

複合ターゲット法によるTi-Al合金薄膜の 電気的特性と膜構造*

八幡英子**

梅沢利二**

(昭和53年4月27日受理)

Electrical Properties and Structures of TiAl Alloy Thin Films Prepared by Sputtering from Composite Targets

by Hideko YAHATA and Toshji UMEZAWA

Ti-Al alloy films were deposited on glass substrates by D.C. sputtering from the Ti-Al composite targets, which have the various aluminium area ratios to obtain different film compositions. Resistivity, temperature coefficient of resistance (TCR), Hall coefficient and structures of films deposited at the different substrate temperatures have been investigated.

The values of resistivity, TCR and Hall coefficient varied with the Al weight % in the films and the substrate temperatures. Their curves plotted as a function of the Al weight % indicated the same tendency even if the films were deposited at different temperatures. However, the influence of the substrate temperature on the signs of the TCR and Hall coefficient was evidently observed in the films with the aluminium weight of 65%. The films sputtered from the composite targets with the aluminium area ratios 49% on the substrate at 200°C and 400°C have the resistivity of about $260 \mu\Omega\text{-cm}$ and TCR of $-130 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$. These have suitable characteristics as a resistor for practical use.

The structures of deposited films have been investigated by X-ray and electron transmitting diffraction analysis, and some information, which was available for the interpretation of the electrical properties of the alloy films.

1. ま え が き

抵抗体薄膜として β -タンタル薄膜、窒化タンタル薄膜が研究され実用化されている。また近年タンタルの電気的特性を拡張するためタンタルとチタン¹⁾、タンタルとアルミニウム²⁾の合金薄膜あるいはタンタルのサーメット薄膜^{3),4)}の研究もされている。チタンについても酸化物、窒化物の研究が数多くなされている。筆者らは先に抵抗体薄膜としてTi-Al-N系のサ

* 昭和52年度 電気四学会北海道支部大会にて発表(1977年10月)

** 北見工業大学電子工学科

ーメット薄膜を作製しその電気的特性を調べた⁵⁾。しかし、この系は実用的抵抗温度係数の範囲に入る面積抵抗の範囲が狭く、また Ar+N₂ 混合ガス圧の厳しい制御を必要とした。チタンは耐熱性、耐蝕性が優れていて抵抗率が高いという諸特性からチタン及びチタン系合金薄膜の皮膜抵抗体の研究がなされている⁶⁾。そこで筆者らはチタンの合金薄膜として Ti-Al 合金薄膜を Ti-Al 複合ターゲットを用い、D.C.スパッタリングによって作製した。この薄膜の抵抗率、抵抗温度係数、ホール係数について組成および基板温度の影響を調べた。また膜構造についても調べたのでこれらの結果について報告する。

2. 試料作製及び測定

試料の作製には日電バリアンの四極プラズマスパッタ装置を用いた。スパッタ用ガスは純度 99.99% の Ar ガスを使用し、ターゲット・基板間の距離を 6 cm として D.C.スパッタリングを行った。組成の異なる膜を得るために図-1のような複合ターゲットを用いた。5×5 cm のアルミニウム板(厚さ 0.5 mm)の上に 3 mm 幅のチタンのストリップを張りつけ、その本数を変えることによりターゲット面上でのチタンとアルミニウムの面積占有率を種々変えた。アルミニウムの面積占有率が 0%、すなわちチタンが 100% の場合には 5×5 cm のチタン板(厚さ 0.5 mm)のターゲット

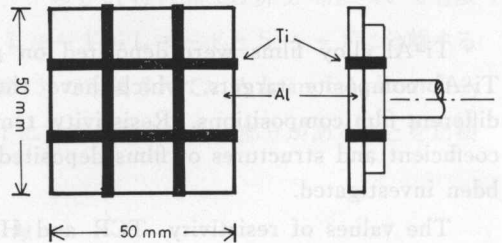
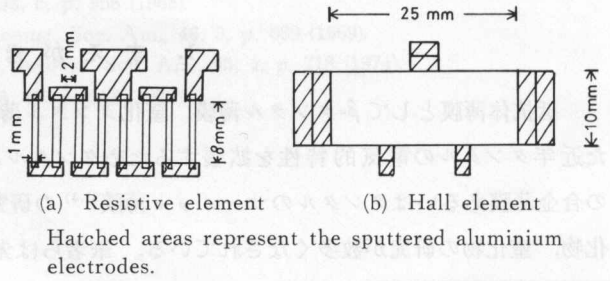


図-1 複合ターゲット構成図

Fig. 1. Top and side views of a Ti-Al composite target.

を使用した。使用したアルミニウム板の純度は 99.999% であり、チタンは 99.95% 以上のものである。基板には市販の摺り板ガラスを用いた。基板ガラスは中性洗剤、蒸留水及びイソプロピルアルコールの順序で超音波洗浄した後 100°C で乾燥された。その後ベルジャー内に移し、 $1\sim 2 \times 10^{-5}$ Torr 以下の真空中で 350~400°C で 1 時間脱ガス、脱水を行った。ベルジャー内を 8×10^{-7} Torr まで排気した後に Ar ガスを導入した。D.C.スパッタリングの条件は Ar ガス圧 2×10^{-3} Torr のもとでスパッタリング電圧 500 V、スパッタリング電流 85 mA で行った。試料

を作製する前に 1 時間のプレスパッタリングを前記の条件のもとで行った。試料は基板温度 200°C 及び 400°C のもとで成膜された。電極としてのアルミニウム薄膜(アルミニウムの純度 99.9%) が同一のスパッタリング条件で基板を加熱せず、約 3000 Å の厚さに成膜された。ベル



(a) Resistive element (b) Hall element
Hatched areas represent the sputtered aluminium electrodes.

図-2 試料の形状

Fig. 2. Shapes of thin films elements.

ジャーより取り出された試料は大気中で 100°C, 1 時間の熱処理を行い表面を安定化した。試料としては基板上にモリブデン板のマスクを張りつけ抵抗体として図-2(a), ホール素子体として図-2(b)の形状のものを作製した。

前述の方法で作製した試料について抵抗値, ホール電圧を測定した。リード線はアルミニウム電極薄膜に超音波ハンダゴテによりハンダづけされた。抵抗値が恒温槽中で 30°C と 60°C で測定され, 20°C における抵抗率及び抵抗温度係数が算出された。またホール係数は直流磁界のもとでホール電圧を測定して求めた。これらの測定にはタケダ理研製のデジタルマルチメータ TR 6656 を用いた。膜厚は溝尻光学の繰返し干渉計で測定した。

3. 実験結果と考察

試料として抵抗体とホール素子体の二種類を作製し, それぞれについて抵抗率, 抵抗温度係数を測定した。これらの測定値に関して両試料についてほとんど相違が認められなかった。またホール素子体の試料を作製する時に同時に X 線回析のための試料を作製したということからホール素子体を用いて測定した実験結果を述べることにする。膜組成を変えるため Ti-Al の複合ターゲットを用いたが, チタンのストリップの本数を変えることによってターゲット上のアルミニウム面積比 (S_{Al}) をそれぞれ 27%, 49%, 77.4% の 3 種類とした。その他にチタン板 ($S_{Al}=0%$) とアルミニウム板 ($S_{Al}=100%$) のターゲットを用いた。成膜された試料の膜厚はすべておよそ 1200 Å である。成膜時の基板温度の影響を調べるために基板は 200°C 及び 400°C に加熱された。アルミニウム薄膜試料作製の場合基板温度 400°C で作られた試料は表面が非常にあれており, 乱反射をおこし膜厚の測定は不可能であった。そのためこの膜に関する実験は行われなかった。

3.1 抵抗率・抵抗温度係数に及ぼす

組成及び基板温度の影響

抵抗率 (ρ), 抵抗温度係数 (TCR) について得られた結果を膜中のアルミニウムの weight percent との関係により図-3 に示す。抵抗率, TCR ともに基板温度によらず

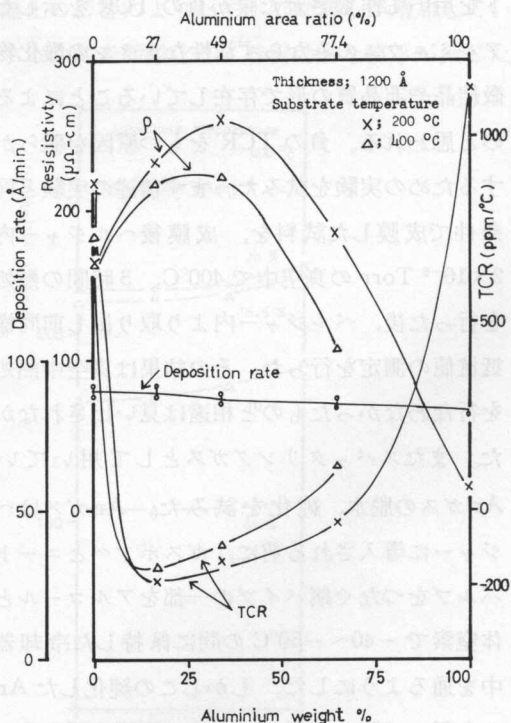


図-3 抵抗率 (ρ), TCR, 成膜速度と膜組成の関係

Fig. 3. Resistivity, TCR and deposition rate as a function of the film composition.

同じような傾向を示している。アルミニウムの weight % (W_{Al}) が大きくなるにつれて抵抗値は極大値をもち、一方 TCR は負の極小値を持つことが知られた。薄膜に関する実験ではないが Ti-Al 系のある組成のものが抵抗率が極大値をもち負の温度係数を示すことが報告されている⁷⁾。

抵抗値の極大値は基板温度 200°C の膜では W_{Al} が 34%、400°C では若干 W_{Al} が 34% より小さい方にあると思われる。 W_{Al} が 34% の膜の抵抗率の値はそれぞれ 260 $\mu\Omega\text{-cm}$ と 233 $\mu\Omega\text{-cm}$ である。TCR は両基板温度とも W_{Al} が 16.5% 付近でそれぞれ -197 ppm/°C と -151 ppm/°C の値を示した。基板温度の影響としては基板温度が高い方が抵抗率及び TCR の絶対値が小さい値を示している。基板温度の影響を著しく受けているのは W_{Al} が 65% の膜であり、TCR の符号が異なり基板温度 200°C では -39 ppm/°C と負であるが、400°C では +130 ppm/°C と正の値を示している。

抵抗率が最大値を示すのは粒状性の効果で微結果化や非晶質化と関係があるものと思われる。またチタンおよびアルミニウムの単一な膜が正の温度係数をもつにもかかわらず複合ターゲットを用いて作製された膜が負の TCR を示した。アルミニウムのみならず活性なチタンの酸化物も微結晶や非晶質の形で存在していることによるものと思われる。負の TCR をもつ原因を明らかにするための実験を試みた。まず前述の実験と同一条件で成膜した試料を、成膜後ベルジャー内で 2×10^{-6} Torr の真空中で 400°C、3 時間の熱処理を行った後、ベルジャー内より取り出し前同様に抵抗値の測定を行った。その結果は真空中熱処理を行なわなかったものと相違は見い出されなかった。またスパッタリングガスとして用いている Ar ガスの脱水、純化を試みた。Ar ガスはベルジャーに導入される前に、ガスボンベとニードルバルブをつなぐ銅パイプの一部をアルコールと液体窒素で -40~-50°C の間に保持した冷却器の中を通るようにした。しかしこの純化した Ar ガスを用いて同一スパッタ条件で成膜されたものも基板温度の高低にかかわらず TRC は負であり、その値にも変化はなかった。

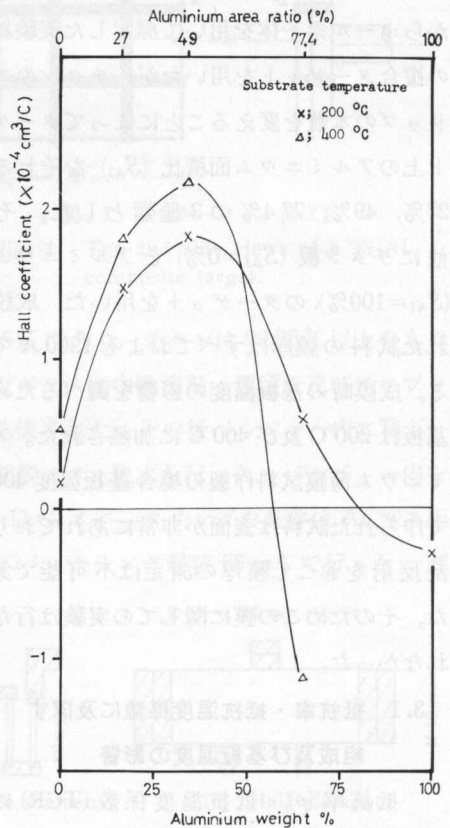


図4 ホール係数と膜組成の関係

Fig. 4. Hall coefficient as a function of the film composition.

3.2 ホール係数に及ぼす組成及び基板温度の影響

Ti-Al 合金薄膜は前述のように負の温度係数を示す。この原因である電気伝導の機構を知るためにホール係数を調べた。その結果を膜中のアルミニウムの weight % の関数として図-4 に示す。 W_{Al} が 0~34% までは基板温度によらずホール係数が正であるが、 W_{Al} が 65% のものでは基板温度が 200°C での膜ではホール係数は正で $0.59 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{C}$ であるが 400°C での膜では $-1.13 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{C}$ で負であった。チタン単独の膜でホール係数は正でありアルミニウム単独の膜では負であった。 W_{Al} が 0~34% までのものでは基板温度が高いほどホール係数 (R_H) の値は大きくなっている。ホール移動度 μ_H の値は R_H/ρ で与えられるが基板温度が高いほど大きくなる。基板温度が高いほど格子不整が少なくなり、比抵抗が小さくなると同時にキャリア濃度が減少するためと思われる。

3.3 抵抗率・抵抗温度係数及びホール係数に及ぼす大気中熱処理効果

大気中熱処理は電気恒温器を用いて行なわれ、100°C で 3 時間次に 200°C で 3 時間、更に 300°C で 3 時間という方法で行なった。各温度での熱処理後室温に戻し抵抗及びホール電圧を測定し、それぞれ抵抗率、ホール係数を求めた。基板温度 200°C 及び 400°C の膜について図-5 と図-6 に示す。抵抗値は大気中熱処理による酸化の影響によりわずかではあるが増加している傾向にある。ホール係数が熱処理により増加するのは表面酸化による実効的な膜厚が減じた

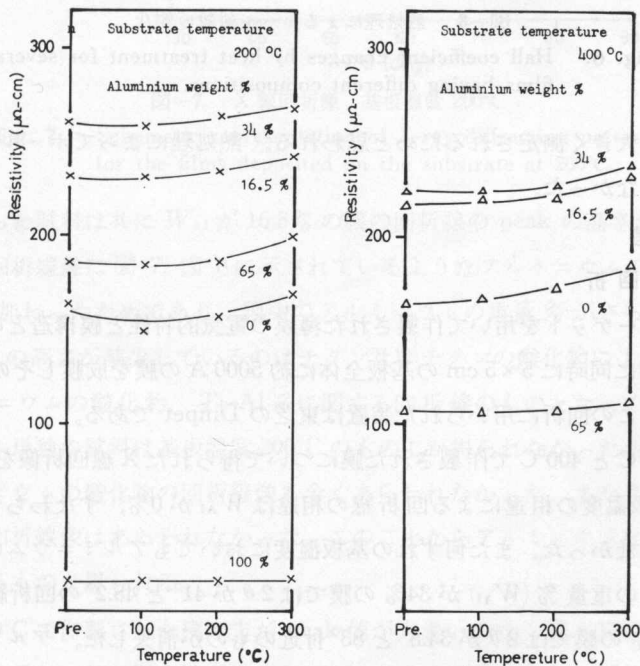


図-5 熱処理による抵抗率の変化

Fig. 5. Resistivity changes by heat treatment for several films having different compositions.

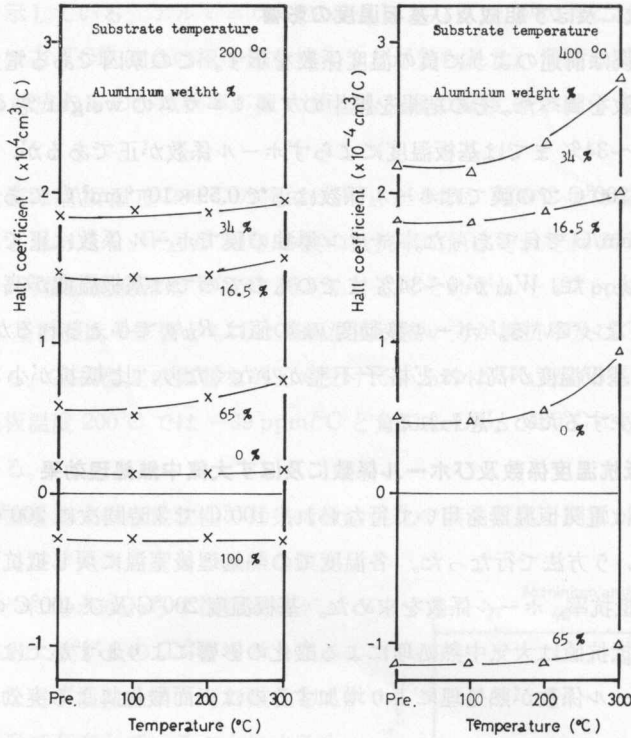


図-6 熱処理によるホール係数の変化

Fig. 6. Hall coefficient changes by heat treatment for several films having different compositions.

ためホール電圧が大きく測定されるためと思われる。熱処理によってホール係数及びTCRの符号の変化は生じなかった。

3.4 膜構造

3.4.1 X線回折

Ti-Al複合ターゲットを用いて作製された薄膜の電気的特性と膜構造との関連を調べるために、試料作製時に同時に 5×5 cmの基板全体に約 5000 \AA の膜を成膜しその中央部分のX線回折像を求めた。この回折に用いられた装置は東芝のDifipetである。

基板温度 200°C と 400°C で作製された膜について得られたX線回折像をそれぞれ図-7と図-8に示す。基板温度の相違による回折線の相違は W_{Al} が0%, すなわちチタン単独の膜においては認められなかった。また何ずれの基板温度においてもアルミニウムの添加により、膜中のアルミニウムの重量% (W_{Al}) が34%の膜では 2θ が 41° と 48.2° の回折線が消失し、さらに、 W_{Al} が約65%の膜では 2θ が 34.5° と 83° 付近のものが消失した。アルミニウムの添加により明らかにアルミニウム単独、アルミニウムの酸化物あるいはアルミニウムとチタンの化合物と識別できる回折線はあらわれなかった。しかしこれらの回折線はチタン単独であらわれた回折角度の付近にも多数存在していることがASTMカードから知られた。 200°C 及び 400°C

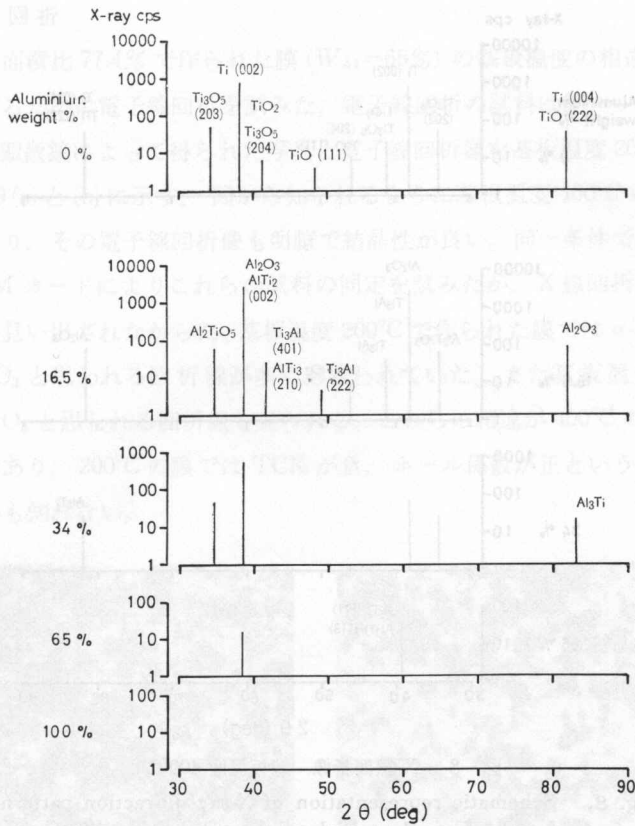
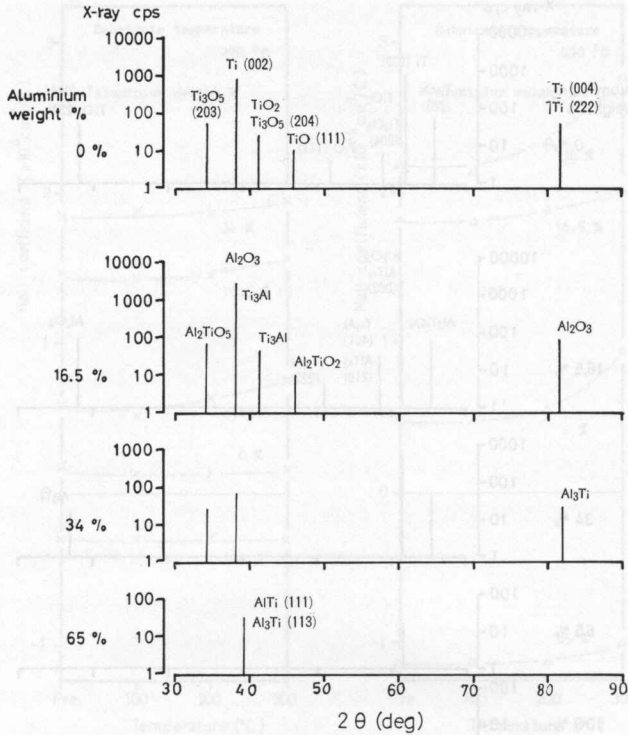


図-7 X線回折像 基板温度 200°C

Fig. 7. Schematic representation of X-ray diffraction patterns for the films deposited on the substrate at 200°C.

の基板温度で作った試料は共に W_{Al} が 16.5% の膜の回折線の peak の高さが一番大きいのは、チタンに関する回折線像に 図-7, 図-8 に示されているようなアルミニウムの酸化物並びに Ti-Al 系の回折線が加わったためであり、膜中のアルミニウムの重量 % がさらに増加するにつれて回折線の peak の高さが減少しているのはチタン及びチタンの酸化物による回折線の強度が減少し、アルミニウムの酸化物、Ti-Al 系に関する回折線のものとなっていくためと思われる。アルミニウム単独の試料は基板温度 200°C のものしか得られなかったが、アルミニウムのみならずアルミニウムの酸化物の回折線像も全くあらわれなかった。また 3.3 に述べた熱処理後にも何ら全く回折線像はあらわれなかった。このことからアルミニウムは非晶質化あるいは微結晶化しているものと思われる。

基板温度 400°C で作製された膜の方が peak 値が大きいのは、膜が基板温度 200°C のものより粒塊がより成長し、且つ配向性が良くなっているためと思われる。抵抗率において基板温度が 400°C で作られた膜の方が小さい値を示していること、またホール係数が大きいことと X 線回折線の強度増大とを関連づけることができよう。アルミニウムの添加により TCR が正



図—8 X線回折像 基板温度 400°C

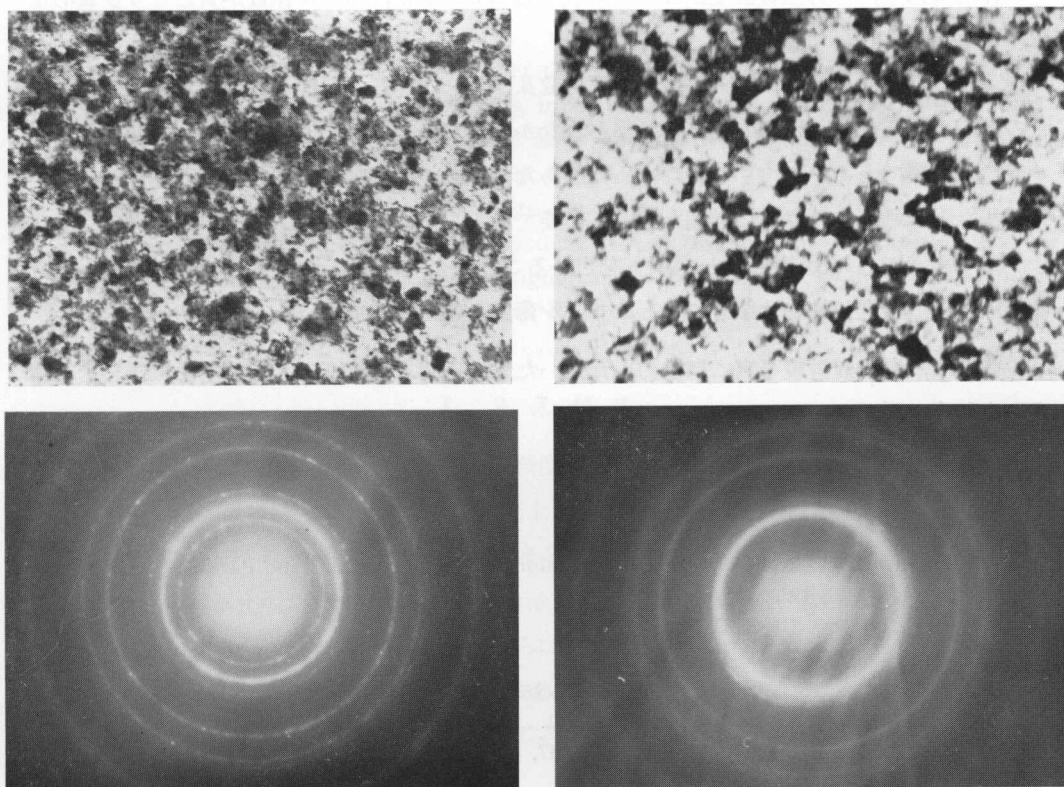
Fig. 8. Schematic representation of X-ray diffraction patterns for the films deposited on the substrate at 400°C.

から負に変わるが活性なチタン、アルミニウムの種々の酸化物が非晶質化、微結晶化した状態で存在するとともに Ti-Al 系の化合物の存在もその原因の一つとなっているのかも知れない。また W_{Al} が 17~34% で抵抗率が最大値をもち、 W_{Al} が 65% では減少しているが X 線回折像では回折角が 34.5° 及び 82° 付近の回折線が消失しているのでこれらと何らかの関連があると思われる。 W_{Al} が 65% の膜は基板温度の影響を著しく受け、TCR とホール係数の符号が異なり明らかに膜構造が異なっていると思われる。X 線回折像での相違は基板温度 200°C の膜は回折角が 38.6° に、又 400°C の膜では回折角が 39.3° に回折像が認められることである。回折角が 38.6° では AlTi₂, Al₂O₃, 回折角が 39.3° では AlTi, Al₃Ti の回折線像かと思われるが回折線が接近しているのでこれらの相違の判断は困難であろう。また他のものが微結晶化あるいは非晶質化していることによるのかも知れない。

X 線回折用の試料もすべて 3.3 で述べた熱処理後、X 線回折を行った。熱処理により新しい回折線像はあらわれなかった。熱処理によって peak の位置は変わらないが、高さが小さくなっていることから表面層が酸化しているものと思われる。このことは熱処理による抵抗率、ホール係数の変化に関連していると思われる。

3.4.2 電子線回折

アルミニウム面積比 77.4% で作られた膜 ($W_{Al}=65\%$) の基板温度の相違による膜構造を、さらに詳細に調べるために電子線回折を試みた。電子線回折の試料は銅メッシュの上に成膜された。透過型電子顕微鏡によって得られた写真と電子線回折像を基板温度 200°C 及び 400°C の試料について図-9(a) と (b) に示す。図から知られるように基板温度 400°C の膜の方が結晶粒界が大型化しており、その電子線回折像も明瞭で結晶性が良い。同一条件で得られた金の回折線をもとに ASTM カードによりこれらの試料の同定を試みたが、X 線回折で得られた回折線に相当するものは見い出されなかった。基板温度 200°C で作られた膜では $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、また 400°C のものでは $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ と思われる回折線が多くあらわれていた。また基板温度 400°C での膜には Al_3Ti や Al_2TiO_5 と思われる回折線も見られる。これらの相違が 400°C の膜の TCR が正、ホール係数が負であり、200°C の膜では TCR が負、ホール係数が正という違いの原因の一つになっているのかも知れない。



(a) Substrate temperature of 200°C.

(b) Substrate temperature of 400°C.

Fig. 9. Transmission electron diffraction pattern and electron micrograph of the films deposited by sputtering from the composite target with aluminium area ratio of 77.4%.

4. む す び

1) チタン・アルミニウム複合ターゲットを用い、それらの面積比を変えることにより抵抗率、TCRを種々変えることができる。あるチタンとアルミニウムの面積比のターゲットによるスパッタ膜が抵抗率は極大値を、一方TCRは負の極小値を示すことが知られた。ターゲット上のアルミニウム面積比が49%によるもの(W_{Al} が34%)では基板温度200°Cでの膜では、抵抗率が260 $\mu\Omega$ -cm, TCRが-130 ppm/°C, 基板温度400°Cのものでは235 $\mu\Omega$ -cm, -100 ppm/°Cという抵抗素子として用いるのに適当と思われる膜が得られた。また抵抗率がこれよりもやや小さくなるがアルミニウム面積比が75%付近ではTCRが零の膜も作製可能であることが知られた。

2) 膜の電気的性質はターゲット上のアルミニウム面積比が77.4%で作られた膜(W_{Al} が65%)では基板温度の影響を受け、基板温度が200°Cの膜ではTCRが負、ホール係数が正と半導体的であり、一方基板温度が400°Cの膜ではTCRが正、ホール係数が負となり金属的な膜へと変化した。

3) 実験で得られた抵抗率、抵抗温度係数及びホール係数と膜構造との関連については若干の知識が得られたが確定的な結論は得られなかった。このスパッタ合金薄膜がどのようなタイプの合金膜であるかについて結論するに至らなかった。これらの点についてはオージェ電子分析法などを利用したさらに詳細な研究が必要である。

このようにTi-Al複合ターゲットを用いることにより作製されたTi-Al合金薄膜が種々の組成、構造、電気的特性をもつことはチタン薄膜の応用の途を広げるものであろう。

終りに、電子顕微鏡写真に御協力いただいた北大応用電気研究所大学院生小松研一氏に謝意を表わす。

文 献

- 1) 大橋, 山中: 信学論 (C), 55-C, 8 (昭47).
- 2) A. Schauer and M. Roschy: IEEE Transactions on Parts, Hybrids, and Packing, Vol. PHP-9, No. 4, p. 229, 1973.
- 3) 梅沢, 矢島: 信学論 (C), 55-C, 1 (昭47).
- 4) 梅沢, 矢島: 信学論 (C), 58-C, 5 (昭50).
- 5) 鎌田, 梅沢: 電気四学会北海道支部連合大会論文誌, p. 40 (昭47).
- 6) 古幡: チタンジルコニウム, Vol. 9, p. 98, 1961.
- 7) K. Sagel, E., Schulz and U. Metallk., Vol. 47, p. 529, 1956.