高温における誘電体薄膜の電気的特性*

平岡 励**・川口 正幸**・敷田 幸久**
柴田 賢一**・木戸 照雄**・室井 尋伸**

(受付1990年11月30日, 掲載決定1991年2月2日)

Electrical Properties of Dielectric
Thin Films at High Temperature

Tsutomu HIRAOKA, Masayuki KAWAGUCHI, Yukihiisa SIKIDA
Kenichi SHIBATA, Teruo KIDO and Hironobu MUROI

(The Thin Films Sensor Division, Society of Sensing Technology of
Japan, 2-1-53, Enokojima, Nishi-ku, Osaka)

(Received November 30, 1990, Accepted February 2, 1991)

1. はじめに

極端な環境条件の中でも特に高温雰囲気中で温度, 圧力, 位置など様々な物理量を検知できる薄膜化(小型集積)センサへのニーズが近年高まってきた。しかし現状では高温下で使用可能なセンサは少なく, 基礎的な観点からの技術の見直しが必要である。この様なセンサを開発するには, 高温条件下における薄膜材料の電気的, 光学的或いは結晶学的な諸特性を前もって知ることが重要である。バルク材料の高温物性については一部に公表された報告もあるが, 一般に薄膜はバルク材料とは違った物性を示すので, この種のデータは実験によって求めなければならない。そこで本研究では, 代表的誘電体材料である Ta_2O_5 , ZnO , SnO_2 , Si_3N_4 薄膜について各種高温物性の内, 特に電気抵抗について測定したのでその結果について, 測定上の問題点も含め報告する。

2. 実験と結果

2.1 薄膜の作製

用いた薄膜の製作条件を Table 1 に示す。 Ta_2O_5 膜は対向ターゲット式直流スパッタ法によって製作した。

ZnO 膜と SnO_2 膜の製作には RF スパッタ法を用いているが, ZnO 膜は容易に C 軸配向する特徴があり, 酸素分圧或いは基板温度を高くとった方が特性の良いものが得られた。 SnO_2 膜は柱状構造の膜が形成される条件で製作した。 Si_3N_4 膜は RF スパッタ法と共にプラズマ CVD 法でも製作した。プラズマ CVD 法ではストイキオメトリから意図的に外した条件で製作し, 若干黄色を帯びた薄膜が得られた。尚, 基板材料には熔融石英 ($14 \times 17 \times 0.5 \text{ mm}^3$) を用いた。

2.2 抵抗測定用試料の作製

抵抗測定用の試料としてはサンドウィッチタイプ (s) とパラレルギャップタイプ (p) の2種類について試みた。(s) タイプでは薄膜に発生したピンホールによる短絡の問題が生じ, 試料作製が困難であった。そこで抵抗測定は主に Fig. 1 に示した (p) タイプの試料を用いて行った。高温における電気抵抗測定上の問題点としては, 安定な電極の形成, 電極とリード線の結合, 高温部からのリード線の取り出し方, 誘導ノイズ対策等が挙げられる。電極材料としては Pt 膜が密着性に優れ, また化学的にも安定しており高温用電極材料として適していると考えられたのでこれを用いた。尚, 電極の寸法は薄膜上に長さ 5 mm で 1 mm 間隔で対向させた。電極とリード線の接合では銀ペーストが高温 700°C において十分な接着強度が得られなかったのに比べ, 超音波ボンディ

* 1990年10月26日 第31回真空に関する連合講演会で講演 (26Aa-10)

** センシング技術応用研究会薄膜センサ技術分科会 (〒550 大阪市西
区江之子島2丁目1番53号)

Table 1 Deposition Conditions

Material	Ta ₂ O ₅	ZnO	SnO ₂	Si ₃ N ₄	
Method	DC Sputter	RF Sputter	RF Sputter	RF Sputter	CVD
Target	Ta	ZnO	SnO ₂	Si	—
Total Pressure	0.67 Pa Ar/O ₂ =10/3	0.53 Pa Ar/O ₂ =1/1	3.99 Pa Ar/O ₂ =8/1	1.60 Pa Ar/N ₂ =1/1	39.9 Pa SiH ₄ +NH ₃ +Ar
Power (W/cm ²)	11.9	3.8	3.8	2.8	300 V 0.6 mA/cm ²
Operating Time (Min)	14	18	60	62.5	60
Thickness (μm)	0.5	1.0	0.5	1.0	1.0
Substrate Temperature (°C)	—	400	200	300	300

Fig. 1 Structure of Elements.

Fig. 2 Experimental Setup for Resistance Measurement.

ングは簡便で、しかも耐熱性に優れている事が判ったので、これを用いた。

2.3 抵抗測定治具の製作

高温における高抵抗測定のために Fig. 2(a)に示した測定治具を製作した。この治具の抵抗温度依存性を示したのが Fig. 3(a)である。この様に試料をセットしなくても高温域では $10^8 \Omega$ 程度であり、Ta₂O₅ 膜の様な高抵抗材料の測定には不適當である。この高温領域での抵抗

Fig. 3 Temperature Dependence of Resistance of Experimental Setup. (a) Conventional Type, (b) Progressed Type.

減少は測定治具として用いた石英管の抵抗低下が関係していると考え、Fig. 2(b)の様に電流／測定リードを分離した構造に改良した。更に、石英管の外面に Pt 膜を蒸着した高温用の同軸ケーブルを作製した。これらの対策を行った結果、誘導ノイズ耐性も向上し、Fig. 3(b)の様に 2 桁程度、抵抗値が上昇した。しかし高温域では図に示したとおり依然として抵抗減少が認められる。これは高温雰囲気中の水分、或いはイオンの影響によるものと考えられるが詳細は明らかではない。しかし高温 (700°C) での抵抗値が $10^{11} \Omega$ 以上にまで向上したので本実験ではこれを使用した。尚、測定計測器は絶縁抵抗計 (HP4329A) 及びデジタルマルチメータを用いた。

Fig. 4 Temperature Dependence of Resistivity of Ta_2O_5 Thin Film.

Fig. 6 Temperature Dependence of Resistivity of SnO_2 Thin Film.

Fig. 5 Temperature Dependence of Resistivity of ZnO Thin Film.

Fig. 7 Temperature Dependence of Resistivity of Si_3N_4 Thin Film.

2.4 薄膜の抵抗測定結果と検討

Ta_2O_5 膜の抵抗の温度依存性を測定した結果を Fig. 4 に示した。 Ta_2O_5 膜は抵抗率が $10^8 \sim 10^9 \Omega\text{cm}$ と高いが、活性化エネルギーをこの結果より求めると図に示した様に、値はかなり小さい。これは電気抵抗がバンドギャップに依存しているのではなく、不純物レベルからの励起に依存していることを示すものと考えられる。尚、 700°C から結晶化し初め、急激な抵抗値低下が確認された。Fig. 5 は ZnO 膜の測定結果例である。抵抗の温度依存

性を常温初期からたどると (●) の様に酸化による抵抗上昇過程を経て或一定の傾きに落ち着く。(○, △) は昇・降温の繰り返し測定結果であり、再現性がある。図中の二点斜線、及びその数値は文献値¹⁾である。これらに対比すると、活性化エネルギーについてはほぼ同等と見られるが、抵抗値は文献値に比べ測定結果の方がかなり低い。原因は明確ではないが、薄膜中に酸素脱離がまだ存在しているためではないかと考えている。 SnO_2 膜の抵抗測定結果例を示したのが Fig. 6 である。温度を上げると抵抗が減少しその後増加、更に高温では抵抗が

減少する。この挙動は SnO_2 焼結体でも観測され、酸素の吸着及び脱離、そして吸着酸素種の変化によると考えられるが明確ではない。尚、この特性は成膜条件によって変わる為、その関連性も今後調べて行く必要があると考えている。Fig. 7 はプラズマ CVD による Si_3N_4 膜の抵抗測定結果の例である。抵抗は温度上昇と共に減少し、活性化タイプの依存性を示している。特徴的な点は抵抗値の温度依存性範囲が広いことであり、このことはセンサとしての利用可能性を期待させるものである。

尚、これらの薄膜の抵抗-温度依存性から求めた活性化エネルギー（各図中に記載； E_a ）は材料それぞれの禁止帯幅と比較するとかなり小さく、禁止帯中の不純物準位或いは欠陥準位から励起されたキャリアによる伝導と考えられる。

3. ま と め

常温から 700°C までの Ta_2O_5 , ZnO , SnO_2 , Si_3N_4 膜の抵

抗-温度依存性を測定した。 Ta_2O_5 , Si_3N_4 膜などの依存性は活性化エネルギーが小さいことから、禁止帯中の不純物或いは欠陥準位からの励起キャリアが支配的と考えられた。 SnO_2 膜は酸素の吸・脱離及び、酸素種の変化によると考えられる複雑な抵抗変化を示した。また、 Si_3N_4 膜は依存性が特に大きく、温度センサとしての可能性も考えられる。

4. お わ り に

本研究では薄膜センサ技術分科会参加の官学、各企業研究者の共同研究として財団法人谷川熱技術振興基金の助成を受けて行われた。分科会の代表奥山雅則氏、幹事小川倉一氏、鈴木義彦氏、中村裕司氏はじめ関係各位の協力に感謝致します。

〔文 献〕

- 1) サムソノフ監修, 最新酸化物便覧第2改訂増補版,