンで負のゲート電圧を印加した場合, Ta_2O_5 と接する Si 表面は反転層となることにより, 生成した p-n 接合に逆バイアスされたことになり電流の飽和の傾向を示すと考えられる。したがって, この場合, 印加された電圧はすべて Ta_2O_5 膜にかかってないので解析には利用できない。ドーピングレベルの大きい n 型 $0.006 \sim 0.018 \text{ } \Omega \text{ cm}$ の場合は降伏電圧が低く, あまり差が

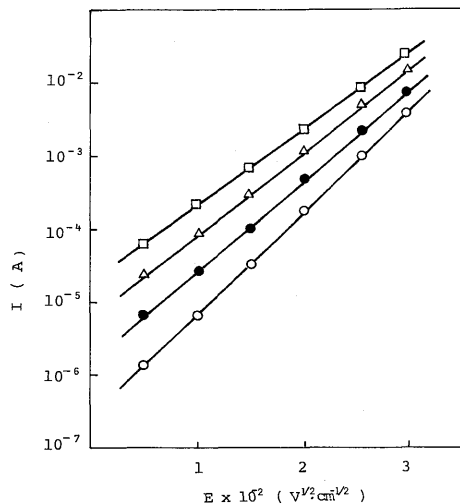


Fig. 2 Voltage-current characteristics of Al/ Ta_2O_5 /Si (n-type $0.006 \sim 0.018 \text{ } \Omega \text{ cm}$) at a temperature range of $25 \sim 175^\circ\text{C}$
 Temperature($^\circ\text{C}$) ○ : 25, ● : 75, △ : 125, □ : 175

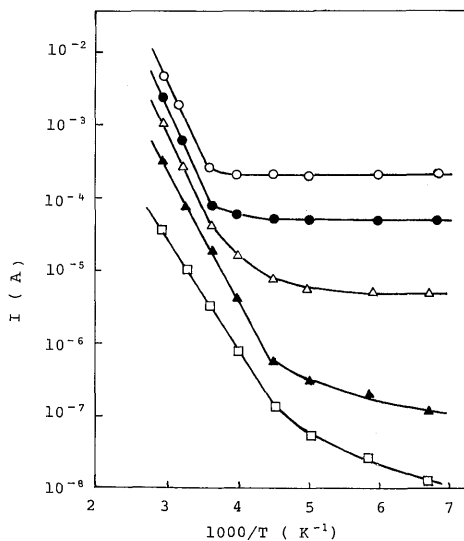


Fig.3 Current vs. $1/T$ at different fields for the structure described in Fig.2
 Field($\times 10^4 \text{ V/cm}$), ○ : 5.4, ● : 4.3, △ : 3.2, ▲ : 2.2, □ : 1.1

でないと考えられる。p型シリコンでも同様に考えられるので、以後の解析には蓄積層ができる easy flow (n-Si ではゲート電圧を正, p-Si では負) の場合のデータのみを利用した。

3.2 電気伝導機構

Fig. 2 は 25~175℃ の範囲における典型的な電流-電圧特性を示し、この温度範囲では $\ln I$ と $\sqrt{E}$ の間で良好な直線関係が成立することがわかる。Fig. 3 は n 型 0.006~0.018 Ωcm のシリコン基板を用い、電界強度が $1.5 \times 10^4 \sim 5.4 \times 10^4 \text{ V/cm}$ の範囲で -150~175℃ の温度範囲における $\ln I$ と $1/T$ のプロットを示す。Fig. 3 より高温側の活性化エネルギーは 0.35~0.4 eV となり、この値は Mead が金属 Ta の陽極酸化により生成した Ta₂O₅ 膜を用いて Ta/Ta₂O₅/Au の構成で得た値⁹⁾、0.39 eV とよく一致している。一方、低温高電界では Fig. 3 から明らかなように、温度にほとんど依存せず活性化エネルギーは 0 となり、Ta₂O₅ 膜の電導はトンネル電流によるものと考えられる^{9),10)}。また、トンネル電流は、

$$J \sim E^2 \exp \left[- \left(\frac{\delta M^* \rho_B^3 / 3 h q}{E} \right)^{1/2} \right] \sim V^2 \exp (-b/V) \quad (1)$$

で表わされる。(1)式において、 J は電流密度、 E は電界強度であり、 $E = V/d$ 、 V は電圧、 d は絶縁膜の膜厚、 q は電荷、 ρ_B はバリエー高さ、 M^* は電子の有効質量、 b は定数である。また、-150℃ において $\ln I$ と $1/V$ をプロットすると (Fowler-Nordheim プロット)、Fig. 4 のよう

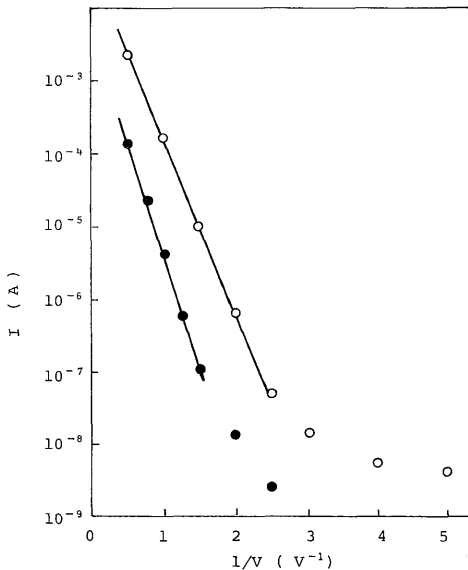


Fig. 4 Fowler-Nordheim type plot of Al/Ta₂O₅/Si structure at 123 K

○: n-type 0.006~0.018 Ωcm Si
●: n-type 4~6 Ωcm Si

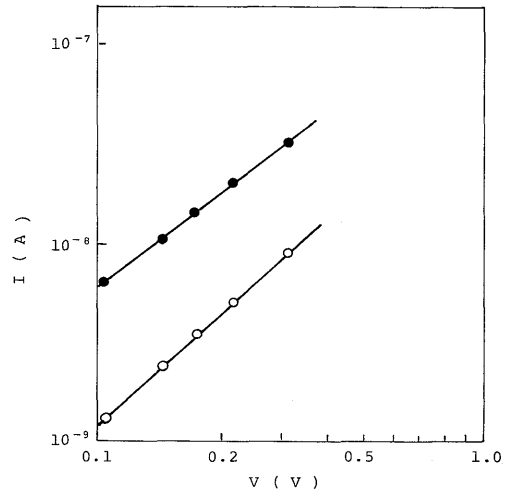


Fig. 5 Voltage-current characteristics of Al/Ta₂O₅/Si at low temperatures and low fields

○: -150℃, ●: -50℃

に高電界で数オーダーにわたって直線にのることからも、低温高電界ではトンネル電流が支配的であると結論できる。一方、低温低電界では陽極酸化膜の場合オーミックな特性が得られているが、MOCVD 膜の場合は Fig. 5 のようにオーミックな関係が成立せず、その活性化エネルギーは 0.04~0.08 eV であることから、熱を伴うトンネル効果によるものと考えられる。

Fig. 6 は n 型 4~6 Ωcm の基板を用いた場合の Fig. 3 と同様のプロットである。この場合の高温高電界

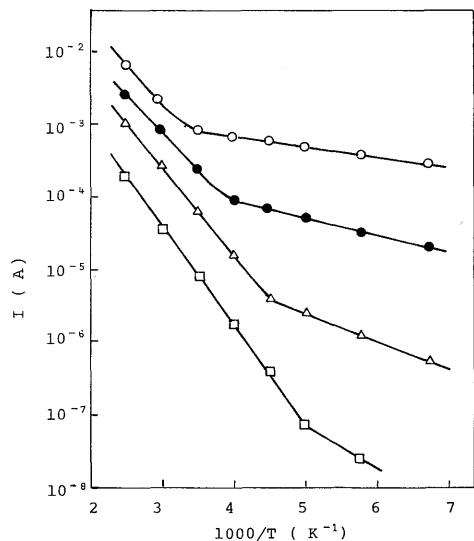


Fig. 6 Current vs. $1/T$ at different fields for Al/Ta₂O₅/Si (n-type 4~6 Ωcm) structure

Field ($\times 10^4 \text{ V/cm}$), ○: 10.0, ●: 6.1, △: 4.1, □: 2.0

側の活性化エネルギーは $0.21 \sim 0.26 \text{ eV}$ となり, n 型 $0.006 \sim 0.018 \Omega\text{cm}$ のシリコン基板で得られた値に比べて小さい値となった。また, 低温側の活性化エネルギーは高電界でも 0 にならず, 低電界の活性化エネルギーも大きく, 約 0.1 eV となった。これは n 型 $4 \sim 6 \Omega\text{cm}$ のシリコン基板では, 温度が低くなるとフェルミ準位は伝導帯に近づくため $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Si}$ 界面の障壁が高くなり, 電流が減少するためと考えられる。しかしながら, n 型

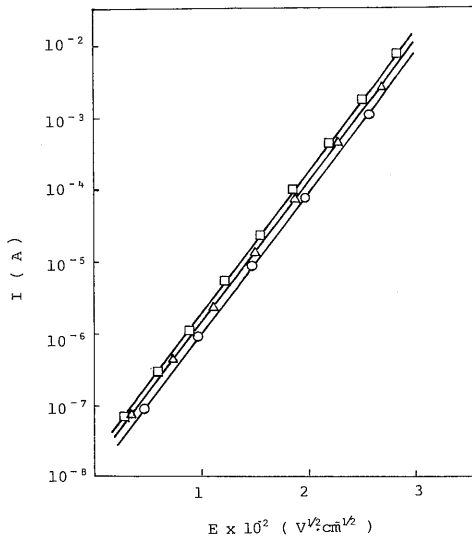


Fig. 7 Voltage-current characteristics of $\text{Al}/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Si}$ structure with different Ta_2O_5 thicknesses
○: $1000 \text{ \AA}$, △: $2000 \text{ \AA}$, □: $3000 \text{ \AA}$

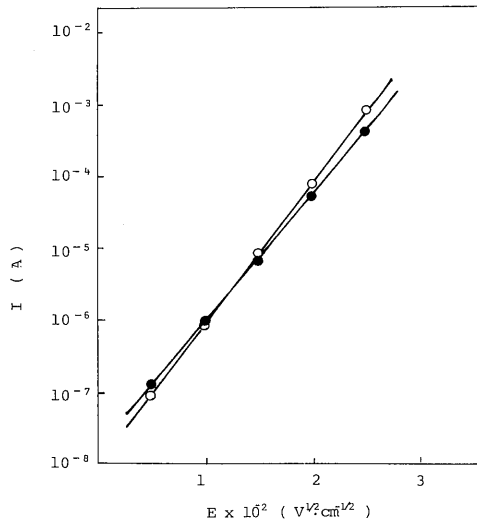


Fig. 8 Voltage-current characteristics of $\text{Al}/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Si}$ and $\text{Au}/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Si}$ structure
○: Al, ●: Au

$0.006 \sim 0.018 \Omega\text{cm}$ のシリコン基板ではバンド構造は縮退に近い状態、このような影響は受けないものと考えられる。

前述のように高温高電界では Schottky プロットにより, 活性化エネルギーは約 0.4 eV となる。この種の電導は電導帯の捕獲電子の電界による熱励起に起因し, Al 電極 (または Si) と Ta_2O_5 間で生ずる電子放出 (Schottky emission) またはバルク効果の Poole-Frenkel 効果として知られている^{9)~11)}。両者を区別するためには膜厚または電極材料を変えて測定する方法がある。 Ta_2O_5 の膜厚を $1000, 2000, 3000 \text{ \AA}$ と変えた例を Fig. 7 に, 電極として Al と Au を用いた例を Fig. 8 に示す。

バルク効果であれば膜厚が変化しても, また, 電極材料が変化しても, 同じ電界強度ならば同じ電流密度になるはずであり, Fig. 7, Fig. 8 の結果から高温高電界側の電導は Poole-Frenkel 効果によるものと結論できる。この場合の電流は次式で与えられる¹⁰⁾。

$$J \sim E \exp \left\{ - \frac{q \left[\rho_B - (qE / \pi \epsilon \epsilon_0)^{1/2} \right]}{kT} \right\} \quad (2)$$

ここで, ϵ_0, ϵ は真空および絶縁膜の誘電率, k は, Boltzman 定数, T は絶対温度である。Fig. 1 の $0.006 \sim 0.018 \Omega\text{cm}$ の Si でのデータを $\ln I / E \sqrt{E}$ に再プロットして得られた直線の勾配より計算される Ta_2O_5 膜の比誘電率の値はゲート極性正では 2.74 , ゲート極性負では 5.6 となる。一方, エリプソメーターによる測定から得られた Ta_2O_5 膜の屈折率は 2.19 であり⁵⁾, この値から計算される比誘電率 4.8 は両者の中間の値である。 $0.006 \sim 0.018 \Omega\text{cm}$ の Si ではバンドは完全に縮退していないからゲート極性正では Ta_2O_5 -Si 界面で蓄積層が生じ, 高電界ほどバリエーは低くなって電流は流れ易くなり, $d \ln (J/E) / d E^{1/2}$ の傾きは大きくなる。それに対し, ゲート極性負では Ta_2O_5 -Si 界面は反転層となり, 高電界ではバリエーは高くなり, 傾きは小さくなる。したがって Fig. 1 の傾きより得られる比誘電率の 2.74 と 5.6 の中間にあると考えられる。

バルク効果のもう一つの理由として, もし, Schottky emission であるとすれば

$$J \sim A^* T^2 \exp \left\{ - \frac{q \left[\rho_B - (qE / 4 \pi \epsilon \epsilon_0)^{1/2} \right]}{kT} \right\} \quad (3)$$

となり¹⁰⁾, Fig. 1 の傾きより得られる比誘電率は (2) 式の約 $1/4$ となるため, エリプソメーターの値と一致しなくなることがあげられる。したがって, 高温高電界では Poole-Frenkel 効果による電気電導が主な機構と考えられる。なお, このときの活性化エネルギーの値は (2) 式

で $E=0$ の時の障壁高さ $\rho_B = (qE/\pi\epsilon\epsilon_0)^{1/2}$ の補正を行なうことにより 0.52 eV となる。この値は Kaplan⁸⁾ の測定値 0.55 eV とよく一致する。

なお、Ta₂O₅膜の絶縁耐圧は $3 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$ V/cm となり SiO₂¹²⁾ や Si₃N₄膜¹³⁾ に比し 2 オーダーほど小さい。したがって、ISFET や MOSFET のゲートまたはフィールド絶縁膜として利用する場合は SiO₂/Ta₂O₅ または SiO₂/Si₃N₄/Ta₂O₅ のように二層または三層膜構造として使用すべきであろう。

4. 結 語

ペンタエトキシタンタルをソース原料とした MOCVD 法により非晶質の Ta₂O₅ 薄膜を作成した。Al-Ta₂O₅-Si 構造を用いて Ta₂O₅ 膜厚 1000~3000 Å、-150~175°C の温度範囲で I-V 特性を測定した。

結果を要約すると次のようである。

- (1) 基板シリコンとして 0.006~0.018 Ωcm を用いた場合、電導は電極材料、Ta₂O₅ の膜厚、電圧印加の極性に本質的に無関係である。
- (2) Ta₂O₅ 膜の電導機構は高温高電界側ではバルク効果による Poole-Frenkel 機構に従う。低温高電界ではトンネル電流が支配的である。低温低電界ではオーミックな関係は成立せず、熱的なトンネル効果によると考えられた。
- (3) バルク効果の活性化エネルギーとして 0.52 eV が得られ、この値は Kaplan の値とよく一致した。

- (4) Ta₂O₅ 膜は SiO₂ や Si₃N₄ 膜に比し、導電率は大きく絶縁耐圧は $3 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$ V/cm と小さい。したがって、Ta₂O₅ 膜の特性を利用するには SiO₂/Ta₂O₅ などの多層構造とすべきであろう。

参 考 文 献

- 1) 松尾正之, 江刺正喜, 応用物理, **49** 586 (1980)
- 2) 秋山竜雄, 岡部洋一, 菅野卓雄, 仁木栄次, 電気学会研究会資料, EDD80-30, 39 (1980)
- 3) 栗山敏秀, 佐久間啓, 信学会技術研究報告, CPM 82-48, 47 (1982)
- 4) 岡田勝, 深谷博幸, 井戸敏之, 電気化学 **53** 109 (1985)
- 5) 鈴木孝尚, 岡田勝, 中部工大紀要 **19A** 75 (1983)
- 6) K. Ohta, K. Yamada, K. Shimizu, Y. Tarui, *IEEE Trans. ED-29* 368 (1982)
- 7) 加藤隆, 伊藤隆司, 電気化学協会, 半導体集積回路シンポジウム p18 (1983)
- 8) E. Kaplan and M. Balog, *J. Electrochem. Soc.* **123** 1570 (1976)
- 9) C. A. Mead, *Phys. Rev.* **128** 2088 (1962)
- 10) A. Goetzberger and S.M. Sze, "Metal-Insulator-Semiconductor Physics" p223 (1975)
- 11) J. R. Yeagan and H. L. Taylor, *J. Appl. Phys.*, **39** 5600 (1968)
- 12) C. M. Osburr and E. J. Weitzman, *J. Electrochem. Soc.*, **119** 603 (1972)
- 13) S. M. Sze, *J. Appl. Phys.*, **38** 9251 (1967)