材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2023111304

$Ta/Ta_2O_5/Cu$结构制备及应用性能研究

梁桃华[1,2]，雍　欢[3]，季静欣[3]，杨仕清[2,3]，王　焱[3*]

（1. 四川省热电材料与器件应用工程研究中心，成都 610041；2. 成都职业技术学院，成都 610041；
3. 电子科技大学 材料与能源学院，成都 610054）

摘　要： 介绍了以$Ta/Ta_2O_5/Cu$为结构的平板MIM电容器的制备方法和性能测试，探究金属Cu直接作为钽电解电容器阴极层的可行性。通过阳极氧化法在钽箔表面制备非晶态的Ta_2O_5薄膜，以化学镀铜、磁控溅射镀铜两种镀铜工艺制备$Ta/Ta_2O_5/Cu$结构，并对所得结构进行结构表征和性能测试。实验结果表明：不同镀铜方式制备的$Ta/Ta_2O_5/Cu$结构在电学性能测试过程中都没有表现出电容特性，正负极之间的电阻仅有0.7 Ω；以金属Cu直接作为钽电容器的阴极层会导致金属铜在测试过程中被氧化成铜离子从而进入Ta_2O_5介质层中，进而导致Ta_2O_5的击穿，因此金属铜不适合直接作为钽电容的阴极层。

关键词： 五氧化二钽；MIM电容器；阳极氧化；化学镀铜；磁控溅射镀铜

中图分类号： TN07　**文章编号：** 1001－5868(2024)02－0247－05

Fabrication and Performance of Flat MIM Capacitors with $Ta/Ta_2O_5/Cu$ Structure

LIANG Taohua[1], YONG Huan[1,2], JI Jingxin[2], YANG Shiqing[2,3], WANG Yan[3]

(1. Sichuan Provincial Engineering Research Center of Thermoelectric Materials and Devices, Chengdu 610041, CHN;
2. Chengdu Polytechnic, Chengdu 610041, CHN;
3. University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, CHN)

Abstract: This study explored the feasibility of employing metallic copper (Cu) as the cathode layer in tantalum electrolytic capacitors. The focus was on fabrication methods and performance testing of flat metal-insulator-metal (MIM) capacitors with a $Ta/Ta_2O_5/Cu$ structure. An amorphous Ta_2O_5 thin film was deposited on Ta foil surfaces via anodization. Two Cu deposition techniques, namely chemical Cu plating and magnetron sputtering, were utilized to create the $Ta/Ta_2O_5/Cu$ structures. These structures were subjected to extensive characterization and performance evaluation. The experimental results demonstrate the absence of capacitive characteristics in the $Ta/Ta_2O_5/Cu$ structures fabricated via different Cu deposition methods during electrical performance testing, the resistance measured between the positive and negative electrodes was only 0.7 Ω. And direct utilization of metallic Cu as the cathode layer in Ta capacitors leads to the oxidation of Cu into copper ions during the testing process, subsequently infiltrating the Ta_2O_5 dielectric layer and causing the breakdown of Ta_2O_5. Thus, it can be concluded that metallic Cu is unsuitable as a direct cathode layer in Ta capacitors.

Key words: pentoxide tantalum; MIM capacitor; anodic oxidation; electroless copper plating; magnetron sputtering copper plating

收稿日期：2023－11－13.

基金项目：国家自然科学基金项目(62371103)；四川省自然科学基金项目(2023NSFSC0410)；四川省科技厅应用基础研究项目(19YYJC0624).

* **通信作者：**王　焱

0 引言

随着微电子技术的不断发展，射频集成电路和混合信号集成电路对用于解耦、信号过滤和振荡发生等领域的高性能电容器件的要求越来越高。传统多晶硅-绝缘体-多晶硅结构或金属-氧化物-硅衬底结构的电容器件在高频工作环境下面临诸多限制，例如寄生电容和寄生电阻较大，导致不必要的电容值变化和偏置电压的扰动，难以满足千兆赫兹频率下的应用需求。金属-绝缘体-金属(MIM)电容器由介质层和两个金属电极组成，介质层的特性影响着MIM电容器的比容量、漏电流、击穿电压等参数，而金属电极则影响MIM电容器的界面特性、稳定性和与其他器件的兼容性[1]。研究高性能介质材料和优化MIM电容器的制备工艺及性能是目前微电子技术领域的重要研究方向之一[2]。Ta_2O_5作为一种具有高介电常数、低损耗角正切值、高击穿场强和较好热稳定性的介质材料，广泛应用于制作钽电解电容器、高性能忆阻器($Pt/Ta_2O_5/Cu$，$Ta/Ta_2O_{5-x}/Pt$)等电子器件[3]。

制备具有高性能的钽电解电容器关键在于其介质层Ta_2O_5以及阴极层。早期钽电解电容器的阴极层多为二氧化锰[4]，随着导电聚合物的发现，以聚吡咯[5]、聚乙烯二氧噻吩[6]等作为阴极层的聚合物钽电容由于其安全性好、导电性高、寿命长等优点在电子设备及相关领域得到了广泛应用[7-9]。

本文主要研究$Ta/Ta_2O_5/Cu$结构的制备方法和相关性能测试，以探究金属铜直接作为钽电容器阴极层的可行性。实验从高纯钽箔出发，通过阳极氧化制备Ta_2O_5，以不同镀铜方式制备$Ta/Ta_2O_5/Cu$结构，并对所得样品进行物相表征、形貌及元素表征、电学性能测试等。研究结果对于该$Ta/Ta_2O_5/Cu$结构在电容器和忆阻器等领域的应用具有一定的参考价值，并为优化该类钽基电容器提供参考依据。

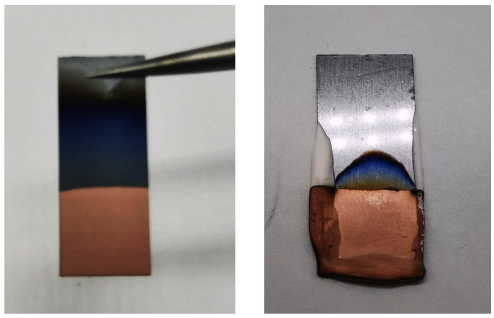
1 实验

使用的样品为购自清源金属材料的纯度为99.98%、厚度为0.2 mm的高纯钽箔。为防止阳极氧化时Ta_2O_5出现“晶化”现象，采用了优化后的电解液，磷酸、乙二醇和纯水的质量配比为1∶3∶2，使用1 cm×1 cm的高纯钽箔作为阳极，不锈钢片作为阴极。初始电压设定为10 V，并以2 V·min^{-1}的速度升压至最终电压。取出阳极片并使用纯水冲洗表面。

在阳极氧化后的Ta_2O_5表面进行镀铜以制备$Ta/Ta_2O_5/Cu$结构，分别对比了化学镀铜与磁控溅射镀铜两种镀铜工艺对$Ta/Ta_2O_5/Cu$结构电学性能的影响。

(1)阳极氧化钽箔化学镀铜

在进行镀铜前，首先采用Ag粒子催化活性体系对Ta_2O_5薄膜表面进行活化处理。将阳极氧化钽箔分别浸泡在敏化液、活化液中，在表面形成一层Ag粒子活性层，随后浸泡在化学镀铜液中进行表面镀铜。为防止铜极与钽极之间因直接接触而导通，将镀液面控制在Ta_2O_5层以下。经过化学镀铜后，得到$Ta/Ta_2O_5/Cu$“三明治”结构，镀铜后的最终结果如图1(a)所示。



(a) 化学镀铜 (b)磁控溅射镀铜

图1 分别采用阳极氧化钽箔化学镀铜和磁控溅射镀铜所得结构实物照片

(2)阳极氧化钽箔和磁控溅射镀铜

在使用化学镀铜工艺对阳极氧化钽箔进行表面镀铜时，在敏化、活化过程中，不可避免地会引入Sn，Ag离子。磁控溅射镀铜的优点在于沉积速度快、基材升温小、可精准控制膜厚，缺点在于溅射系统复杂、成本高昂。本文还采用磁控溅射制备了$Ta/Ta_2O_5/Cu$结构，以进行对比。制备过程中，为防止铜层与正极钽金属因直接接触而导致介质层被短路，将金属钽与部分Ta_2O_5使用3M高温胶带遮挡。最终所得镀铜样品实物照片如图1(b)所示。

2 结果与讨论

2.1 $Ta/Ta_2O_5/Cu$结构表征

在钽箔表面制备$Ta/Ta_2O_5/Cu$时采用了两种镀铜方式，即化学镀铜与磁控溅射镀铜。以下是对两种镀铜方式制备的$Ta/Ta_2O_5/Cu$结构中铜层形

貌的表征对比。

将使用钽箔阳极氧化制备的 Ta/Ta_2O_5 结构使用化学镀铜工艺在 Ta_2O_5 层表面镀上金属铜层以形成 Ta/Ta_2O_5/Cu 结构。图 2 展示了化学镀铜层的光显图与 SEM 图。

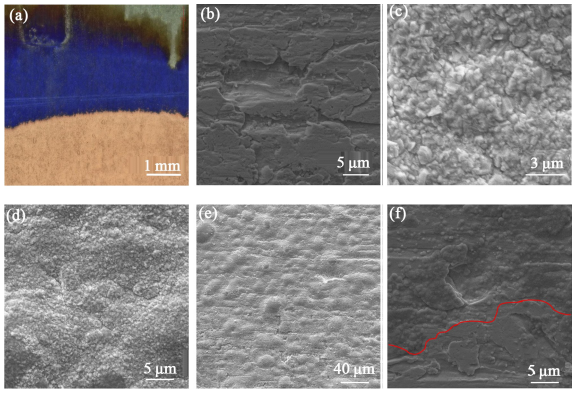


图 2　化学镀铜制备 Ta/Ta_2O_5/Cu 结构的光显图以及 SEM 图。(a) Ta/Ta_2O_5/Cu 交界面光显图；(b) Ta_2O_5 表面 SEM 图；(c～e)化学镀铜层 SEM 图；(f) Ta/Ta_2O_5/Cu 交界面 SEM 图

如图 2(a)，由于溶液表面张力的存在，化学镀液会在 Ta_2O_5 层呈现弯曲的液面，因此化学镀铜层呈现一种向上弯曲的界面。铜层的边界并不光滑，出现了向上的毛刺状铜，这是由于基底 Ta 箔不平整，存在微小的沟壑所致。由图 2(b)可见，化学镀液会沿沟壑爬升，最终形成毛刺状的铜分布。图 2(c～e)展示了铜层中间部位的 SEM 图，可以发现铜晶粒大小均一，呈现规则的形状，晶粒之间结合紧密；铜层整体生长速度较均匀，表面较平整，没有钽箔表面沟壑状的形貌[10]。图 2(f)为化学镀铜层与基底 Ta_2O_5 的分界面，此处的铜层较薄，因此界面不清晰。

磁控溅射镀铜层的形貌取决于多种因素，包括溅射参数、基底表面的性质、气压和温度等。通常情况下，铜层表现为比较光滑均匀的表面，但也可能存在微小的颗粒或起伏。图 3 为采用磁控溅射镀铜制备的 Ta/Ta_2O_5/Cu 结构的光显图及 SEM 图。

由图 3(a)可见，铜层表面呈现出平整的形貌，但在 SEM 图中则表现出凹凸不平的形貌特征。从图 3(b)～(d)中可以看出，阳极氧化后的钽箔表面本就不平整。在图 3(e)中可以看到褶皱状的铜层，造成该现象的原因是在 Ta/Ta_2O_5 结构表面磁控溅射镀铜时，为防止铜层直接溅射到钽层，导致金属钽与铜直接接触，使用高温 3M 胶带遮挡了部分 Ta_2O_5 层与钽层，3M 胶带阻挡了溅射过程中铜层向钽的迁移。图 3(f)展示了磁控溅射镀铜层与 Ta_2O_5 交界面的 SEM 图，显示了镀铜层与 Ta_2O_5 层之间的结合情况[11-12]。

对使用化学镀铜与磁控溅射镀铜制备的 Ta/Ta_2O_5/Cu 结构进行了 XRD 表征，图 4 展示了形成电压为 50 V 时制备的 Ta/Ta_2O_5 结构以及使用不同方式镀铜后的 XRD 图谱。从图 4 中的 XRD 图谱可以看出，使用化学镀铜与磁控溅射镀铜制备的 Ta/Ta_2O_5/Cu 结构都出现了基底金属钽的衍射峰与表面铜层的衍射峰。其中 2θ 位于 38.5°，55.5°，69.5°处的衍射峰对应于钽箔晶相中的(110)，(200)，(211)晶面。同时，化学镀铜、磁控溅射镀铜制备的 Ta/Ta_2O_5/Cu 结构的 XRD 图谱都显示出面心立方铜的(111)，(200)，(220)衍射峰，其中(111)衍射峰最强[13-15]。

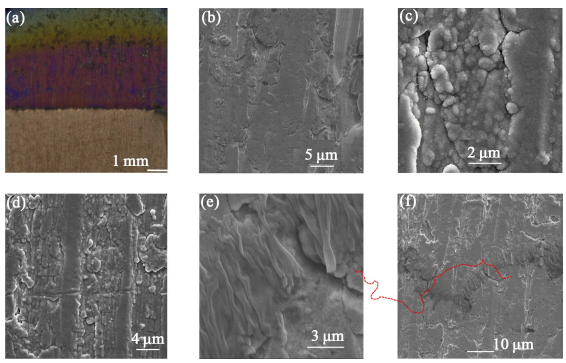


图 3　磁控溅射镀铜制备 Ta/Ta_2O_5/Cu 结构的光显图及 SEM 图。(a) Ta/Ta_2O_5/Cu 交界面光显图；(b) Ta_2O_5 表面 SEM 图；(c，d)磁控溅射镀铜层 SEM 图；(e，f) Ta/Ta_2O_5/Cu 交界面 SEM 图

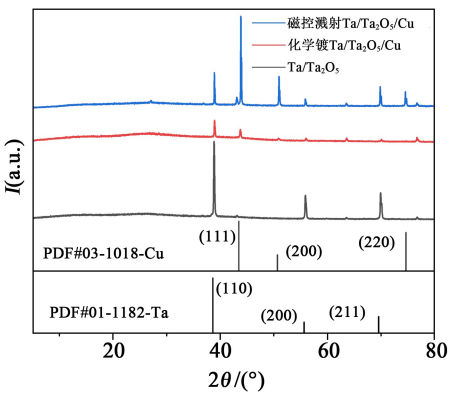
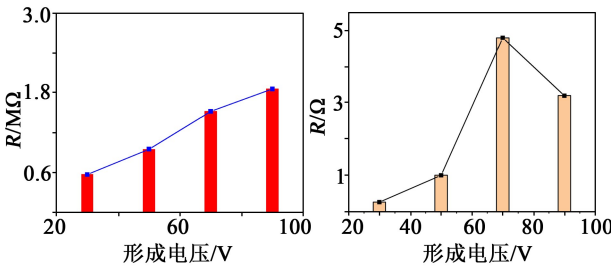


图 4　采用化学镀铜与磁控溅射镀铜制备的 Ta/Ta_2O_5/Cu 结构的 XRD 图

2.2　Ta/Ta_2O_5/Cu 性能测试

使用 LCR 数字电桥仪、漏电流测试仪、半导体

参数测试仪、数字万用表对镀铜阳极氧化钽箔的电学性能(电容、ESR、损耗因子、漏电流、正负极电阻)进行了测试。测试结果显示,采用化学镀铜后的 $Ta/Ta_2O_5/Cu$ 结构的正负极电阻很小,无法作为电容器使用。图 5 展示了制备的 Ta/Ta_2O_5 结构电镀前后正负极之间的电阻对比。



(a) 电镀前 (b) 电镀后

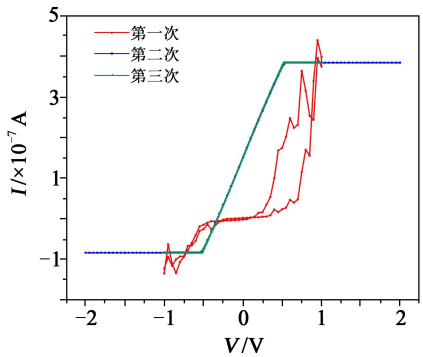
图 5 Ta/Ta_2O_5 结构化学镀铜前后正负极间电阻对比

图 5(a)中电阻值由钽箔阳极氧化制备 Ta_2O_5 时的漏电流由欧姆定律得出,图 5(b)中的电阻值由数字万用表测得。对比两者的电阻数据可知,在镀铜前,Ta/Ta_2O_5 结构之间的电阻值达到了 MΩ 级,而镀铜后,钽与铜之间的电阻仅有几欧。该结果说明在测试中,施加电压的过程对 Ta_2O_5/Cu 之间产生了某种作用,使得金属钽与铜电极之间的 Ta_2O_5 介质层被短路。

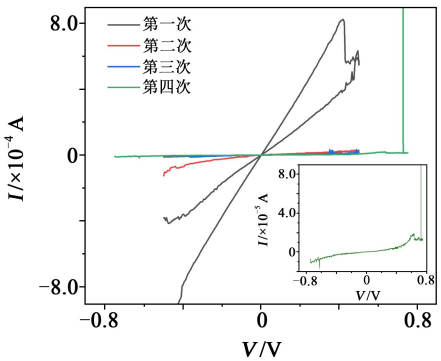
为进一步分析 $Ta/Ta_2O_5/Cu$ 结构在测试过程中出现异常电阻的机理,将使用磁控溅射镀铜制备的 $Ta/Ta_2O_5/Cu$ 结构(形成电压分别为 90,110 V,铜层厚度为 600 nm)作为测试样品,使用半导体参数测试仪对正极钽与负极铜之间施加不同大小的电压测得其 *I-V* 曲线。使用数字万用表测试 $Ta/Ta_2O_5/Cu$ 结构时,测试施加的电压可能因过大导致 $Ta/Ta_2O_5/Cu$ 结构的击穿,因此首次对该结构进行 *I-V* 测试时使用了较小的电压 1.0 V,测试结果如图 6 所示。

从图 6(a)中可见,在 −1～1 V 的测试过程中,该结构展现出了类似忆阻器滞回曲线的特征,在正向电场作用下,$Ta/Ta_2O_5/Cu$ 结构的两端电阻值逐渐降低,直到最大值。在施加反向电场时,该结构的电阻值逐渐降低,但最大值比正向电场下的值低。在对该结构施加更大电压(2.0 V)后,*I-V* 曲线呈现线性,且正、反向的 *I-V* 曲线相同,此时的钽与铜之间电阻仅有 0.2 Ω,而首次施加 1.0 电压时的电阻为 21 MΩ。第三次施加的电压为 1.0 V,此时的 *I-V* 曲线与第二次的完全一致,说明该 $Ta/Ta_2O_5/Cu$ 结构经施加高电压造成击穿后无法恢复。

为防止因施加过大电压导致 Ta_2O_5 被击穿,采用 0.5 V 的小电压对 110 V 下制备的 $Ta/Ta_2O_5/Cu$ 结构进行 *I-V* 曲线测试,如图 6(b)所示。据首次测试中的数据,该样品的电阻为初始电阻在 1 kΩ 左右。后续第二、三次的测试循环中,计算得出的电阻仍在 1 kΩ 左右,此时该结构没有被击穿。第四次测试时,将电压范围增加到 −0.75～0.75 V,在 −0.75～0.72 V 的测试过程中,电流缓慢增加。在 0.6 V 左右,电流有小幅度的降低,此时电阻约为 5 kΩ;在 0.727 V 时,电流急剧增加,说明此时该 $Ta/Ta_2O_5/Cu$ 结构被永久击穿[16-20]。金属铜在电压驱动下被氧化成铜离子并迁移至介质层 Ta_2O_5 中。进一步增加电压会使大量金属铜沉积在介质层 Ta_2O_5 中,导致 $Ta/Ta_2O_5/Cu$ 结构发生永久性击穿。



(a) 形成电压 90 V



(b) 形成电压 110 V

图 6 磁控溅射镀铜制备 $Ta/Ta_2O_5/Cu$ 结构的 *I-V* 曲线

3 结论

本文主要研究了 $Ta/Ta_2O_5/Cu$ MIM 结构在电容器方面的应用。得到的结论如下:(1)对钽箔阳极氧化后进行镀铜制备 $Ta/Ta_2O_5/Cu$ 结构,对其电学性能测试表明,$Ta/Ta_2O_5/Cu$ 结构电容值不稳定,且钽、铜两极之间电阻仅有 0.6 Ω,呈现导通的

状态。(2)*I-V* 测试结果证明，$Ta/Ta_2O_5/Cu$ 结构在低电压范围内具有良好的介电性，随着测试电压的增加，金属铜被氧化后进入 Ta_2O_5 介质层中形成导电丝，导致钽、铜两极直接导通。因此，为防止金属铜被氧化而迁移到 Ta_2O_5 介质层中，可在 Cu/Ta_2O_5 界面引入隔绝层。

参考文献：

[1] Xiong L, Hu J, Yang Z, et al. Dielectric properties investigation of metal-insulator-metal (MIM) capacitors[J]. Molecules, 2022, 27(12): 3951.

[2] 沈　威，王思楠，梁雪梅，等. 纳米 MOFs 及其衍生物在超级电容器中的研究进展[J]. 无机盐工业，2021，53(6)：79-86.
Shen Wei, Wang Sinan, Liang Xuemei, et al. Research progress of nano MOFs and their derivatives for supercapacitors [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(6): 79-86.

[3] Kim K M, Lee S R, Kim S, et al. Self-limited switching in Ta_2O_5/TaO_x memristors exhibiting uniform multilevel changes in resistance[J]. Adv. Funct. Mater., 2015, 25(10): 1527-1534.

[4] 倪　润. 基于氧化钽基自整流忆阻器的非易失逻辑技术研究[D]. 武汉：华中科技大学，2022.
Ni Run. Research on non-volatile logic computation based on tantalum oxide self-rectifying memristor [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2022.

[5] 原小慧，刘林杰，成　吉，等. 片式聚合物钽电容湿热敏感性研究[J]. 电子元件与材料，2023，42(8)：961-96.
Yuan Xiaohui, Liu Linjie, Cheng Ji, et al. Study on moisture-heat sensitivity of polymer tantalum chip capacitor [J]. Electronic Components and Materials, 2023, 42(8): 961-96.

[6] Zhang C, Zheng Y, Jing J, et al. A comparative LCA study on aluminum electrolytic capacitors: From liquid-state electrolyte, solid-state polymer to their hybrid[J]. J. Cleaner Prod., 2022, 375: 134044.

[7] Freeman Y, Lessner P. Evolution of polymer tantalum capacitors[J]. Appl. Sci., 2021, 11(12): 5514.

[8] Wang W, Yin F, Niu H, et al. Tantalum pentoxide (Ta_2O_5 and Ta_2O_{5-x})-based memristor for photonic in-memory computing application[J]. Nano Energy, 2023, 106: 108072.

[9] Qiu Y, Hahn R S, Brenneman K R. High voltage solid electrolytic capacitors using conductive polymer slurries: U. S. Patent 7563290B2[P]. 2009-7-21.

[10] Brown D A, Macdonald A R, Mccarron E A, et al. Properties of an electroless copper process as a function of nickel and cyanide ion concentrations [J]. J. Appl. Electrochem., 2021, 51(5): 795-802.

[11] 莫敏静，刘　哲，马紫腾，等. 沉积条件对室温下磁控溅射 AZO 薄膜微结构与光电性能的影响[J]. 半导体光电，2022，43(3)：561-566.
Mo Minjing, Liu Zhe, Ma Ziteng, et al. Effect of deposition conditions on microstructure and photoelectric properties of AZO films by magnetron sputtering at room temperature[J]. Semiconductor Optoelectronics, 2022, 43(3): 561-566.

[12] 朱　国. 磁控溅射镀膜相关物理过程的多尺度模拟与实验研究[D]. 武汉：华中科技大学，2019.
Zhu Guo. Multiscale simulation and experimental study of physical processes involved in magnetron sputtering deposition[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019.

[13] Udler D, Seidman D N. Grain boundary and surface energies of FCC metals[J]. Phys. Rev. B: Condens. Matter, 1996, 54(16): 11133-11136.

[14] Yin M, Wu C K, Lou Y, et al. Copper oxide nanocrystals [J]. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127(26): 9506-9511.

[15] Liu Y, Liao L, Li J, et al. From copper nanocrystalline to CuO nanoneedle array: synthesis, growth mechanism, and properties [J]. J. Phys. Chem. C, 2007, 111(13): 5050-5056.

[16] Sakamoto T, Banno N, Iguchi N, et al. A Ta_2O_5 solid-electrolyte switch with improved reliability[C]// Symposium on VLSI Technology 2007, 2007: 38-39.

[17] Terabe K, Tsuchiya T, Tsuruoka T. Atomic scale switches based on solid state ionics[J]. Adv. Phys., 2022, 7(1): 2065217.

[18] Tsuruoka T, Hasegawa T, Terabe K, et al. Conductance quantization and synaptic behavior in a Ta_2O_5-based atomic switch[J]. Nanotechnology, 2012, 23(43): 435705.

[19] Guo X, Schindler C, Menzel S, et al. Understanding the switching-off mechanism in Ag^+ migration based resistively switching model systems[J]. Appl. Phys. Lett., 2007, 91(13): 133513-133515.

[20] Tsuruoka T, Valov I, Tappertzhofen S, et al. Redox reactions at Cu, Ag/Ta_2O_5 interfaces and the effects of Ta_2O_5 film density on the forming process in atomic switch structures[J]. Adv. Funct. Mater., 2015, 25(40): 6374-6381.

作者简介：

梁桃华(1983—)，男，硕士，副教授，主要从事新材料、新能源及新一代信息技术的研究；

王　焱(1986—)，男，博士，副教授，主要从事电子材料、印制电子的研究。