

RF スパッタリング法によるタンタル薄膜の生成

小林洋志*・岸田庸子*・熊谷直樹**・笹倉 博*

(1972年10月31日 受理)

Preparation of Ta Thin Films by RF Sputtering Method

by

Hiroshi KOBAYASHI,* Youko KISHIDA,* Naoki KUMAGAYA** and Hiroshi SASAKURA*

(Received October, 31 1972)

Abstract

Ta thin films are prepared by sputtering under various conditions. Ar gas pressure during sputtering is in the range of $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ torr. Either α -Ta (b. c. c.) similar to a bulk or β -Ta (tetragonal) obtained only on a film is deposited. It appears that α -Ta is formed in a contaminative atmosphere, while β -Ta is formed in a clean atmosphere. The α or β Ta phase of the sputtered films is determined by X-ray diffraction pattern or by measuring the specific resistivity. The α -Ta films show the main peak of the (110) plane parallel to the glass substrate and the β -Ta films show the main peak of the (200) plane parallel to the glass substrate. The X-ray oscillation photographs also show that both the α -Ta and the β -Ta have fibre structures. Specific resistivities of the α -Ta and the β -Ta are $50 \sim 100 \mu\Omega\text{-cm}$ and $180 \sim 230 \mu\Omega\text{-cm}$, respectively.

1 ま え が き

良質な絶縁体である Ta_2O_5 は、タンタルを酸化することによって得られるので、タンタルは従来からコンデンサーを中心として、電子機器に用いられて来た。高融点金属であるTaは、薄膜回路用金属材料としてすぐれた性質をもつものであったが、高融点金属は通常の蒸着法が使用できず、薄膜材料として用いることが困難であった。しかし電子線蒸着法や、スパッタリング法が開発され、Ta薄膜が比較的簡単に得られるようになってから、薄膜電子材料として非常に期待され、基礎応用面ともに幅広く研究されている。¹⁾

スパッタリングによって生成されるタンタル薄膜に

は、バルクと同じ結晶構造を持つ α -Ta (b. c. c.) と薄膜に特有な tetragonal 構造を持つと考えられる β -Taが存在することがすでに報告されている。²⁾ また β -Taを陽極酸化して得られる絶縁物は α -Taの酸化膜に比べて、すぐれた特性を示すことが確認されている。³⁾ そして一般に汚れた雰囲気中でスパッタした場合は α -Taが、また清浄な雰囲気中では β -Taが生成するといわれている。^{4,5)} このようなTa薄膜の α 相、 β 相の各相の生成条件とその現象を解明する研究が行なわれているが、まだその成因は明らかになっていない。⁶⁾

近年 optoelectronics の研究が活発に行なわれてお

* 電子工学科 Department of Electronics.

**現在神戸大学工学部電気工学科 present address, Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Kobe University.

が知られている。生成した Ta 膜の比抵抗は四探針法を用いて測定した。本実験において、膜厚は四探針間隔に対して十分小さいので、比抵抗 ρ は(1)式で与えられる。⁷⁾

$$\rho = V/I \cdot w \cdot \pi / \log 2, \quad (1)$$

ここで w は膜厚である。

生成した Ta 膜の性質を知るため X 線回折を行った。Ta 膜の構造はディフラクトメーターによる X 線回折図形により決定した。また生成した膜のガラス基板に対する配向を確かめるため、振動写真を取った。

3 実験結果ならびに検討

3.1 スパッタ条件の相形成への影響

α -Ta または β -Ta が生成する条件を見出すため、種々の条件のもとでスパッタ Ta 膜を生成した。

Fig. 2 は、プラズマ電流を 8 A で一定として、Ar ガス圧を変化させた場合のターゲット電流の変化、およびアノード電圧の変化を示す。ターゲット電流およびアノード電圧は、Ar ガス圧を 1×10^{-3} torr から 1×10^{-2} torr に変化させた場合も、反対に変化させた場合も同様の結果が得られた。これらのことを確認した上で、ターゲット電圧を 2 kV、プラズマ電流を 8 A、マグネット電流を 5 A、基板温度を $150 \sim 300^\circ\text{C}$ として実験を行った。

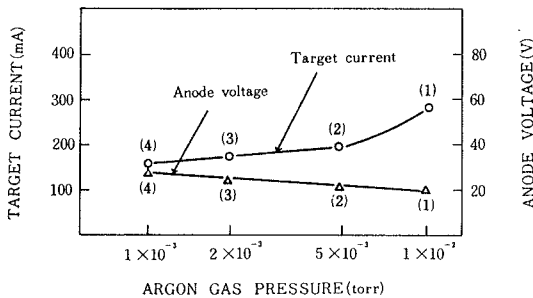


Fig. 2 Variation of target current and anode voltage as a function of Ar gas pressure. The target voltage is 2kV. Residual air pressure is $2.0 \times 10^{-7} \sim 3.3 \times 10^{-8}$ torr and substrate temperature is $150 \sim 300^\circ\text{C}$

これらの条件の下で生成した Ta 薄膜の比抵抗を Fig. 3 (a), (b) に示す。Fig. 3 (a) は、Ar ガス圧を変化させながら、連続して生成した Ta 薄膜の比抵抗と、生成時の Ar ガス圧との関係を示す。図中に示す数字は、ベルジャー内の真空を破らず、Ta 膜を生成した順序であ

る。○印は生成された Ta 膜が α であることを示し、また●印は β であることを示す。 α および β は、Ta 膜の X 線回折結果より決定した。これにより、一般に Ar ガス圧の低い場合には、生成された膜の 1 枚目に α -Ta が、2 枚目以後には通常 β -Ta が生成され、一方 Ar ガス圧が高い場合は、1 枚目の膜から β -Ta が生成されることがわかる。Fig. 3 (b) は、上記の条件で生成した 1 枚目および 2 枚目の試料についての、比抵抗と生成時の Ar ガス圧との関係を示す。

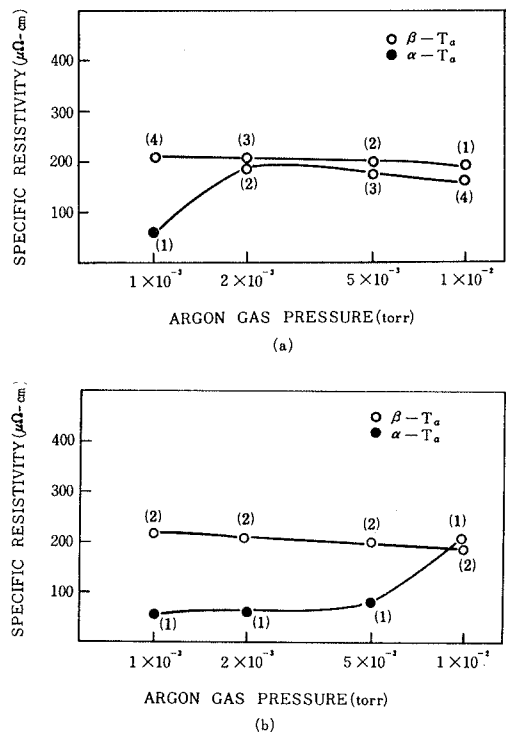


Fig. 3 (a) The specific resistivity of Ta thin films vs Ar gas pressure during sputtering. Target voltage is fixed at 2kV. The numbers on the curves show the order of sputtering. (b) The specific resistivity of the first sample and the second sample which are numbered in order of sputtering.

Fig. 3 (a), (b) からスパッタリング 1 枚目の試料では、Ar ガス圧が 1×10^{-2} torr 近傍の場合に β -Ta が、そして Ar ガス圧が $1 \times 10^{-3} \sim 8.8 \times 10^{-3}$ torr の間では α -Ta が生成され、2 枚目以後の試料においては、いずれのガス圧においても β -Ta が生成されることがわかる。なお、Ar ガス圧が 1×10^{-4} torr 台

では、プラズマ電流が不安定となり、スパッタリングが出来なかった。また β -Ta が出来る条件のもとでも、基板が汚れている部分では α -Ta が生成することがあった。

実験結果より、 α -Ta、 β -Ta の相形成に対して、Ar ガス圧が影響することが明らかであり、その原因を考察する。Ar ガス圧が 1×10^{-2} torr 近傍の場合、生成された膜の 1 枚目に β -Ta ができる要因の一つとして、Ar ガス圧の変化にともなうターゲット電流の変化、すなわち膜推積速度の変化を考慮する必要があると思われる。Ar ガス圧が 1×10^{-2} torr 近傍では、膜の推積速度が増加し、その結果として膜の中への Ar の吸蔵や、活性不純物ガスの化学吸着が減少することが考えられる。そのため 1×10^{-2} torr 近傍の Ar ガス圧のもとでは、清浄な雰囲気中で生成するとされている β -Ta が、一枚目の試料から生成すると考えられる。⁵⁾ また Ar ガス圧が $1 \times 10^{-3} \sim 8.8 \times 10^{-3}$ torr の間では、1 枚目の膜に α -Ta が生成し、2 枚目以後は β -Ta が生成する。この原因は、 H_2O 、 O_2 、 N_2 等の不純物ガス分子が、基板の表面近くに濃度分布を形成しやすく、これらのガス分子が多いときに、Ta 原子はそのガス分子と衝突することにより徐冷され、このような場合 α -Ta が生成する。また、不純物ガス分子の少ないとき、このような徐冷効果がなく、直接基板面に衝突して急冷され、 β -Ta が生成するということが報告されている。⁶⁾ スパッタ膜一枚目においては、比較的残留ガス濃度が高く、二枚目以後は低いことを考えると実験結果は理解できる。

一般にスパッタリング条件と生成されるスパッタ膜の性質との関係は、明確でないことが多く、相転位が何に起因するかを決定することも困難であり、明らかにされていない。今後の問題として、膜の中に含まれる吸蔵ガス量と形成された相の関係、基板温度の相形成への影響などを測定する必要があると思われる。

3.2 Ta 薄膜の生成速度

安定した Ta 薄膜を生成するスパッタ条件を見出すため、また任意の膜厚を得るために、スパッタ膜の生成速度が、どのようなパラメーターで決定されるか種々の実験を行った。

ターゲット電圧を 2 kV、プラズマ電流を 8 A、マグネット電流を 5 A、基板温度を $150 \sim 300^\circ\text{C}$ としてスパッタを行った。その時の Ar ガス圧と膜生成速度の関係を

Fig. 4 に示す。図より Ar ガス圧が高くなると、一般

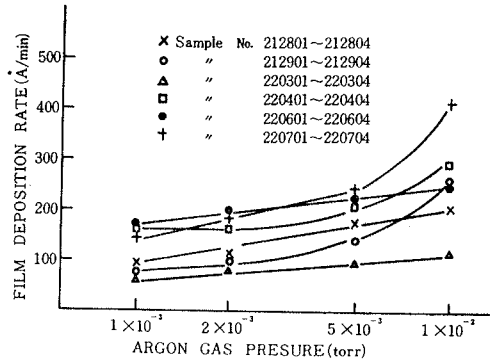


Fig. 4 Film deposition rates for several samples vs Ar gas pressure. Target voltage is fixed at 2kV. Residual air pressure is $2.0 \times 10^{-7} \sim 3.3 \times 10^{-8}$ torr and substrate temperature is $150 \sim 300^\circ\text{C}$.

にスパッタ膜の膜生成速度が早くなることがわかる。しかし膜生成速度は、Ar ガス圧だけでは決定されず、むしろ他のパラメータにより決定されると思われる。従って種々のパラメータと、膜生成速度の関係を調べた結

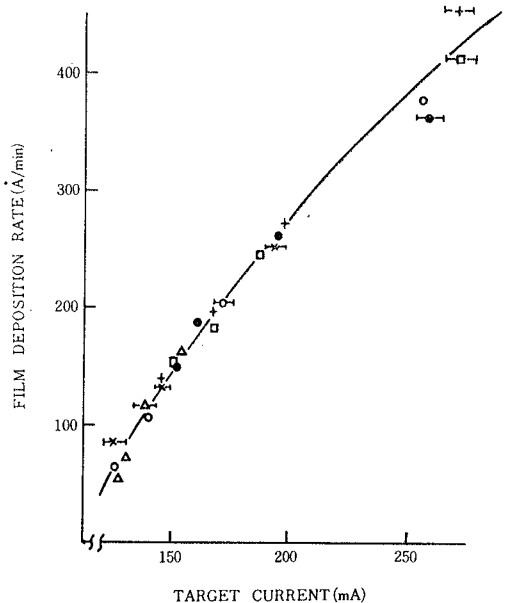


Fig. 5 Film deposition rates vs target current. The target voltage is fixed at 2kV. Residual air pressure is $2.0 \times 10^{-7} \sim 3.3 \times 10^{-8}$ torr and substrate temperature is $150 \sim 300^\circ\text{C}$.

果、膜生成速度はターゲット電流でほぼ決定されることがわかった。Fig. 5 に、上記の条件でスパッタしたときの、ターゲット電流と膜生成速度の関係を示す。その結果は、一つの曲線でよく表わされることがわかった。またターゲット電流を一定に保ちながら、Ar ガス圧、ターゲット電圧等を変化させスパッタを行った。この場合には、スパッタ膜の膜生成速度と Ar ガス圧力は、ほぼ比例関係を示した。一方、Ar ガス圧を種々の圧力で一定にし、ターゲット電流・電圧をパラメーターとして変化させた場合に、膜生成速度とターゲット電力の関係は Fig. 5 と同様に一つの曲線を描いた。

以上のことから、膜生成速度はターゲット電流またはターゲット電力に強く依存しており、ターゲット電流を制御することによって、膜生成速度を制御することができることが明らかになった。ターゲット電圧を 2 kV、ターゲット電流を 120mA、電流密度を 4 mA/cm²、Ar ガス圧を 1×10^{-3} torr としたとき、膜生成速度は 200Å/min であり、スパッタ時間を 30分とすれば、スパッタされた膜厚は約 6000Å となる。このような条件のもとで生成したスパッタ膜が、最も安定した状態を示した。電流密度 4 mA/cm² 以上でも、またそれ以下でもしばしば膜にひび割れが起きた。また膜厚が 10000Å 程度になると、よく膜にひび割れが起きた。

これらの実験結果から、安定したスパッタ膜を生成する最適なスパッタ条件を見出すことができ、またスパッタ膜生成速度は、ターゲット電流でほぼ決定されることがわかった。

3.3 残留ガス圧の影響

スパッタ Ta 膜の性質が、残留ガス圧により、どの程度影響を受けるかを知るため、種々の残留ガス圧からスパッタ膜を生成した。

Fig. 6 は Ta 膜の比抵抗と、残留ガス圧との関係を示す。Ta 膜の生成条件が同一でないにもかかわらず、残留ガス圧が高くなるに従い、比抵抗も高くなるという結果が得られた。一方他の実験より、 α -Ta から β -Ta への相転移 Ar ガス圧の変化に、残留ガス圧は大きな影響を与えないことが確かめられている。⁹⁾

残留ガス圧が高ければ不純物原子が多く、これが基板に付着することにより、Ta 膜中の不純物濃度も高くなり格子欠陥も多くなると考えられるので、比抵抗が増加するのは理解できる。またスパッタ中の残留不純物ガスには、H₂O、OH、N₂、O₂、H₂ 等があると考えられ

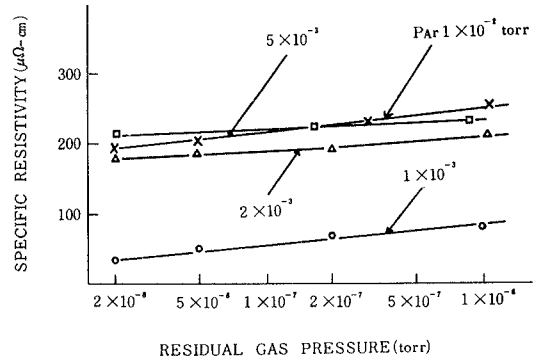


Fig. 6 Specific resistivity of sputtered Ta thin films as a function of residual gas pressure with various Ar gas pressures.

ている。これらの不純物ガスの中で、膜の性質に最も影響を与えるのは H₂O ではないかと想像され、良質な膜を得るためには、ベルジャー内の H₂O ガス分子を除去することが重要とされている。⁵⁾

本実験においては、スパッタリング中の不純物ガス分子圧と、その種類が測定できなかったので、残留ガス圧の膜に対する影響を明確にするのは困難である。

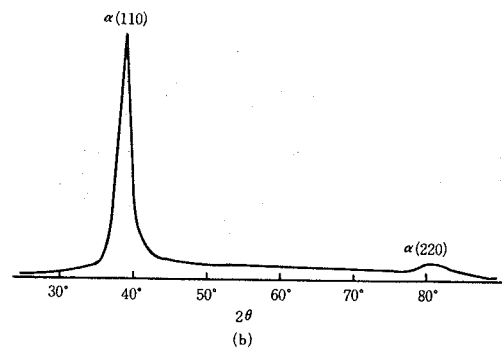
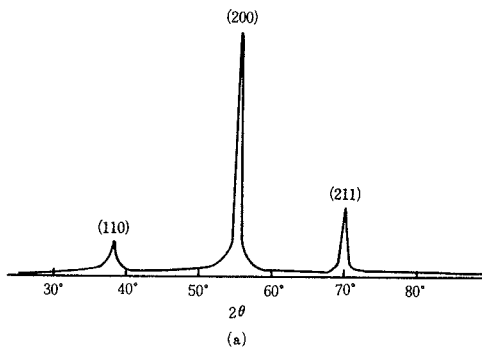
3.4 Ta スパッタ膜のX線回折

スパッタによって生成された Ta 薄膜の構造が α -Ta であるか、 β -Ta であるかを決定するために、Cu-K α (波長 1.5418Å) 線を用いて X 線回折を行った。Table II に、 α -Ta、 β -Ta の面間隔 d 、面指数 (hkl)、 2θ の値、格子定数を示す。²⁾ X 線回折の結果を Table II と比較することにより、それぞれの試料の特性を知ることができる。

ターゲット Ta 板、スパッタ生成膜の X 線回折を行った。Fig. 7(a) はターゲット Ta 板の回折図形を示す。Fig. 7(b) は (bcc) 構造を持つ α -Ta 膜の回折図形を示す。Fig. 7(c) は薄膜特有の tetragonal 構造を持つ β -Ta の回折図形を示す。また、生成した Ta 膜のなかには、 α と β が混ざっていると考えられる試料があった。それらの回折図形は、 α (110) 面に主ピークを持ち、 β (200) 面、 α (211) 面、 β (400) 面、 α (200) 面等によるピークを示した。Fig. 7(a), (b) より明らかなように、bulk Ta (bcc) において鋭いピークを示す (200) 面による回折がスパッタ α -Ta 膜 (bcc) では現れないことにより、スパッタ α -Ta 膜は配向

Table 2. X-ray diffraction pattern of α, β -Tantalum²⁾

Sputtered α -Ta				Sputtered β -Ta			
Body-centered cubic				Tatr. suggested			
$a_0 = 3.31-3.33\text{\AA}$				$a = 5.34\text{\AA} \quad c = 9.94\text{\AA}$			
Density 16.55-16.27 g/cm ³				Density 16.9 g/cm ³			
Resistivity 24.0-50 $\mu\Omega$ -cm				Resistivity 180~220 $\mu\Omega$ -cm			
intensity	2θ	h k l	d	intensity	2θ	h k l	d
S	38.5	110	2.33	W	16.5	100	5.38
m	55.6	200	1.65	W	18.7	101	4.75
V S	69.8	211	1.346	W	31.9	103	2.80
W	82.6	220	1.165	V S	32.9	200	2.67
W	95.2	310	1.042	S	35.9	201	2.50
W	121.7	321	0.881	m S	36.4	004	2.48
				S	38.1	202	2.36
				S	38.7	211	2.32
				m S	40.0	104	2.25
				W	42.2	212	2.14
				W	43.6	203	2.07
				W	46.0	005	2.00
				W	46.3	213	1.96
				—	50.4	204	1.81
				W	51.6	301	1.77
				m	58.0	205	1.59
				W	58.8	303	1.57
				W	60.0	215	1.54
				m S	63.6	231	1.46
				S	64.4	304	1.445
				W	66.8	206	1.40
				m S	68.5	323	1.37
				S	69.1	400	1.335
				W	73.4	402	1.29
				W	77.0	008	1.24
				W	79.1	306	1.21
				S	82.4	404	1.17



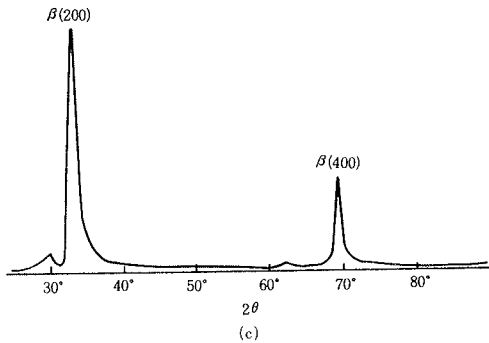
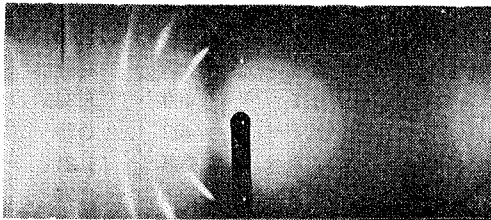


Fig. 7 X-ray diffraction pattern. (a) bulk Ta (b) α -Ta thin film (c) β -Ta thin film

していると考えられる。また、Fig. 7(c) よりスパッタ β -Ta 膜も、(110) 面等による回折が現われないので、配向していると考えられる。Fig. 7(b) が示すように、 α -Ta は (110) 面の反射が非常に強く、一方 Fig. 7(c) が示すように、 β -Ta は (200) 面の反射が強い。これらのことから、 α -Ta では (110) 面にそして β -Ta では (200) 面に対応した面はガラス面に平行か、あるいはそれに近い方位配列をとっているのではないかと考えられる。これらの配向をさらに確めるために振動写真を取った。 α -Ta、 β -Ta 膜による結果をそれぞれ Fig. 8(a)、(b) に示す。振動写真より、スパッタ α -Ta、 β -Ta 膜は配向していることが明らかであ



(a)



(b)

Fig. 8 Oscillation photograph (a) α -Tantalum (b) β -Tantalum

る。スパッタ膜の配向は、振動写真の結果がスポット状になっておらず、また比抵抗に方向性が見られないことから、多くの微結晶が、ガラス基板面に配向していると思われる。これはスパッタ初期の数多くの島にわかれている状態の配向が、島が成長して、微結晶の集合体となる段階においても、ガラス面に対し一つの面が成長していくものとすれば理解できる。

スパッタリングによって生成された Ta 薄膜は、X線回折より α または β 構造であることが決定できた。またそれらの生成膜は、ガラス面に平行に配向を持っていることが明らかになった。

3.5 スパッタ膜への基板温度の影響

Ta 薄膜をスパッタリングによって生成するとき、薄膜の結晶粒子の大きさは、生成時の基板温度の高低によって影響されると考えられるので、種々の基板温度でスパッタを行った。

膜生成時の温度と結晶粒子の大きさの関係を見るために、X線回折より測定される回折図形の主なピーク (α -Ta (110) 面、 β -Ta (200) 面) の半値幅と基板温度の関係を、 α -Ta、 β -Ta 膜についてそれぞれ Fig. 9(a)、(b) に示した。傾向として、基板温度が低い場合、半値幅が大きい試料が生成され、基板温度が高い場合は、半値幅の小さい鋭いピークを持つ試料が生成されるようである。また、 α -Ta の (110) 面による回折角 2θ を、種々の基板温度で生成された膜について測定した。その結果、基板温度が低い場合に生成した膜は 2θ の値も小さく、面間隔が大きくなっている傾向がある。しかし基板温度の影響を考える時、本実験ではその基板温度が $100\sim 300^\circ\text{C}$ 前後までしか変化出来ず、基板の温度差が大きくない。そのために、明確に温度と結晶子の関係を結論することはできない。

基板温度が低い場合の半値幅は、温度が高い場合に比べて、その値が大きいようである。これは、温度が低い時には、スパッタされた Ta 原子が基板上を動きまわることが少なく、スパッタを始めた頃の島が小さいうちに、それぞれの面方向をもつ結晶子となり、島がつながる段階で結晶子の大きさが小さくなる為と考えると理解できる。しかし、別の試料では温度が比較的低い場合でも半値幅が小さい試料ができていた。半値幅と基板温度の関係を考える場合、スパッタする時の Ta 原子の基板堆積速度、基板の清浄度等の影響も考えねばならず、半値幅の変化が基板温度だけによるのかは、明らかでな

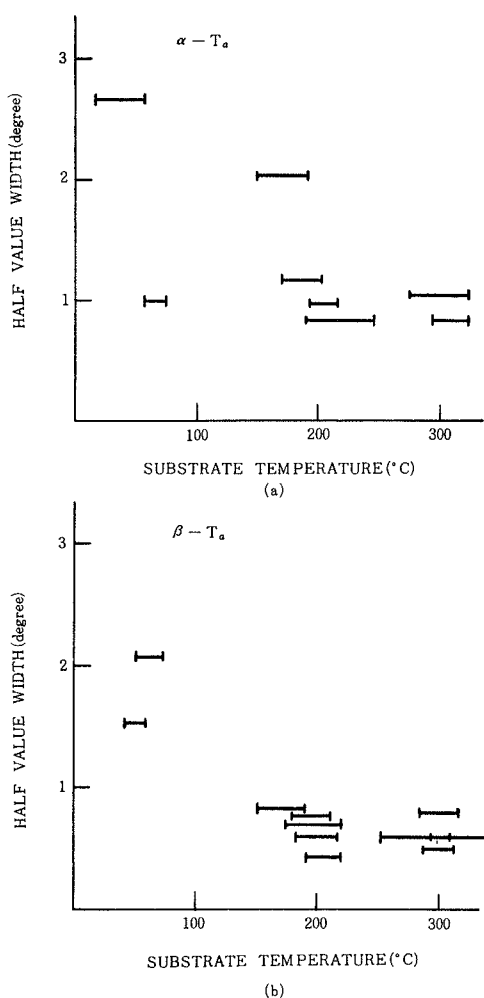


Fig. 9 Variation in half value width of X-ray diffraction pattern vs substrate temperature. (a) of the (110) main peak of α -Ta thin film. (b) of the (200) main peak of β -Ta thin film.

い。一方、基板温度と α -Ta, β -Ta の主なピークの 2θ との関係の実験結果は、基板の線膨脹率が 32.0×10^{-7} であり、Ta の線膨脹率の 6.6×10^{-7} より小さいため、常温にもどった場合、基板温度が高い状態で生成された膜の方が、ガラス基板からうける張力が大きく、Ta の結晶子がガラス基板面に平行な方向に引きのばされ、基板に垂直な方向の面間隔が小さくなると考え、定性的には理解できる。

4 結 論

本実験の結果からつぎのことがわかった。

(1) Ar ガス圧が $1 \times 10^{-3} \sim 8.8 \times 10^{-3}$ torr の間では、生成膜の1枚目に α -Ta が得られる。Ar ガス圧が 1×10^{-2} torr 近傍では、1枚目から β -Ta が得られ、ベルジャー内が清浄になると思われる2枚目からは、いずれの Ar ガス圧下においても β -Ta が生成される。 α -Ta から β -Ta への相転移が何に起因するのかまだ明確でなく、今後の報告を待ちたい。

(2) ターゲット電流を知ることによって、膜生成速度を制御することができた。良質の Ta 薄膜を得る最適条件は、ターゲット電流 120mA, 電圧 2kV, Ar ガス圧 1×10^{-3} torr, 基板温度約 150°C であることが実験より見いだされた。

(3) 残留ガス圧が高くなるに従い、生成された Ta 膜の比抵抗は増大すると思われる。しかし、残留ガス圧にともなう Ta 薄膜の諸特性の変化は、本実験結果からは明確にすることは出来なかった。

(4) スパッタによって生成された Ta 薄膜は、X 線回折図形より、(110) 面に主ピークを持つ α -Ta と (200) 面に主ピークを持つ β -Ta であることがわかった。またそれらの膜は、ガラス面に平行に配向していることが明らかになった。

以上のことより、良質な Ta 薄膜を得るには、生成時のスパッタ条件が問題となることがわかる。また、我々が必要としている強い絶縁物 Ta_2O_5 を得るには、まず良質な Ta 膜を生成する必要がある。スパッタによって生成された α -Ta, β -Ta 膜を陽極酸化することにより得られる絶縁物 Ta_2O_5 の特性については別の機会に報告したい。

謝 辞

本研究を行なうにあたって、当研究室田中省作氏をはじめ、電子応用研究室関係方々の協力を得た。また X 線回折装置を電子工学科加藤教授ならびに原田助手の御好意により借用した。振動写真に関しては、工業化学科勝部教授、藤森技官の御援助をいただいたことを付記して、ここに深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 三宅清司：薄膜の基礎技術 第8章 朝倉書店 (1968).
- 2) Mildred H. Read : Appl. Phys. Letters, 7 (1965) 51.

- 3) F. Vratny, B. H. Vromen, and A. J. Harendza-Harinxma: *Electrochem. Tech*, **5** (1967) 284.
- 4) F. Vratny and N. Schwarts : 11th National Symp. Amer. Vac. Soc. Oct, 1964.
- 5) M. Nakamura, M. Fujimura, and Y. Nishimura: *Japan. J. Appl. Phys*, **9**(1970) 557.
- 6) D. Kahng : *Appl. Phys. Letters*, **13** (1968) 210.
- 7) 「物性」編集委員会編, 半導体の基礎技術 第10章 積書店 (1965)
- 8) M. H. Read and C. Altman: *Appl. Phys. Letters*, **7** (1965) 51.