高周波電力を重畳した直流反応性スパッタ法による TaAl-N 薄膜の作製

岡野夕紀子*¹・田尻 修一*¹・青園 隆司*¹・岡本 昭夫*²・
小川 倉一*³・美馬 宏司*⁴

TaAl-N Thin Film Prepared by Radio Frequency and Direct Current Reactive Sputtering

Yukiko OKANO*¹, Shuichi TAJIRI*¹, Takashi AOZONO*¹, Akio OKAMOTO*²,
Soichi OGAWA*³ and Hiroshi MIMA*³

*¹Okano Works, Ltd., 16-8 Taima-cho, Neyagawa, Osaka, 572-0078

*²Technology Research Institute of Osaka Prefecture, 2-7-1 Ayumino, Izumi, Osaka, 594-1157

*³Ogawa Creation Research Laboratory, 7-18-7 Kariguchidai, Tarumi, Kobe, 655-0049

*⁴Osaka City University, 3-3-138 Sugimoto, Sumiyoshi, Osaka, 558-8585

(Received November 15, 2007, Accepted February 9, 2008)

The electrical characteristics of TaAl-N thin films prepared by radio frequency (RF) superimposed and direct current (DC) reactive sputtering method was investigated. The properties of TaAl-N thin films were strongly influenced by the sputtering method. In the condition of $R_n = 30\%$ [$R_n = F(N_2) / (F(N_2) + F(Ar))$], total pressure 0.3 Pa, the resistivity (at RT) was 3.1 Ωcm and the TCR (at 150°C) (the temperature coefficient of the resistivity) was $(-)$ 13000 ppm/°C. The stresses of TaAl-N thin films were relieved.

1. はじめに

筆者らは、反応性プラズマスパッタ法により作製した抵抗温度係数（以下 TCR と記す）の大きなセンサ材料、TaAl-N 薄膜を開発した¹⁾。この材料を熱伝導型真空度センサとして用いることで、従来型のピラニセンサより広領域測定が可能な熱伝導型真空計実用化の可能性を見出した²⁻⁴⁾。また、TaAl-N 薄膜における TCR の更なる向上のため、成膜時の窒素分圧比についても検討している⁵⁾。

一方、反応性プラズマスパッタ法においては、成膜時の反跳粒子や2次電子などの比較的高いエネルギー粒子の衝撃により、薄膜内に格子不整が生じることによる格子欠陥や膜応力が発生する。それらを軽減させるために、通常では高温での薄膜形成や、薄膜形成後に熱処理等の手段を講じる。しかし、高分子フィルム上に薄膜を形成する場合は、使用する基板材料によって耐熱温度の制約があるため、全て低温プロセスで薄膜を形成する必要がある。そこで、薄膜内に格子不整を生じさせる原因である高エネルギー粒子の発生を抑制する方法として、成膜時のターゲット電圧を高周波 (RF) 電力の重畳により低減し、スパッタ電力を変えずにターゲット電圧のみを低下させた低エネルギーでの成膜プロセスの可能性について検討した。

2. 実験方法

Ta と Al の面積比を 8 : 2 とした金属ターゲットを用いて、反応性スパッタ法により TaAl-N 薄膜を作製した。窒素流量比 $F(N_2) / (F(N_2) + F(Ar))$ （以下 R_n と記す）を 5

～55%で制御し、成膜時のトータル圧力は0.1 Pa、成膜時間は25 min とした。

今までの検討結果から、直流 (DC) 電力のみを用いて 200 W の条件で成膜する場合、ターゲット電圧は550 V となる。そこで、RF 電力を50 W 重畳することにより、ターゲット電圧を350 V に低減できた。

さらなる低電圧化をはかるため、成膜時のトータル圧力を 0.1 Pa から0.3 Pa へと変更して成膜を行った。トータル圧力0.3 Pa においては、DC 電力のみを用いて200 W の条件で成膜する場合、ターゲット電圧は550 V から430 V へと低減したため、RF 電力を重畳することによりターゲット電圧は 350 V から300 V へとさらに低電圧化させることができた。

Table 1 に成膜条件を示す。

得られた TaAl-N 薄膜の物性評価として、基板にコーニング7059ガラスを用いて作製した試料にて成膜速度、比抵抗、抵抗温度特性を評価し、TCR を算出した。薄膜の結晶状態を X 線回折分析により確認した。また、厚みが25 μm ポリイミドフィルム上に14×12 mm のサイズで TaAl-N 薄膜を形成し、膜部分のフィルムの変形から応力の状態を観察した。

Table 1 Deposition condition of the TaAl-N thin film

Sputtering method	The reacted DC magnetron sputtering method
DC Target voltage	300~350 V
RF power	50 W
R_n	0~55%
Temperature of substrate	RT
Total pressure	$1.0 \times 10^{-1} \sim 3.0 \times 10^{-1}$ Pa
Sputter time	25 min

* 平成19年11月15日 第48回真空に関する連合講演会で発表

*¹ 株式会社岡野製作所 (〒572-0078 寝屋川市太間町16-8)

*² 大阪府立産業技術総合研究所 (〒594-1157 和泉市あゆみ野 2-7-1)

*³ 小川創造技術研究所 (〒655-0049 神戸市垂水区狩口台 7-18-7)

*⁴ 大阪市立大学 (〒558-8585 大阪市住吉区杉本 3-3-138)

3. 結果と検討

3.1 成膜速度と比抵抗

Table 2 に DC 電力と RF 電力を重畳した場合と従来の方法である DC 電力のみを使用した場合の成膜速度および比抵抗を示す。Rn=55% の場合、従来の方法と比較して成膜速度は 1/2 以下となり、比抵抗は大幅に高くなった。DC 電力と RF 電力を重畳させた場合は、Rn が減少すると成膜速度は増加し、30% の場合には 10.0 nm/min となった。一方、比抵抗は低下し、40% の場合は $1.1 \Omega\text{cm}$ となり、従来の方法での比抵抗と同程度となった。成膜速度と比抵抗の結果から、RF 電力を重畳させることにより成膜速度が低下し、膜中の窒化が促進されたと考えられる。このことは RF 電力の重畳によってプラズマ密度が増加し、同時に活性種の増大、すなわちより多くの窒素分子が励起されたことによる窒化反応の促進を示している。

次に成膜時のトータル圧力を 0.1 Pa から 0.3 Pa へ変化させ、ターゲット電圧を 300 V と低減して成膜を行った。

Table 3 に Rn と成膜速度および比抵抗の関係を示す。同程度の比抵抗を得るために Rn は 40% から 30% へと変化させる必要があった。また、この時の成膜速度は 5.9 nm/min となり、トータル圧力 0.1 Pa の場合よりも成膜速度が低下した。

3.2 抵抗温度特性

トータル圧力を 0.1 Pa として DC 電力に RF 電力を重畳し

た Rn=40% にて作製したサンプルにおいて、室温から 500 °C までの抵抗温度特性を測定し、TCR を算出した。**Fig. 1** に結果を示す。

150 °C における TCR は (−)13000 ppm/°C となり従来のものとはほぼ同程度の値が得られた

3.3 X 線回折分析

トータル圧力が 0.1 Pa において作製した比抵抗が同程度のサンプルにおいて X 線回折分析により結晶状態を確認した。**Fig. 2** に結果を示す。

重畳により、60° 近辺の TaN (220) のピークが消失し、35° 近辺の TaN (111) のピークも小さくなった。このことから、RF 電力を重畳することにより薄膜内部の結晶方向が (111) 軸に揃い、さらに結晶粒径の微小化が考えられる。

3.4 TaAl-N 薄膜によるポリイミドフィルムの変形

Fig. 3 に TaAl-N 薄膜によるポリイミドフィルムの変形の様子について示す。また、**Table 4** に成膜条件と定性的に求めた曲率半径を示す。

従来の成膜方法では、ポリイミドフィルムが大きく変形した。曲率半径は 5~8 mm であった。RF 電力を重畳すると変形は低減が見られ、曲率半径は 8~10 mm となった。しかし、トータル時の圧力を 0.3 Pa のサンプルにおいてはフィルムの変形の程度は減少しており、曲率半径は 12~15 mm であった。このことから従来の方法と比べて膜応力が大きく低減したことがわかった。

Table 2 Rn dependence of Deposition rate and Resistivity.
(Total pressure : 0.1 Pa)

Sputtering method	Total pressure [Pa]	Rn [%]	Dep. rate [nm/min]	Resistivity [Ωcm]
DC power + RF power	0.1	30	10.0	5.9×10^{-2}
		35	9.2	1.6×10^{-2}
		40	8.5	1.1
		45	8.0	2.2×10^1
		50	7.0	6.1×10^4
		55	5.0	6.1×10^4
DC power		55	12.3	2.1

Table 3 Rn dependence of Deposition rate and Resistivity.
(Total pressure : 0.3 Pa)

Sputtering method	Total pressure [Pa]	Rn [%]	Dep. rate [nm/min]	Resistivity [Ωcm]
DC power + RF power	0.3	5	10.5	2.2×10^{-4}
		10	8.1	5.2×10^{-4}
		15	8.2	1.6×10^{-2}
		20	8.6	1.2×10^{-1}
		25	6.4	1.8×10^{-1}
		30	5.9	3.1
		40	5.2	1.0×10^4

Fig. 1 Temperature dependence of Resistivity.

Fig. 2 XRD chart of TaAl-N.

Fig. 3 TaAl-N thin film on Polyimide film.

Table 4 Curvature radius of TaAl-N thin film on polyimide film

Deposition condition	Curvature radius [mm]
DC (0.1 Pa) DC Target voltage : 550 V	5-8
DC + RF (0.1 Pa) DC Target voltage : 350 V	8-10
DC + RF (0.3 Pa) DC Target voltage : 300 V	12-15

4. ま と め

反応性スパッタ法による TaAl-N 薄膜の作製において、RF 電力の重畳により成膜時のターゲット電圧を低減し、低ダメージの成膜方法を検討したところ、次のことが判明した。

1. DC 電力に RF 電力を 50 W 重畳させることにより、スパッタ電力を変化させずにターゲット電圧のみを低減することが可能であることが確かめられた。
2. DC 電力と RF 電力を重畳させることにより、 $R_n = 55\%$

の場合は従来の方法と比較して成膜速度が 1/2 以下となり、比抵抗は大幅に高くなった。 R_n が減少すると成膜速度は増加し、30% の場合には 10.0 nm/min となった。一方、 R_n が減少すると比抵抗は低下し、 $R_n = 40\%$ の場合は 1.1 Ωcm となり、従来の方法で成膜した場合の比抵抗と同程度であった。

3. 成膜時のトータル圧力を 0.1 Pa から 0.3 Pa へ変化させた場合、同程度の比抵抗を得るために R_n は 40% から 30% へと変化させる必要があった。また、この時の成膜速度は 5.9 nm/min であった。

4. DC 電力と RF 電力を重畳させた $R_n = 40\%$ のサンプルにおいて、室温から 500℃ までの抵抗温度特性を測定して TCR を算出したところ、150℃ における TCR は (-)13000 ppm/℃ となり従来の方法で成膜した場合とはほぼ同程度の値が得られた。

5. X 線回折分析より、DC 電力と RF 電力を重畳させることによって薄膜内部の結晶方向が (111) 軸に揃い、さらに結晶粒径の微小化が見られた。

6. 成膜時のトータル圧力と R_n を最適化して同程度の比抵抗が得られる条件においては、DC 電力のみで成膜する場合よりも RF 電力を重畳させることにより、ポリイミドフィルム上の膜応力が低減することが確かめられた。

以上の結果から、DC 電力に RF 電力を重畳して印加し、成膜時のトータル圧力を増加させ、ターゲット電圧を低減した条件においても、 R_n を制御することにより従来と同程度の特性を有し、膜応力を低減した TaAl-N 薄膜の作製条件を見出した。

〔文 献〕

- 1) 田尻修一，青園隆司，岡本昭夫，小川倉一，美馬宏司：第43回真空に関する連合講演会予稿集 p. 279 (2002)。
- 2) 田尻修一，青園隆司，岡本昭夫，小川倉一，美馬宏司：第44回真空に関する連合講演会予稿集 p. 84 (2003)。
- 3) 田尻修一，青園隆司，岡本昭夫，小川倉一，美馬宏司：第45回真空に関する連合講演会予稿集 p. 108 (2004)。
- 4) 岡野夕紀子，田尻修一，青園隆司，岡本昭夫，小川倉一，美馬宏司：Shinku 49 (2006) 162。
- 5) 岡野夕紀子，田尻修一，青園隆司，岡本昭夫，小川倉一，美馬宏司：Shinku 50 (2007) 173。