イオンビームミキシング法による酸化チタン薄膜の形成*

鷹野 一朗**・笹瀬 雅人**・磯部 昭二**

(受付1991年12月4日, 掲載決定1992年1月11日)

Titanium Oxide Thin Films Prepared by the Ion Beam Mixing Method

Ichiro TAKANO, Masato SASASE and Shoji ISOBE

(Department of Electrical Engineering, Kogakuin University, 24-2, Nishi-shinjuku 1 chome, Shinjuku-ku, Tokyo)

(Received December 4, 1991, Accepted January 11, 1992)

1. はじめに

酸化チタンにはルチル, アナターゼ, ブルーカイトの3つの相が存在することが知られている。アナターゼとブルーカイトは高温でルチルに非可逆的に変化するのに対し, ルチルは低温から高温まで安定である。中でもルチルは, 融点が高く化学的に安定であり, 電気的には高誘電性を示すn型半導体材料である。電気的特性に特徴が現れるのは, 非化学量論的結晶相が生成されることで O^{2-} 欠損が生じるためである。この特徴を活用し, 薄膜コンデンサや湿度センサ, ガスセンサ等に用いられる他¹⁾, 最近では高効率の太陽電池への応用も試みられている²⁾。

酸化チタンの形成は焼結の他, 薄膜としても反応性スパッタリングなど様々な方法で行われている。著者らは, Ti蒸着しながら O_2 を反応ガスとして導入し, Arをアシストイオンビームとして用いたイオンビームミキシング法により酸化チタン薄膜の形成を行った。Fig. 1には成膜過程の概念図を示す。基板周辺は O_2 ガスで満たされているため, 蒸着されたTi表面には容易に O_2 が吸着する。この状態で Ar^+ イオンビームを照射すると, TiとOの結合が促進されるため, Ar^+ イオン照射量を変えることで TiO_x のXを制御することができる。 O_2 雰囲気中でTiに Ar^+ イオン照射することで, Ti表面に酸化物が形成できることは, 著者らの実験によっても確かめられている³⁾。また, Tiを高温酸化して得られた

TiO_2 に Ar^+ イオン照射すると, TiO_2 表面で酸素欠損が生じ抵抗率が変化することが明らかにされている⁴⁾。

イオンビームミキシング法ではこれらの基礎的データを参考にしながら膜形成を行い, TiO_x 膜の主として電気的特性測定結果について報告する。

2. 実験方法

試料基板には $25 \times 50 \times 0.5$ mmのステンレス鋼(304L-SS)を用い, アルミナ研磨剤で表面を鏡面研磨した後超音波洗浄を行った。さらに, 基板を試料ホルダーに取

Fig. 1 Schematic representation of the deposition system assisted by Ar^+ -ion beam.

* 平成3年10月30日第32回真空に関する連合講演会で講演

** 工学院大学電気工学科 (〒163-91 東京都新宿区新西宿 1-24-2)

Table 1 Experimental conditions

Thin film		Parameters	Common conditions
TiO _x (0.15 μ m)	1	· Ar ⁺ -ion flux 4 μ A/cm ² ~50 μ A/cm ² (Ti-evaporation rate: 0.05 nm/sec)	· Ar ⁺ -ion energy: 10 keV · Ar gas pressure: 1.5×10^{-3} Pa ↓
	2	· Ti-evaporation rate 0.05 nm/sec~0.5 nm/sec (Ar ⁺ -ion flux: 4 μ A/cm ²)	O ₂ gas pressure: 1.0×10^{-2} Pa · Substrate temp: <150°C

り付け、チャンパー内を 6×10^{-4} Paまで排気した後、Arガスを 1.5×10^{-3} Paまで導入し、4 μ A/cm², 10 keVのAr⁺イオンビームで表面を200秒間スパッタクリーニングした。その後、Table 1の共通条件に示すように、O₂ガスを試料周辺に導入して 1.0×10^{-2} Paとした。排気はチャンパ中央から油拡散ポンプによって行われ、Ar⁺イオン照射時におけるイオン源側への酸素ガスの混入はほとんど無いものと考えられる。TiはEBガンで蒸着し、試料ホルダー近くにある膜厚モニターで蒸着速度を確認しながら成膜を行った。

膜形成はAr⁺イオン照射エネルギーを10 keVとし、照射量依存と蒸着速度依存を調べるためにTable 1に示すような形成条件とした。Ar⁺イオン照射量依存の場合には、蒸着速度を0.05 nm/secで一定とし、照射量4 μ A/cm²から50 μ A/cm²の範囲で膜形成した。同じようにTi蒸着速度依存の場合には、Ar⁺イオン照射量を4 μ A/cm²で一定とし、Ti蒸着速度0.05 nm/secから0.5 nm/secの範囲で膜形成した。膜形成時の基板温度は試料ホルダーに取り付けた熱電対で測定したところ、イオンビーム照射による加熱で温度は最大150°Cまで上昇した。膜厚はモニターの総蒸着量が0.2 μ mになるようにコントロールしたが、Ar⁺イオン照射によるスパッタ効果のため実際には約0.15 μ mとなった。

形成膜についてはX線回折測定を行い、TiO₂及びTiO_xのピークが観測されたため、これらTi酸化物が混在した膜であると推測できる。ただし、膜厚が薄いためピーク強度が弱く、双方の存在比を決定するには至らなかった。

3. 実験結果及び考察

薄膜特性については、薄膜硬さのAr⁺イオン照射量依存性の他、抵抗率のAr⁺イオン照射量依存性とTi蒸着速度依存性について調べた。硬さ測定はヌーブ圧子を用い負荷荷重5 gfで行った。抵抗率は、TiO₂薄膜側とステンレス基板側に4×4 mmの電極を取り付け、10 μ Aの定電流を試料に流し、その時の電圧値と膜厚から

Fig. 2 Ar⁺-ion flux dependence for resistivity of TiO_x thin films. Ti-evaporation rate is kept constant at 0.05 nm/sec.

オームの法則により求めた。測定は試料の数ヶ所について行いそれらを平均したが、膜厚が薄いために生じたピンホールが原因となり、極端に低い抵抗を示した場合については測定データから削除した。また、最大抵抗率を示す膜について電圧電流特性を測定し、ブレイクダウンした時の電圧から薄膜の絶縁破壊電圧を求めた。

3.1 Ar⁺イオン照射量依存性

Fig. 2 には、Ti蒸着速度を0.05 nm/secとして10 keVのAr⁺イオンビームを照射した場合の、Ar⁺イオン照射量に対する抵抗率の変化を示す。抵抗率が最大値を示すのは照射量20 μ A/cm²付近で、それより照射量が少ないと抵抗率は若干下がる傾向に、また多いと急激に低下

Fig. 3 Ar^+ -ion flux dependence for knoop hardness of TiO_x thin films. Ti-evaporation rate is kept constant at 0.05 nm/sec.

する。

照射量が $0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の時は O_2 雰囲気中での Ti 蒸着に相当し、そのときの抵抗率は約 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ である。このことから照射量 $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で $2 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ であった抵抗率は、 $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ から $0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の間で急激に低下すると推測できる。この原因は次のように考えられる。すなわち、Ti と O_2 の結合にはエネルギーが必要であり、ここでは Ar^+ イオン照射によってそのエネルギーが与えられているが、 TiO_2 を形成するために必要なエネルギー以下のイオン照射量では、Ti と O_2 の結合は促進されず O_2 雰囲気中での Ti 蒸着と同じ抵抗率になると考えられる。

一方、照射量 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上で抵抗率が低下する原因は、 Ar^+ イオン照射による酸素の選択スパッタによるものと考えられる。これは我々の実験でも確かめているように、 TiO_2 は Ar^+ イオン照射されると酸素が優先的にスパッタされ、その結果照射面の酸素量が減少し抵抗率も低下する⁴⁾。本実験の場合には Ti 蒸着も同時に行っているため複雑な系となるが、膜中の Ti と O の存在比は単位時間当たりの Ti 蒸着量と酸素取り込み量、それに Ar^+ イオン照射による酸素のスパッタ量で決定される。酸素取り込み量は、 Ar^+ イオン照射量による Ti 酸化物の生成量、さらには酸素ガス圧にも依存している。一般に TiO_2 の抵抗率は非常に大きく、 TiO の抵抗

Fig. 4 Ti-evaporation rate dependence for resistivity of TiO_x thin films. Ar^+ -ion flux is kept constant at $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

率は金属に近いことから、照射量 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 付近が TiO_2 膜であり抵抗率が小さくなるにつれて膜中の酸素が欠損して Ti の割合が増していくものと考えられる。このように Ar^+ イオン照射量をコントロールすることで、膜抵抗の制御が可能となる。

Fig. 3 には薄膜硬さの Ar^+ イオン照射量依存性を示す。ステンレス基板の硬さは $230 \text{ kgf}/\text{mm}^2$ 、また Ti 膜の硬さは $300 \text{ kgf}/\text{mm}^2$ であることを考えれば Ti の酸化、すなわち TiO_x の形成によって硬度が上昇したといえる。一方で、硬さの上昇が形成物である TiO_x によるものであれば、Fig. 2 の抵抗率の変化に依存した特性になるはずである。試料の膜厚も薄く、詳しい分析結果が無い現状ではこの原因を決定づけることはできないが、照射量と共に硬さが上昇することから、 Ar^+ イオン照射温度上昇による影響もあると考えている。

3.2 Ti 蒸着速度依存性

10 keV の Ar^+ イオンビームを $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で照射した場合の Ti 蒸着速度依存性を Fig. 4 に示す。蒸着速度 $0.05 \text{ nm}/\text{sec}$ での抵抗率は非常に高い値を示しているが、蒸着速度と共に抵抗率は急激に低下する。蒸着速度が早くなると単位時間当たりに取り込まれる酸素の量が相対

Fig. 5 I-V property of the TiO_x thin film showing the maximum resistivity. Dielectric breakdown occurs at 1.3 V.

的に減少するため、 TiO_2 が減り抵抗率が小さくなるものと考えられる。抵抗率の大きな TiO_x 膜を形成するためには、蒸着速度をなるべく小さくする必要がある。

3.3 電圧電流特性

Ti 蒸着速度を 0.05 nm/sec とし $4 \mu\text{A/cm}^2$, 10 keV の Ar^+ イオンを照射して形成した試料の電圧電流特性を Fig. 5 に示す。測定は図中に示すような方法で行った。ブレイクダウン時に大電流が流れるのを防ぐため、回路には 100Ω の抵抗を挿入した。薄膜抵抗が 0Ω になれば、電圧電流特性は 100Ω の破線上に移動することになる。

電圧印加開始から電圧 1.3 V まではオームの法則成立領域であり、Fig. 2 と Fig. 4 の抵抗率はすべてこの領域内で測定している。ブレイクダウン電圧 1.3 V で電流は急激に上昇し、絶縁破壊のため膜抵抗は 0Ω になる。一度絶縁破壊が生じると電圧は下げても膜抵抗は 0Ω のままで、 100Ω の回路抵抗値のみが測定される。同じ試料の場所を変えて数ヶ所測定したが、ブレイクダウン電圧は $1.3 \pm 0.3 \text{ V}$ であることから、この試料の絶縁破壊電圧はおおよそ $8.6 \times 10^4 \text{ V/cm}$ と計算される。

4. おわりに

Ar^+ イオンをアシストビームに用いたイオンビームミキシング法で酸化チタン膜を形成することができ、 Ar^+ イオン照射量依存性の結果から分かるように抵抗率の制御も可能であることが明らかになった。今後、膜構造等の詳細な分析を行い膜形成における制御性を高めていくと共に、ミキシングにおけるメカニズムの解析を行う。

〔文 献〕

- 1) 峯岸 敬一：“セラミックセンサ応用技術”，学献社 (1989) p. 95.
- 2) Brian O'Regan and Michael Grätzel: Nature, 353, 24 (1991) 737.
- 3) Y. Baba, T. A. Sasaki and I. Takano: Surface Science, 221 (1989) 609.
- 4) 笹瀬 雅人, 鷹野 一朗, 竹本 正勝, 磯部 昭二, 山本 博之, 馬場 祐治, 佐々木 貞吉: 第52回応用物理学会学術講演会 (1991) p. 527.