Pt 極薄膜の電気伝導へのガス種の影響*

日置 亜也子^{*1}・岡本 昭夫^{*1}・夏川 一輝^{*1}・小川 倉一^{*1}

(受理1997年12月12日, 掲載決定1998年2月7日)

The Gas-atmosphere Effect on the Electrical Conductivity of Ultra-thin Pt films

Ayako HIOKI^{*1}, Akio OKAMOTO^{*1},
Kazuki NATSUKAWA^{*1} and Soichi OGAWA^{*1}(SEIS Project, Technology Research Institute of Osaka Prefecture,
2-7-1, Ayumino, Izumi-shi, Osaka 590-02)

(Received December 12, 1997, Accepted February 7, 1998)

Various ultra-thin Pt films (UPF) have been made by low energy sputtering and studied as a function of the sputtering time. Their resistance was measured at various temperature. It is found that two main different average thickness of the Pt films have different two-dimensional fine structures. One of these specimens discloses a discontinuous island structure whereas the other does a semicontinuous one. The electrical properties of these UPF were measured in both vacuum atmosphere and hydrogen. It is found that the electrical conductivity of the UPF in hydrogen gas was higher than in vacuum. Such difference depends on the two-dimensional fine structure characteristics. Moreover, It is shown that there is reproducibility in the gas response.

1. 結 言

一般的な金属薄膜では, 多くの場合, その成長初期において島状の不連続構造が見られる. このような形状では, 抵抗の温度係数 (TCR) は負となり半導体的挙動が現れる. この場合の電気伝導機構を考えると, 熱電子放出モデルと量子力学的トンネリングモデルといった2つの異なるモデルが挙げられる^{1,2)}. 島間の電子移動を説明するこれらのモデルはその原理を異にするが, 個々の島間に存在する物質の影響を受けて極薄膜の電気伝導に差が生じる³⁾という点は共通している. そこで, このような電気伝導の違いを利用したセンサへの応用が期待できる. 島状極薄膜の形成に適した材料の一つに, 一般的には化学的に安定だが, nm オーダーでは触媒作用を持つ Pt がある. Pt の島状極薄膜を利用したセンサ開発への可能性を検証するため, 低エネルギースパッタによ

り平均膜厚の異なる Pt 極薄膜を作製した. その抵抗の温度依存性から Pt 極薄膜の膜構造の違いを推定し, 可燃性ガスの代表である H₂ ガス雰囲気中で測定した場合の電気特性の変化との関連性について検討した結果, センサへの応用の可能性が見いだされたのでこれを報告する.

2. 実 験

2.1 Pt 極薄膜

Pt はいくつかのオージェ遷移過程を持っている. それぞれの遷移過程に応じて固有の脱出深さを有し, 例えば 65 eV では 2.7 Å, 1968 eV では 21.4 Å であることが知られている. したがって, この2つの過程の比をとることによって膜の形成様式が層状成長であるか, これとは異なる島状成長であるかを推定することが可能となる.

Fig. 1 は, 種々のターゲット電圧における膜厚とオージェ強度比の関係の測定結果を示している. 測定装置には日本電子(株)製 JAMP-10S を使用した.

目標とする島状構造は, 個々の島の径が一樣で, 基板

* 大阪府 SEIS プロジェクトにおける研究

平成9年11月6日 第38回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 大阪府立産業技術総合研究所 (〒590-02 大阪府和泉市あゆみ野 2-7-1)

Fig. 1 The relationship between Pt film thickness and ratio of Auger intensity. The broken curve represents the calculated from layer by layer growth function

$$(I_{1968}/I_{65} \propto 21.4(1 - e^{-d/21.4}) / 2.7(1 - e^{-d/2.7})).$$

全体に均一に存在した状態のものである。このような構造を持つ極薄膜を作製するためには、層状成長に近い島状成長をとるような作製条件を設定する必要がある。このような膜成長をとる際のターゲット電圧においては、Fig. 1における各電圧のプロットに対する近似曲線が、薄い膜厚領域においても理想的な層状成長プロットに沿うことが不可欠である。ここで、電圧が10, 30, 50, 100 Vの場合を比較してみると、層状成長プロットを仮定した場合の計算結果を示す破線にもっとも近いのは100 Vの場合であり、その結果を示した実線と破線のずれは小さい。したがって、この場合に形成される極薄膜は島状成長型で、個々の島の径はそろい、かつ基板表面を均一に覆っていると推測される。以上のような実験結果から、島状極薄膜生成でのターゲット電圧は100 Vとした。

2.2 実験条件

スパッタ装置には、前節で記したような低電圧でのスパッタが可能な熱電子励起型の日電パリアン(株)製 VDS-61型プラズマスパッタ装置を使用した。低電圧スパッタ法は島状膜の作製に適切であるだけでなく、Ptのような高融点材料に適しており、成膜速度の制御が容易で制御範囲も広いという利点を持つ。その他の作製条件としては、ターゲット電流を40 mA、アルゴンガス圧を 2×10^{-1} Pa、基板温度を室温とした。膜厚は成膜条件を変えることで制御した。作製した極薄膜の平均膜厚は、比較的厚い膜厚領域において、触針式膜厚計にて求めた膜厚を種々のスパッタ時間に対してプロットしたグラフから算出した。評価測定用の電極についても Pt を用いた。基板にはボロシリケートガラスであるコーニング7059マ

Fig. 2 Temperature dependence on resistance of ultra-thin Pt films made by sputtering: (A) sputtering time 10 sec; (B) sputtering time 20 sec.

イクロシート ($140 \times 170 \text{ mm}^2$, 厚さ 5 mm) を使用し、セミコクリーン56と超純水にて洗浄した。電流値および電圧値は4端子法にて測定し、抵抗値は算出にて求めた。抵抗の温度変化は室温～液体窒素温度の範囲で測定した。この際、真空状態はロータリーポンプによる吸引にて達成し、 H_2 ガスの圧力はほぼ 1 気圧とした。

3. 結果と考察

3.1 抵抗の温度依存性

Fig. 2 はスパッタ法により作製した Pt 極薄膜試料の代表的な抵抗の温度依存性を示している。ここで、平均膜厚 15 Å (スパッタ時間 10 秒) のものを (A)、30 Å (スパッタ時間 20 秒) のものを (B) とする。これら 2 試料の作製条件は、スパッタ時間以外全て同じである。(A) のグラフについては、温度の低下に伴って抵抗値は増大し、TCR は常に負であり、その絶対値は低温になるほどに大きくなっている。室温での TCR は -302 ppm/deg 、液体窒素温度 (77 K) でのそれは -8530 ppm/deg であった。一方 (B) では、室温から温度を下げると抵抗値は (A) とは逆に減少し、TCR は正の値を示した。室温での TCR は 111 ppm/deg である。しかし、105 K 付近で抵抗値は極小値をとり、TCR は正負逆転し、77 K では TCR が -5.81 ppm/deg となった。通常、Pt 極薄膜の連続膜においては、室温～液体窒素温度間での TCR は常に正であるのに対し、不連続膜では、TCR は常に負もしくは温度低下に伴って正から負へ逆転することが報告されている^{1,2)}。この TCR の正負が逆転する温度は、不連続膜の二次元的な微細構造 (島の密度、島間距離) によって異なることがわかっている²⁾。(A) では TCR が測定温度領域にわたって常に負となり、(B) では 105 K 付近から温度低下に伴い TCR が正から負へ逆転することから、これらの Pt 極薄膜は

Table 1 Physical properties of ultra-thin Pt films

	(A)	(B)
sputtering time (sec)	10	20
average film thickness (Å)	15	30
sheet resistance at R.T. (kΩ/sq)	264	4.78
TCR at R.T. (ppm/deg)	-302	111
TCR at 77 K (ppm/deg)	-8530	-5.81

ともに不連続であるが、両者の二次元的な微細構造は異なると考えられる。

ここで、Fig. 1 のターゲット電圧100 V 時に対応する実線で示した結果と理想的な層状成長の場合を示す破線を比較すると、平均膜厚が30 Å のときはずれが小さいが、15 Å ではずれはかなり大きい。このずれの大きさの違いと TCR 値の符号の変化の様子が異なることから考えると、(A)の極薄膜では島状不連続構造をとっているのに対し、(B)では層状となる部分を含んだ半連続構造をとっていると推定される。

Table 1 に (A) および (B) の試料作製条件と物性値の関係をまとめている。

3.2 H₂ 雰囲気中での電流—電圧特性

次に、室温における電圧—電流特性を測定した。(A)、(B) 両試料について真空中、H₂ ガス中および再度真空中にて測定を行った結果を Fig. 3 に示した。(A)、(B) の両者とも、オーミック特性を示し、H₂ ガス中のグラフの勾配は真空中のそれに比べて増加している。この傾きは電気抵抗の逆数を表していることから、真空中の抵抗値 (R_V) と比較して H₂ ガス中の抵抗値 (R_H) は小さくなっているため、電気伝導度が増加している。この理由としては、Pt の触媒作用によって生じた水素イオン種を介した電気伝導が増加したためと考えられる。

ここで、 R_V からの R_H の減少率 (R_{RR}) を次式のように定義する。

$$R_{RR} = -(R_H - R_V) / R_V \times 100(\%)$$

平均膜厚が30 Å である(B)の R_{RR} が25%であるのに対し、15 Å である(A)では98%と非常に大きい値を示しており、電気伝導度の増加がより大きいことがわかる。この違いは前節で示したように、2 試料作製時のスパッタ時間が異なり、TCR の挙動に違いが見られることから、平均膜厚および極薄膜の二次元的な微細構造に差が生じている。そのため、水素イオン種の関与した電気伝導度が(B)の場合よりも増加し、抵抗値の大幅な減少が起きたと考えられる。

また、両試料とも、再度真空中で測定した場合の直線

Fig. 3 Current-Voltage characteristics of ultra-thin Pt films made by sputtering: (A) sputtering time 10 sec; (B) sputtering time 20 sec. They were measured in vacuum atmosphere (●—), hydrogen (▲—), and vacuum again (□—).

の傾きは最初の状態とほぼ一致している。したがって、(A)、(B)とも、H₂ ガス雰囲気による電気伝導度変化であるとわかる。このことから、(A)、(B)ともにガス応答性に再現性があり、新しいセンシングデバイスへの可能性を有することが見いだされた。

4. ま と め

低エネルギースパッタによって作製した Pt 極薄膜の抵抗の温度依存性および H₂ ガス雰囲気中での電流—電圧特性を測定したところ、以下のことが判明した。

- ・ターゲット電圧やスパッタ時間の制御から、温度変化に依存せず TCR の符号が常に負となる極薄膜と、温度低下に伴って正から負へ変化する極薄膜を作製することができる。
- ・Pt の触媒作用による水素イオン種の影響と考えられる電気伝導性の向上が見られた。この H₂ ガス応答性は平均膜厚に大きく依存し、30 Å である(B)よりも15 Å である(A)の方がより高感度であった。
- ・ガス応答性には再現性があった。

以上のことから、Pt 極薄膜を利用した新規なガスセンサへの可能性が見い出された。また、センサに適した極薄膜作製において、その不連続構造の制御に重要なプロセスパラメーターを得ることができた。

【文 献】

- 1) A. Kinbara and H. Fujiwara: *Hakumaku* (Thin Films) (Shokabo, Tokyo, 1981) 3rd ed., Chap. 4, p. 150 [in Japanese].
- 2) 小川倉一, 滝口勝美, 塩山忠義, 四谷 任: 大阪府立工業技術研究所報告, 73 (1978) 1.
- 3) S. Ogawa: *J. Vac. Sci. Technol.*, 15(2) (1978) 363.