

スパッタリング法による Pt 抵抗薄膜の作成

松 島 久 夫*

Platinum (Pt) Resistance Thin Films Produced
by Sputtering Method

Hisao MATSUSHIMA

Pt is a valuable material for thermal sensors, because of its excellent thermal stability and linearity of resistance-temperature.

This paper describes the electrical properties of Pt thin films prepared by the sputtering method. The experimental results are summarized as follows. The thickness of Pt thin films is about 500 Å~1000 Å depending on the strength of the ionic current. Their resistance-temperature characteristic shows a remarkable hysteresis phenomenon. Their crystallization depends on the temperature of heat treatment.

1. は じ め に

我々が自動化・省エネ化を進める場合装置やシステム各部の、温度・圧力・流量などを知ることには欠くことのできない条件である。例えば原子力発電の計装システムには、多数のセンサーが内蔵されている。ガス・石油工業・食品工業などのプロセス産業では、扱う品物は異なるが、センサーを使った圧力や温度などの自動計測システムはそれほど違ってはいない。また、設備の巨大化・高性能化にともない、プロセス運転の一つのミスが企業はもちろん社会へ与える影響は大きい。従って、各種システムに使用されるセンサーは十分に信頼性のおけるものが必要である。民生用としてのセンサーはその使用目的が千差万別であり、その使われ方も非常に断片的である。家電製品をはじめ自動車・航空機等がその代表的なものである。

さて、以上の様に現在使用されているセンサーには、圧力・位置・温度・電流など各種の用途のものがある。その中でも、温度センサーは使用数、種類ともに非常に多く日本だけでも数億~十数億の数となる。その使用分野も広く上記のように各種の産業をはじめ、先端技術の分野でも温度センサーは重要な役割をはたしている。

温度センサー用材料としては多数の物質があるが、本論文では耐熱性に優れ化学抵抗力が大きく、酸素と直接に化合しないなど耐環境性にも特長を持つ Pt をとりあげて検討した。さらに、抵抗温度特性が周囲温度に対し直線性を示すことなどから、これを温度センサー等の測定素子として使用するため小型化・軽量化を目的とし、スパッタ法により Pt 薄膜を作成した。この素子について抵抗温度特性を測定し、また X 線回折を利用して、作成した素子

* 電気工学科 助教授

原稿受付 昭和63年9月28日

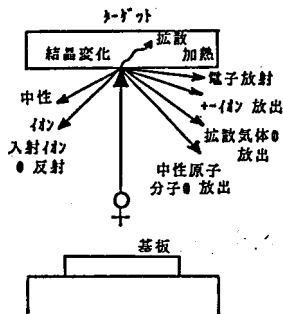
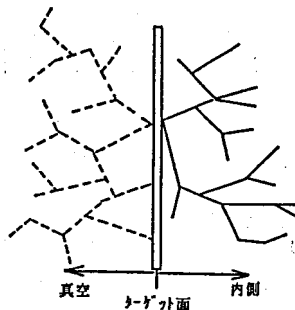


図1 (a) スパッタリング概念図



(b) 定電流カスケードモデル

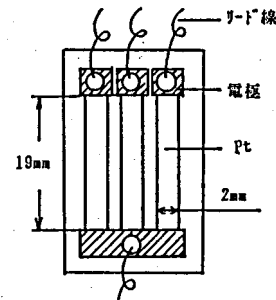


図2 試料寸法

に対しておこなった熱処理が結晶構造にどの程度の影響を及ぼすか等について検討したので報告する。

2. Pt 薄膜の作成および実験

本実験に使用した薄膜は総てスパッタリング法により作成した。スパッタとは図1(a)の概念図に示すように、基板とターゲット（本実験ではPt）の間に電圧を加えることにより生じた残留ガスの正イオンが加速され、ターゲット表面に衝突しそこから原子等がはねとばされ近くに置かれた基板の上に薄膜を形成することをいう。

図1(a)によれば、薄膜作成に利用するのは、加速されたイオンが固体表面に衝突した場合に放出される中性原子や分子である。固体表面近くには、電界放射された電子が存在しこれが表面に近づくイオンを中和し中性化する。しかし、運動量は保存されされたまま固体に突入する。固体内部では固体構成原子や分子とくりかえし衝突をしながらエネルギーを失い停止する。侵入した粒子は結晶に損傷を与えるのみならず結晶格子を構成する原子相互の衝突を引き起こし、やがては固体表面の原子や分子が外部に放出される。以下の現象は、カスケード理論としてまとめられている。

それによれば、非常に高速な粒子がターゲット表面に突入する状況を図1(b)のように単純化して考える。無限大の大きさを持つ固体を考え、その中に一つの平面を考える。突入した高速粒子が衝突した点を平面上に考える。この点で高速粒子は、固体を構成しているターゲット原子と衝突しこれを正規の格子位置からはじきとばす。この衝突は完全弾性衝突と考える。この原子をノックオン原子というが、これはまた別のターゲット原子に衝突してはじきとばす。このようにつぎつぎとノックオン原子が生成される。これをノックオン原子のカスケードという。ただし、ノックオン原子の密度は希薄で原子同志の衝突は無視できるものとする。初めてノックオン原子が生成した点では、時間的に一定の割合で生成されるが、時間が十分経過した後はターゲットの固体全体として一つの定常状態が生じていると考えられる。そして最初に考えた平面をノックオン原子がどちら側かに出た場合それをスパッタリング原子という。

本実験で薄膜作成に使用した二極直流スパッタリング装置の概略は次ぎのとおりである。

・真空チャンパー 150mmφ×160mm H ・イオン化電流 10mA

- ・上部電極（ターゲット）70mmφ Pt（リング電極）
- ・イオン化電圧 0～3000V DC
- ・下部電極（試料台）（水冷）
- ・電極間隔 35, 45, 55, 80mm
- ・動作真空度 0.2～0.05 Torr（ピラニー真空計付）

この装置によりイオン化電流を4～8mA、スパッタ時間を15～60mimiの範囲で変化を行ない試料を作成した。作成した試料の寸法を図2に示す。

熱処理は管状炉を使用した。温度を400～1000°Cの間で調節をし熱処理を行なった。なお、基板にはセラミックを使用してある。

3. Pt の伝導機構について

Ptは遷移金属である。遷移元素では最外殻の電子はs軌道にある。この軌道の電子数は二つで一つの場合もある。原子番号の増加にしたがって増す電子は、最外殻より一つ内側のO殻の5d軌道である。d軌道とs軌道はエネルギーが接近しているためs軌道には電子は一つでその分d軌道には二つ入っている。つまり遷移金属の場合内殻のd軌道が伝導帯に寄与している。しかし、伝導帯の幅は狭い。それはd軌道が内殻のため軌道相互間の重なりが小さいからである。また、この軌道はsやp軌道に較べてより多くの準位数を含む。遷移金属と通常の金属を比較して見ると結合に寄与しているのはs、p軌道だけでなくd軌道も結合に寄与している。このため強い結合を示しデバイ温度も高い。d軌道は方向性を持ち、重なりが小さいのでこれにより生ずる伝導帯は、自由電子に近い電子系よりも格子ひずみに対して

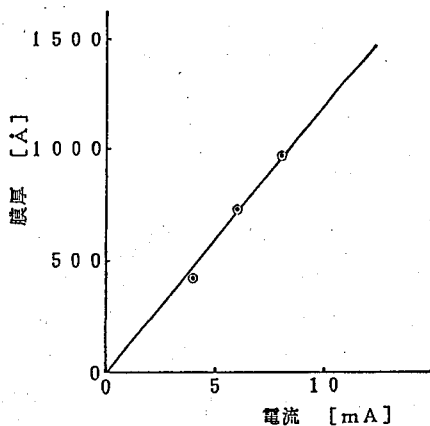


図3 イオン電流と膜厚との関係
(スパッタリング時間60分)

表1 膜の生成速度

イオン化電流	生成速度 [Å/min]
8 mA	16.2
6 mA	12.14
4 mA	7.1

非常に強く反応すると考えられるので、格子振動と電子との相互作用の大きいことが予想される。電気良導体であるAg, Au, Cuなどと比較すると遷移金属の抵抗率が大きいのは以上の理由による。

本実験で取り扱う試料は、薄膜であるから更に薄膜特有の物性についても考慮する必要がある。

作成した薄膜の物性に影響を与えるもののなかで重要なのは、サイズ効果と構造欠陥である。薄膜の厚さが電子の平均自由行程以下になると、実効的に電子の平均自由行程が減少したことになる。そのため電子の移動に対しあらゆる面で影響がでる。これをサイズ効果という。

薄膜の構造欠陥は、普通、気相から固相へと急激な凝縮過程にその原因がある。かつ、この変化は、薄膜を構成する物質とは無関係の気体分子などが存在する空間で行なわれるため

薄膜中に各種の欠陥が生ずることになる。例えば、空孔・格子間原子・積層欠陥・各種の転移である。更にスパッタの特長としてスパッタ粒子が基板突入時に持つエネルギーの大きいことがある。高エネルギー粒子は膜形成中の表面温度を上げ膜の構造などに大きな影響を及ぼすので厚さが非常に重要となる。薄膜の厚さが数十オングストロームの場合は、基板上の金属はほとんど島状構造をしている。この場合は断続的な薄膜といえる。厚さが増すに従い島と島との間は次第に埋まっていく。すなわち連続的な薄膜になっていくことが考えられる。この場合はバルクと同じ様な扱いが可能となる。本実験で作成した薄膜の膜厚をイオン電流との関係で示したものが図3である。得られた膜厚は約 100 \AA ～ 1000 \AA でありこの程度であると薄膜表面の状態が大きく特性に影響を及ぼすことになる。また、表1には薄膜の生成速度を示してある。

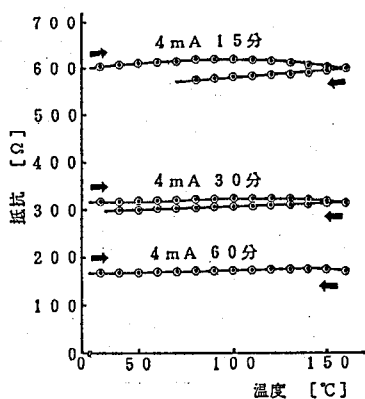
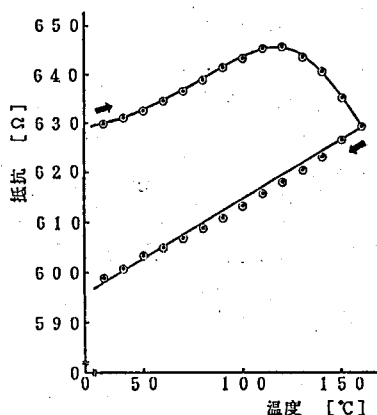
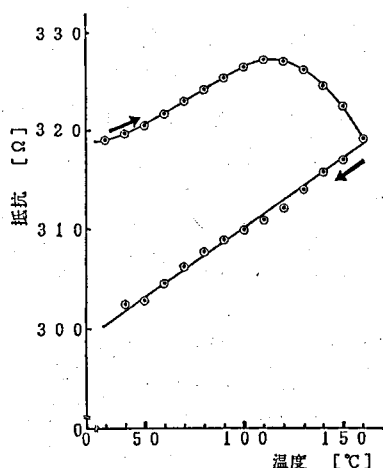


図4 Pt 薄膜の低抗—温度特性

図5 抵抗—温度特性
(時間15分：電流4 mA)図6 抵抗—温度 特性
(時間30分：電流4 mA)

4. 実験結果および検討

図4, 5, 6, 7にイオン電流4 mAでスパッタ時間を変えて作成した試料の抵抗—温度特性を示す。時間を厚さに換算すると60分— 426 \AA であり15分だと 100 \AA 程度と考えられるから非常に薄い膜であるといえる。しかも、この試料は熱処理していないから薄さからくるサイズ効果と各種の構造欠陥が非常に多く含まれていると考えられる。図5が最も薄い試料の特性であるが温度が 100°C を越えたところでピークを生じ以後、負の抵抗温度係数を持つ。これは、低い温度ではあるが熱処理効果が現われて薄膜中の構造欠陥が取り除かれつつあると考えてよい。図5, 6, 7を比較するとこの順序で負の抵抗温度係数を持つ部分が少なくなっているが、これは構造欠陥の減少と同時に島状構

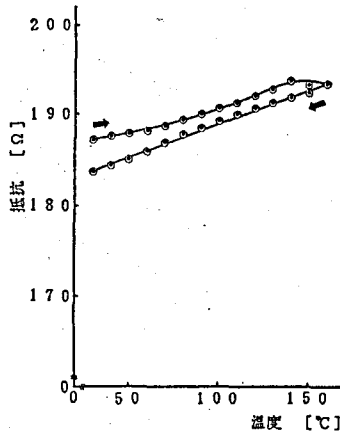


図7 抵抗—温度特性
(時間60分：電流4 mA)

表2 温度係数イオン電流8 mA60分

非熱処理	0.00054469
400°C：10分	0.00083099
600°C：30分	0.0017826
600°C：60分	0.0015379
600°C：120分	0.0016241
800°C：60分	0.0026506
800°C：120分	0.0025044
1000°C：60分	0.0025834
1000°C：120分	0.0025436

造の間隙が膜厚の増加により埋められ抵抗値が減少するためである。

この様に考えると図に現われている履歴曲線の面積はサイズ効果を含んだ構造欠陥に比例していると考えてよい。

また、図5、6、7の順序で抵抗値のピークが高温側へ移動しているが、これは膜厚が増した分だけ構造欠陥の減少に遅れが生じているものと見える。

図8は、熱処理の効果を見たものである。この試料は、膜厚が1000 Å程度である。この膜厚であるとサイズ効果の影響は前の試料に比較すると小さい。ただ薄膜を物理的に特徴づけるものはその表面である。薄膜の表面構造は電子伝導に対しては、一種の構造欠陥として働いている。バルクの表面も電子伝導に影響を与えるが、その体積に較べて表面積の割合は薄膜の場合に較べて小さい。

薄膜の構造欠陥そのものは温度依存性はないがその濃度は温度により大きく変化する。生成と消滅のエネルギーをEとすれば濃度NはN(E)、欠陥の単位濃度にもとずく抵抗をr(E)とすれば試料の残留抵抗は

$$\rho = \sum r(E)N(E) \quad (1)$$

で表されるが、これらは熱処理により除去され抵抗値は低くなる。

金属材料の場合その再結晶温度は、絶対温度で融点の約1/3とされており、この温度以下で熱処理を行なえば膜の巨視的形狀を変えることなく薄膜中の構造欠陥を減少させることができる。

600°Cは、Ptの再結晶温度よりやや高いと考えられる。

図8の600°Cにおける特性は、構造欠陥の非常に少ない試料のものである。熱処理が進むほど抵抗温度係数が大きくなっている様子が曲線の勾配と表2からわかる。(最大2582ppm)

図9は、熱処理温度と処理時間を変えた場合の特性である。この試料は電極の接触にやや問題があるため抵抗値の値より各特性の勾配に注目する。熱処理温度が上がるにつれ勾配が

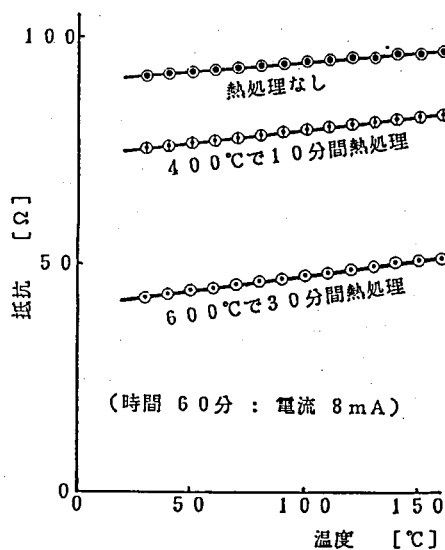
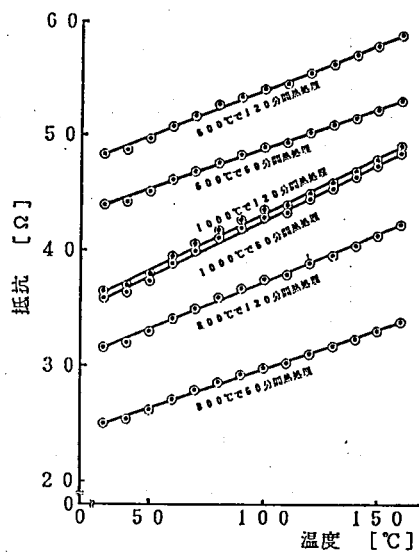
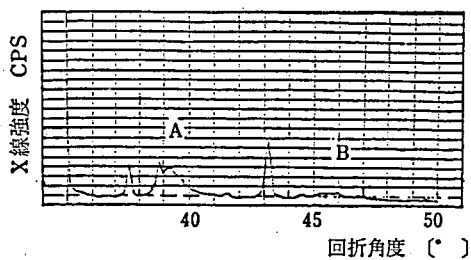


図8 Pt 薄膜の抵抗-温度特性

図9 抵抗-温度特性
(時間60分:電流8mA)

(A) 未処理のPt薄膜

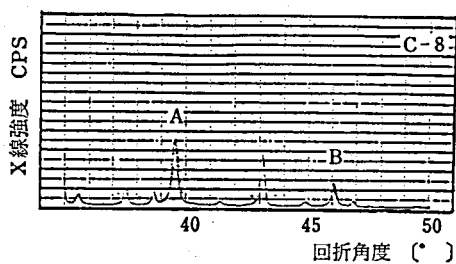
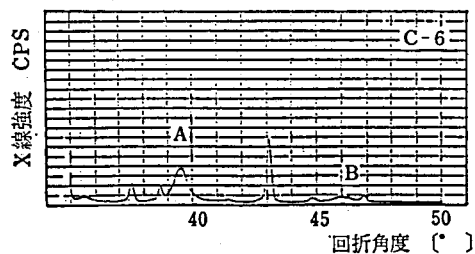
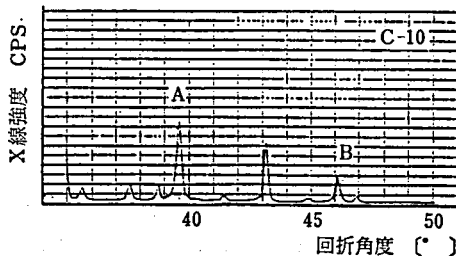
(C) Pt薄膜 (C-8) を800°Cで120分
間過熱したもの(B) Pt薄膜 (C-6) を600°Cで120分
間過熱したもの(D) Pt薄膜 (C-10) を1000°Cで
120分間過熱したもの

図10 加熱時間を一定 (120分) にしたときのX線回折図

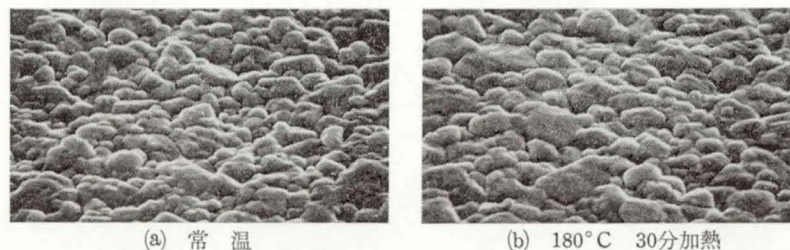


図11 表 面 写 真

増加している、つまり抵抗温度係数が大きくなっていることが判明する。

図10は、熱処理時間を120分とし加熱温度を1000°Cまで変化させた場合のX線回折図を示してある。未処理の薄膜からは(111)面以外の回折ピークは現われず微細結晶を含んだ非晶質と考えられる。800、1000°Cの場合は(111)面が支配的で特に800°Cからは(200)面を示すピークが明瞭に現われ良好な結晶性が現われている。

熱処理温度を一定に保ち時間を変化させた場合のX線回折図によれば、熱処理時間は30～60分の間では熱処理依存性があり時間を増しても回折強度に影響が無い。

図11は、走査電子顕微鏡によるPt薄膜の表面状態を示す写真である。この図からも熱処理が進むと結晶化が進み粒子の径が若干大きくなっていることがわかる。

5. あ と が き

本実験は、スパッタ法で作成したPt薄膜試料について温度特性を測定し、これを通して熱処理効果を検討した。また、X線回折・走査形電子顕微鏡を利用してPtの結晶性・表面状況などについても評価を行なった。簡単にまとめた結果を次に示す。使用した試料の膜厚は約100～1000Åで、膜厚が小さいとサイズ効果・構造欠陥などにより抵抗率が大きくその分抵抗温度係数が小さくなる。構造欠陥などの影響は抵抗温度特性の履歴面積により表せる。低温であっても熱処理効果は大きく影響し、処理を時間・熱の両面から大きくすれば結晶性が向上し抵抗率は小さく温度係数は大きくなる。熱処理の時間に対する依存性は30～60分の処理時間が適当でこれ以上時間を増しても意味がない。

報告を終わるにあたり精密な実験で御尽力頂いた、神津 正氏(NTT勤又)、山本 喜人氏(大日本スクリーン勤務)また、写真撮影で協力して頂いた長野高専学生 市村健二君 中山敏紀君に感謝いたします。

参 考 文 献

- (1) 金原 榮：スパッタリング現象，東京大学出版局，1985，P 60
- (2) 金原 榮：薄膜の基本技術，東京大学出版局，1985，P 135
- (3) 麻蒔立男：薄膜作成の基礎，日刊工業，1980，P 125
- (4) 日本学術振興会：薄膜工学ハンドブック，オーム社，1983，P 451～460
- (5) 北沢宏一：超伝導材料，応用物理53 1984，P 320
- (6) 山本昇次郎，服部晋：最新ハイテクセンサー，日刊工業，1987，P 15，18