CA (Closed Anode) バイアススパッタリングと Ta₂N 薄膜への応用*

上間 恒明**, 今岡英一郎**, 深津 忠泰**, 杉原 康正**

(昭和54年5月10日 受理)

CA (Closed Anode) Bias Sputtering and its Application to Ta₂N Thin Films

Tsuneaki UEMA, Eiichirou IMAOKA, Tadayasu FUKATSU,
and Yasumasa SUGIHARA

(Research Lab., The General Corporation, Suenaga 1116, Kawasaki)

(Received May 10, 1979)

A CA (Closed Anode) bias sputtering method to bombard the substrate effectively and to widen the current region of the stable sputtering was developed. This region was determined by the floating potential of the substrate holder. The lower limit of sputtering current for the stable sputtering was advanced to 1/2~1/5 times that of usual diode sputtering. The Ta₂N films obtained showed a clear plateau and good stability. The films can be used for high reliable resistors.

1. 序 論

窒化タンタル薄膜が抵抗体としてすぐれた特性を有していることは周知のことで、特に高安定と高精度の要求される電子部品用材料として欠くことのできないものである^{1,2)}。窒化タンタル薄膜の特性は、スパッタ電圧、スパッタ電流、ガス混合比等の条件によって異なることは、すでに知られていることである³⁾。また、バイアススパッタリングによって膜の特性や抵抗値分布が改善されることもすでに報告されている³⁻⁶⁾。

タンタル薄膜は荷電粒子衝撃（以下ボンバードと記す）の影響を受けやすく、ボンバードのされ方により抵抗率が大きく変化するばかりでなく、膜の結晶構造自体も変化する⁷⁾。これをさけるために、ターゲット基板の間にシールドメッシュを挿入する方法が提案されたが⁸⁾、ボンバード効果が除かれすぎて抵抗率がかえって高くなるためか用いられなかった。著者らはボンバード効果を適度に行うことを考慮しつつシールドメッシュを挿入する方法を再検討した。その結果、この方法でスパッタリングの安定領域を拡大し得ること、作製した窒化タンタル薄膜についても極めてよい結果が得られること、などがわかった。

2. 実験装置

実験に用いたスパッタ装置の排気系およびガス導入系を Fig. 1 に示す（日電バリアン製、SPF-312 型）。

導入ガスの純度は Ar, N₂とも99.999%であり、それ

Fig. 1 Evacuation and gas inlet system for sputtering.

MFC: mass flow controller

* 昭和54年3月30日 第26回春季応用物理学関係連合講演会で講演

** 株式会社ゼネラル 研究部（川崎市末長1116）

Fig. 2 Schematic configuration of the sputtering electrode.

らはマスフローコントローラ MFC (大倉電気製, MFC-1) を通してスパッタチェンバに導かれている。

スパッタチェンバ内の電極構成を Fig. 2 に示す。電極およびスパッタチェンバはステンレス鋼製である。Ta ターゲットの純度は 99.99% であった。ターゲットホルダと基板ホルダの直径はいずれも 250 mmφ であった。実験に用いた膜の膜厚測定には表面粗さ計 (小坂研製, SE-3C) を、面積抵抗測定には 4 探針法測定装置 (共和理研製, K-503RM) を用いた。

3. 実験結果

3.1 スパッタリングの安定領域の測定

スパッタ電流 I を小さくしていくと放電が不安定になり、さらに小さくしていくと放電が消える。その領域は成膜条件としてもあまり好ましくない。

われわれは、基板ホルダの浮遊電位を測定することにより、スパッタリングの安定領域を見出した。基板ホルダとアース間に入力インピーダンス 10 MΩ のデジタルマルチメータを接続して、基板ホルダを陽極電位 (接地電位) より浮かせ、その浮遊電位 (以下単に基板ホルダ電位) V_s を測定した。なお、入力インピーダンスが 100 hΩ 以上の電圧計なら得られる電圧値はインピーダンスによって影響されなかった。

シールドメッシュのない状態で、スパッタ電圧 V 、電極間距離 d をパラメータとしたときの、基板ホルダ電位 V_s とスパッタ電流 I との関係を Fig. 3 に示す。Fig. 3 において、基板ホルダ電位 V_s があまり変化しない領域と急激に負方向に変化する領域が存在する。境界の基板ホルダ電位 V_s は約 -20 V で、そのときのスパッタ電流を I_{th} とすると、 I_{th} はスパッタ電圧が小さい程、また、

Fig. 3 Effect of sputtering current on the substrate holder potential, V_s , without shield mesh.

Fig. 4 Effect of sputtering current on the substrate holder potential, V_s , with shield mesh.

電極間距離 d が大きくなるほど低電流測にシフトしていることがわかる。つぎに、基板ホルダ前面に Fig. 2 に示すように、アース電位にしたステンレス鋼製のシールドメッシュを置いた場合の同様な測定結果を Fig. 4 に示す。これは、 $d=65$ mm の場合であるが、破線 (Fig. 3 における $V=4.0$ kV, $d=65$ mm の場合) と比較すればわかるように I_{th} がさらに低電流側に大きくシフトしている。

放電の様子を観察すると、スパッタ電流が I_{th} より大きい場合、すなわち基板ホルダ電位 V_s が -20 V 以上のときは陽光柱が現われて放電が安定であった。また、スパッタリングによって得られた膜の再現性もよかった。 V_s が -20 V 以下の範囲では放電は生じているが発光がうすく、放電は不安定であった。

以上の結果から、実験に用いた装置のスパッタリングの安定領域を、基板ホルダ電位 $V_s = -20$ V を与えるスパッタ電流の下限値 I_{th} から求めると Fig. 5 のようになる。横軸は電極間距離 d 、縦軸は I_{th} である。破線はシールドメッシュのない場合であり、実線はシールドメッシュのある場合である。いずれも斜線を施した側はスパッタリングの安定領域を示している。Fig. 5 から明らか

Fig. 5 Relation between threshold sputtering current and electrode spacing showing stable sputtering.

Fig. 6 Effect of bias voltage on the characteristics of resistivity vs. N_2 gas concentration (mixture ratio).

のように、電極間距離 d が大きい程、スパッタ電圧が小さい程 I_{th} は小さくなっている。すなわち、電極間距離 d を大きく、スパッタ電圧を小さくすることによってスパッタ電流についての安定領域を広げることができる。シールドメッシュを置くと、さらに I_{th} が小さくなり、スパッタリングの安定領域をさらに低電流方向に拡大できる。

Table 1 Sputtering parameters

mesh	Without Mesh	With Mesh
Para- meters		
V (kv)	4.0	4.5
I (mA)	170	140
d (mm)	50	65
P (Pa)	1.1 ($\sim 8 \times 10^{-2}$ Torr)	8 ($\sim 6 \times 10^{-2}$ Torr)
V_B (v)	0	0, -100, -200
T_{sub} ($^{\circ}C$)	200	200
t (min)	4	7
Presputtering	$V=5.0$ kv, $I=200$ mA, $t=20$ min

Fig. 7 Effect of bias voltage on the characteristics of TCR vs. N_2 gas concentration. (mixture ratio)

3.2 作製された薄膜の特性

シールドメッシュを用いることにより拡大された安定領域において、スパッタ膜に適度なボンバード効果を与えるため、主として、バイアススパッタリングを考慮しながらスパッタリングを行った。

シールドメッシュが存在する場合とそうでない場合のスパッタパラメータを **Table 1** に示す。Pはスパッタリング時の圧力で、Ar と N_2 の各分圧の和 ($P_{Ar} + P_{N_2}$)、 V_B はバイアス電圧、 T_{sub} は基板温度、 t はスパッタリングの時間である。膜厚はシールドメッシュが存在する場合で約 80 nm、存在しない場合で約 100 nm であった。スパッタ電流、電圧条件は得られた薄膜の信頼性試験 (160 °C, 1000 hr) の結果から最適値として定めた。

窒素分圧率 $P_{N_2}/(P_{Ar} + P_{N_2})$ と薄膜の抵抗率との関係を **Fig. 6** に示す。抵抗率は面積抵抗と膜厚とから求めた。プラトー領域は窒素分圧率が 7 ~ 11% の領域である。プラトー領域はバイアスを -200 V にしたときが最も明瞭になっており、その幅も広い。また、バイアスを大きくするほどプラトー領域の抵抗率は低下して、 $V = -200$ V で約 $270 \mu\Omega\text{-cm}$ となり、一般に報告されている $250 \mu\Omega\text{-cm}$ に近づいている。X線回折の結果、 $V_B = -200$ V のプラトー領域における膜組成は Ta_2N であることが確かめられている。

窒素分圧率と抵抗の温度係数 (TCR) との関係を **Fig. 7** に示す。このときも、 $V_B = -200$ V において、プラトー領域の幅が最も広く、TCR は -50 ppm で最も零に近い値を示している。**Fig. 8** は大気中で 300 °C, 4 hr の

Fig. 8 Effect of bias voltage on the characteristics of resistance change by heat-treatment vs. N_2 gas concentration (mixture ratio).

Fig. 9 Effect of sputtering current on the characteristics of resistance change at 160 °C in air.

安定化熱処理を行ったときの熱処理前後での抵抗変化率 ($\Delta R_{\text{heat treat}}/R$) を示す。いずれもプラトー領域で最低を示しているが、 $V_B = -200\text{ V}$ の場合が最も安定であると言える。

Fig. 9 はスパッタ電流 I を変えて作製した膜の 160°C 無負荷放置試験後の抵抗変化率 $\Delta R/R$ ($R = 4 \sim 5\text{ k}\Omega$) を示す。抵抗変化率はスパッタ電流が 140 mA のとき、 2000 hr 後では約 0.1% であった。**Fig. 10** はスパッタ電圧 V 、バイアス電圧 V_B をそれぞれ変えて作製した膜の、 160°C 無負荷放置試験 1000 hr 、および 2000 hr 後の抵抗変化率 $\Delta R/R$ とスパッタ電流 I との関係を示す。**Fig. 10** より抵抗変化率 $\Delta R/R$ はスパッタ電流 I によって変化し、 140 mA で最低値を示している。

4. 考 察

Fig. 2 に示すような通常のスパッタ装置においては、接地電位近辺の電位にある構造のすべてが陽極を構成する。これら陽極のうち、基板ホルダはターゲットの近くまで突出し、ターゲット前面の空間電位の影響を受けやすい。また、それは荷電粒子の衝撃も受けやすい。これをさけるために、ターゲット-基板ホルダ間にシールドメッシュを挿入する方法は、細川らにより提案されたが、例えば、**Fig. 6** に見られるように (□印)、抵抗率がかえて大きくなり、よい抵抗膜が得られず用いられなかった⁸⁾。

著者らは、これをさけるために、基板に適度なボンバード効果を与えるべくバイアススパッタリングを行った。さらに、基板ホルダーを一種のプロープとして用い、スパッタリングの安定領域を見出すことができた。

よいスパッタ膜を得るためには、通常、基板を陰極暗部の外に置く。このことは、この実験において V_s と陰極暗部の観察から明らかなことである。シールドメッシュを挿入することにより、ターゲット前面の負の空間電位領域がメッシュを越えて基板にまで至らず、そのためにスパッタリングの安定領域が拡大されたものと思われる。

Fig. 6 と **Fig. 7** 中の $V_B = 0\text{ V}$ における with mesh と without mesh の場合を比較すると、前者の方が抵抗率も高く、TCR の絶対値も大きい。これらはシールドメッシュを用いたため、基板のボンバード効果が小さくなりすぎたからであろう。バイアス電圧を印加することにより、これらの特性は大幅に改善された。これはボンバード効果が適度に行われたためと思われる。

5. 結 論

(1) スパッタリングの安定領域を、基板ホルダの浮遊

Fig. 10 Effect of sputtering voltage and bias voltage on the characteristics of resistance change at 160°C in air vs sputtering current.

電位 V_s を測定することにより簡単に知ることができるようになった。

この方法で二極スパッタリングのターゲット-基板ホルダ間にシールドメッシュを入れるスパッタリング法をしらべると、安定領域がシールドメッシュのない従来の二極スパッタリング法に比較して低放電電流領域まで拡大されることがわかった。

- a) 実験に用いた装置において、 V_s は電流を減らしていくと、 -20 V 近辺から急に低下する。
 - b) シールドメッシュを用いても用いなくても、 V_s が -20 V 以下の領域では放電は不安定で電流制御も困難でありスパッタリングには適さない。
 - c) スパッタリングの安定領域は、シールドメッシュを用いた方法では、電流値の下限が従来の方法に比較して $1/2 \sim 1/3$ の範囲まで拡大されることがわかった。
- (2) $V_s > -20\text{ V}$ の安定領域において、作製された窒化タンタル膜については、シールドメッシュを用いたバイアススパッタリング法がすぐれ、
- a) 抵抗率のプラトー領域がよりはっきりとあらわれ、且つその値は約 $270\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$ で Ta_2N のそれ

に近い値が得られた。

- b) 抵抗の温度係数についても同様なことが言え、
且つ約-50 ppm という比較的低い値が得られた。
- c) 300℃, 4 hr の熱処理と, 160℃無負荷放置試験
の結果から抵抗変化が従来のものと比較して同程
度か, 或いは小さいこともわかった。
- d) 温度に対する抵抗変化は, 膜作製時のスパッタ
条件のうち, 特にスパッタ電流に強く依存し, 140
mA のときが最も少なかった。

おわりに, 実験を遂行するにあたってご指導を賜った
東北大学和田正信教授, 有益な討論をしていただいた東
北大学渡辺英夫助教授, 日電バリアン㈱細川直吉氏, 当社
故松田譲二特機事業部長に厚く感謝する。また, 測定に
あたりご協力をいただいた当研究部の諸氏に感謝する。

〔文 献〕

- 1) R. W. Berry, P. M. Hall and M. T. Harris:
Thin Film Technology (Van Nostrand Reinhold
Company, New York, 1968).
- 2) D. A. McLean, N. Schwartz and E. D. Tidd:
Proc. IEEE **52** (1964) 1450.
- 3) L. I. Maissel and P. M. Schaible: *J. appl.*
Phys. **36** (1965) 237.
- 4) E. Krikorian and R. J. Sned: *J. appl. Phys.*
37 (1966) 3674.
- 5) H. C. Cook: *J. Vac. Sci. Teehnol.* **4** (1967) 80.
- 6) 麻蒔, 細川, 竹谷, 草薙: 応用物理 **42** (1973)
368.
- 7) 例えば, F. Vratny et al.: *Electrochem. Tech.*
5 (1967) 283.
- 8) 細川, 麻蒔, 織田: 第8回真空に関する連合講
演会予稿 14p-3 (1967)