反応性スパッタリング法により作製した窒化鉄薄膜抵抗体の評価*

林 幸裕**・森永重代記**

(受理1994年12月2日, 掲載決定1995年3月4日)

Evaluation of Iron Nitride Film Resistors Deposited by Reactive Sputtering Method

Yukihiro HAYASHI and Shigeyoki MORINAGA

(Nagoya Municipal Industrial Research Institute, 3-4-41, Rokuban, Atsuta-ku, Nagoya)

(Received December 2, 1994, Accepted March 4, 1995)

1. はじめに

反応性スパッタリング法では, スパッタ雰囲気中に窒素または酸素などの活性ガスを導入して窒化物や酸化物を種々の組成比で作製することができる. このようにして得られた窒化タンタル膜では, N_2 ガス組成比の変化に対して, 抵抗率, 抵抗温度係数がほぼ一定なプラトー領域が現れ¹⁾, ここでの高い抵抗率, 低い抵抗温度係数, さらには環境に対する安定性などのために薄膜抵抗素子として利用されている²⁾. 反応性スパッタリング法による窒化物膜は, 他にクロム³⁾, チタン⁴⁾, ハフニウム⁵⁾などについての報告がある.

ここで取り上げた窒化鉄は, 従来耐摩耗性, 耐腐食性被膜として使用されており, 窒化タンタルと同様優れた抵抗特性を持つことが期待できる. そこでRFスパッタリング法によりAr及び N_2 ガスの混合雰囲気中で窒化鉄膜を作製し, 膜の抵抗率, 抵抗温度係数, 組成, 結晶構造について評価し, 諸特性に及ぼすRFパワー, スパッタガス圧, N_2 ガス組成比の影響について検討した.

2. 実験方法

窒化鉄膜は, 対向二極型RFスパッタリング装置により作製した. ターゲットには金属Fe(純度99.99%), 基板にはスライドガラスを用い, スパッタ作業ガスとしてAr及び N_2 ガスを使用した. スパッタ時間は, 膜厚

Table 1 Sputtering conditions.

Ultimate Pressure	5×10^{-5} Pa
Working Pressure	4~20 Pa
Sputtering Gases	Ar(99.99%), N_2 (99.999%)
Target Material	Fe(99.99%, 80 mmφ)
RF Power	25~100 W
N_2 Pressure/Total Pressure	0~1.0
Substrate	Slide Glass
Substrate Temperature	Room Temperature

の影響を避けるために膜厚が約250 nmとなるように設定して成膜を行った. その他スパッタ条件をTable 1に示す.

作製した膜の抵抗率, 抵抗温度係数(T. C. R.)は四端針法により測定し, 組成分析はオージェ電子分光法(AES), 結晶構造解析はX線ディフラクトメータ(XRD)により行った.

3. 実験結果及び考察

3.1 抵抗特性に及ぼす膜厚の影響

Fig. 1に N_2 ガスのみをスパッタ作業ガスとしてRFパワー40 W, スパッタガス圧6 Paで作製した窒化鉄膜の抵抗特性の膜厚依存性を示す. 抵抗温度係数は膜厚の増加にともない, 負の温度係数から急激に上昇し, 約200 nmより膜厚が厚くなると, 約90 ppm/°Cとほぼ一定となっている. また抵抗率も同様な傾向を示し, 約200 nmまで急激に低下するが, それ以上厚いとほぼ

* 平成6年10月28日第35回真空に関する連合講演会で講演(28Aa-12)

** 名古屋工業研究所

Fig. 1 Temperature coefficient of resistance and resistivity of iron nitride films as a function of film thickness.

350 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ と安定している。以上のことから考えて、今回の一連の実験では膜厚の影響をできる限り小さくするために250 nm とほぼ同一の膜厚になるように成膜した。

3.2 抵抗特性に及ぼす RF パワーの影響

Fig. 2 に N_2 ガスのみをスパッタガスに用いて、スパッタガス圧 6 Pa で作製した窒化鉄膜の抵抗特性の RF パワー依存性を示す。抵抗温度係数は RF パワーの増加にともない負から正へと変化し、30~40 W で零温度係数となり窒化鉄膜も窒化タンタル膜と同様に¹⁾零温度係数となることがわかる。抵抗率は RF パワーの増加にしたがって減少し、50~100 W の範囲で約300 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ と一定となる。零温度係数となる30~40 W では350~850 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ となり窒化タンタル膜 (250 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$) より高抵抗となっている。

3.3 抵抗特性に及ぼすスパッタガス圧の影響

Fig. 3 に N_2 ガスのみをスパッタガスとして RF パワー 40 W で作製した窒化鉄膜の抵抗特性のスパッタガス圧依存性を示す。抵抗温度係数はスパッタガス圧の増加にともない正から負へ変化し、20 Pa で作製した膜では約-1000 ppm/°C と著しく大きくなっているが、4~10 Pa の範囲では ± 100 ppm/°C と良好な値となっている。抵抗率はスパッタガス圧の増加にしたがい上昇し、8 Pa 以上で1000 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ より大きくなる。

3.4 抵抗特性に及ぼす N_2 ガス組成比の影響

Fig. 4(a) (b) に Ar 及び N_2 ガスをスパッタ作業ガスとして用い、RF パワー 40 W 及び100 W、スパッタガス圧 6 Pa で作製した窒化鉄膜の抵抗温度係数、抵抗率の N_2 ガス組成比依存性を示す。抵抗温度係数は RF パワー 100 W の場合、 N_2 ガス組成比の上昇にしたがい低下するが、0.5~1.0 の膜でも350~550 ppm/°C と依然とし

Fig. 2 Temperature coefficient of resistance and resistivity of iron nitride films as a function of RF power.

Fig. 3 Temperature coefficient of resistance and resistivity of iron nitride films as a function of N_2 gas pressure.

て高い。それに対して40 W では N_2 ガス組成比が0.25~1.0の広い範囲で約90 ppm/°C と小さい値で安定している。抵抗率は RF パワー 100 W では N_2 ガス組成比の上昇にともない単調に増加しているが、40 W では抵抗温度係数と同様に0.25~1.0の範囲で約350 ppm/°C と一定となっている。したがって RF パワー 40 W、スパッタガス圧 6 Pa の条件では N_2 ガス組成比の広い範囲で窒化タンタル膜と同じ様に抵抗率、抵抗温度係数にプラトー領域が観測され、薄膜抵抗体として安定成膜が可能であると考えられる。

3.5 膜の組成及び結晶構造

このプラトー領域における窒化鉄膜の組成を知るために AES 分析を行った。Fig. 5 に成膜中の N_2 ガス組成比と AES により分析した窒化鉄膜の構成元素の濃度との関係を示す。 N_2 ガス組成比の上昇にともない Fe 濃度

Fig. 4 (a) Temperature coefficient of resistance and (b) resistivity of iron nitride films as a function of P_{N_2}/P_{TOTAL} .

は減少しN濃度は増加しており、0.5~1.0の範囲ではいずれもほぼ一定となっている。Fe/N比、すなわち Fe_xN と表した場合のXの値は、 N_2 ガス組成比が0.25の膜で2.9と Fe_2N よりも窒素が少なく、0.5~1.0のものでは1.5~1.8と Fe_2N よりも窒素過剰の膜となっている。つまり、 N_2 ガス組成比が0.25の膜では0.5~1.0の膜と組成は異なっており、抵抗率、抵抗温度係数は、組成にかかわらずほぼ同じ値をとっている。

次に、Fig. 6に種々の N_2 ガス組成比で作製した窒化鉄膜のX線回折パターンを示す。 N_2 ガス組成比が0.25の膜では主に Fe_2N のピークが現れているが、0.5~1.0の膜に現れる回折ピークはJCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) カードには該当するものがないため、格子面間隔(Å)を示した。したがってどんな結晶なのか断定できないが、 N_2 ガス組成比が0.75及び1.0の膜はほぼ同一の結晶構造であり、0.5の膜は、

Fig. 5 Concentration of elements of iron nitride films as a function of P_{N_2}/P_{TOTAL} .

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of iron nitride films deposited at five different P_{N_2}/P_{TOTAL} .

0.75及び1.0の膜に現れる結晶に加えて、その他の回折ピークを示す別の結晶が混在しているものと考えられる。

窒化タンタル膜では、 N_2 ガス組成比の増大とともに β -Taから α -Ta、 Ta_2N 、 Ta_2N+TaN 混合、そしてTaへ移行する。各組成によって抵抗率、抵抗温度係数が異なるが、 Ta_2N が抵抗温度係数が小さいうえに形成される範囲が比較的広く、特性のばらつきが少ないので安定生産が可能であり、薄膜抵抗素子として利用されている⁶⁾。この点で窒化鉄膜は窒化タンタル膜とは異なるようである。すなわち、 N_2 ガス組成比が0.75及び1.0で作製した窒化鉄膜は結晶構造、組成ともほぼ同一のもので

あり、 N_2 ガス組成比が0.5の窒化鉄膜は組成は同じと見られるが、結晶構造では別の相が現れている。さらに N_2 ガス組成比が0.25の窒化鉄膜では組成、結晶構造とも異なる。しかしながら、 N_2 ガス組成比が0.25~1.0の膜の抵抗特性はほぼ一定となっている。このことについて本実験だけから論じるのは困難であり、 N_2 ガス組成比についてさらに詳細に実験する必要がある、今後の課題である。

4. ま と め

1) RF パワー40 W, スパッタガス圧6 Pa の条件において、 N_2 ガス組成比が0.25~1.0の広い範囲で、抵抗温度係数が90 ppm/ $^{\circ}$ C, 抵抗率が350 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ と安定しており、薄膜抵抗体としての応用の可能性があることがわかった。

2) AES, XRD より、 N_2 ガス組成比が0.75及び1.0の膜は結晶構造、組成ともほぼ同一のものと考えられ

る。 N_2 ガス組成比が0.5の膜は組成は同じと見られるが、結晶構造では別の相が現れている。 N_2 ガス組成比が0.25の膜では組成、結晶構造とも異なる。

〔文 献〕

- 1) D. Gerstenberg and C. J. Calbick: J. Appl. Phys. 35 (1964) 402.
- 2) K. Park, S. Olster and T. Yasar: Proc. Int. Microelectron Symp. (1980) p. 16.
- 3) K. K. Shih, D. B. Duve and J. R. Crowe: J. Vac. Sci. Technol. A4 (1986) 564.
- 4) T. Hara, A. Yamanoue, H. Iio, K. Inoue, G. Washidzu and S. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991), 1447.
- 5) 中村 達, 後藤俊成, 山中惣之助: 応用物理, 44 (1975) 231.
- 6) 小林春洋: 「スパッタ薄膜」(日刊工業新聞社, 1993) p. 117.