

イオンビームスパッタリングによるRuO₂薄膜の作製

柳田建三*, 真瀬 寛**, 田辺利夫**, 竹内 学***, 長坂秀雄***

(昭和59年9月7日受理)

Fabrication of RuO₂ Thin Films by Ion Beam Sputtering

KENZO YANAGIDA*, HIROSHI MASE**, TOSHIO TANABE**,

MANABU TAKEUCHI*** and HIDEO NAGASAKA***

** Department of Electronic Engineering, Faculty of Engineering, Ibaraki University,

*** Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Ibaraki University,

* Graduate School of Engineering, Ibaraki University, Hitachi, Ibaraki, 316 Japan,

Abstract — An ion source has been fabricated and its discharging characteristics have been investigated. Pure argon was used as the discharging gas. The discharge voltage of this ion source did not depend on the discharge current and showed a constant value of 300V. The energy of ion beam and the ion current flowing between the cathode and the target increased when the acceleration voltage increased and/or the pressure of argon gas decreased.

RuO₂ thin films were fabricated by ion beam sputtering with the ion source. The resistivities of the sputtered RuO₂ films were in the order of 10⁻³ ohm-cm. The temperature dependence of the resistivities of the RuO₂ films were measured in the temperature range of -100°C to 80°C.

氣的性質について考察を加えた。

1. 緒 言

酸化ルテニウム(以下RuO₂と記す)はルチル構造を持ち¹⁾、室温で約30μΩcmというきわめて小さい抵抗率を示す。このような金属的な電気伝導の機構は、多くの研究者によってしらべられている²⁾。MattheissはAPW法によりRuO₂の電子的構造を計算し、異なった有効質量をもつ2種類の電子の存在を示した^{3,4)}。また、Ryden, LawsonはRuO₂単結晶の抵抗率の温度依存性を測定した⁵⁾。

近年、RuO₂は厚膜抵抗体の導体成分として用いられているが⁶⁾、現在のところその他の研究はあまり行われていない^{6,7)}。

本研究では、小型のイオン源を試作し、その諸特性を測定した。つぎに、それを用いて、イオンビームスパッタリングによりRuO₂薄膜を作製し、得られた薄膜の電

2. 実 験

2.1 スパッタリング装置

試作したホローカソードタイプのイオン源を真空排気装置(真空器械工業製LC-6F)に取り付けたものをスパッタリング装置として使用した。装置の構成をFig. 1に示す。また、イオン源の構造をFig. 2に示す。このイオン源のカソードには、内径4mm、長さ40mmのステンレスパイプを、アノードには、内径3.5mm、長さ150mmのステンレスパイプを使用した。アノードとカソードの間はボロンナイトライドで電極間の絶縁と圧力差の維持を行った。また、放電の際にかなりの発熱があるので、図に示すように銅パイプに水を流して冷却を行った。さらに銅パイプとアノードの間は、がい管によって絶縁した。カソー

* 茨城大学大学院工学研究科電気工学専攻(日立市中成沢町)

** 茨城大学電子工学科(日立市中成沢町)

*** 茨城大学電子工学科(日立市中成沢町)

ドの先端に直径 1mm のピンホールを備えたステンレス製の円板と直径 5mm の穴のあいたステンレス製の加速電極を取り付け、円板と加速電極の間はスペーサーにより絶縁した。

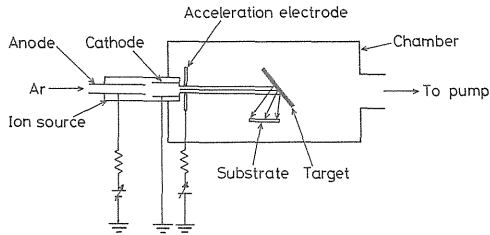


Fig. 1 Schematic diagram of the ion beam sputtering apparatus.

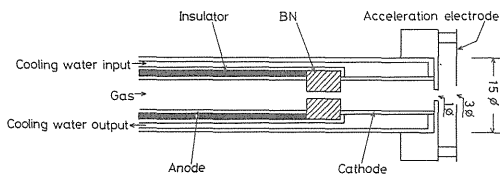


Fig. 2 The structure of the ion source.

スパッタリングは次のような手順で行った。まず、チャンパー内を拡散ポンプで 2×10^{-5} Torr 以下まで排気する。次にアルゴンガスをイオン源に導入し、チャンパー内の圧力を $4 \sim 5 \times 10^{-4}$ Torr 程度にする。そして、イオン源のアノード、カソード間に直流電圧を 1kV 印加して放電させ、ガスの流量を調節して、チャンパー内の圧力を $1 \sim 2 \times 10^{-4}$ Torr に保つ。さらに加速電圧を 1~2kV 印加してアルゴンイオンを加速し、ターゲットに照射してスパッタリングを行った。

2.2 イオン源の放電特性の測定

イオン源に He ガス (この測定では、Ar ガスではなく He ガスを用いた。) を導入し、アノードとカソード間に 1kV 程度の直流電圧を印加して放電させる。そのときイオン源内のガス圧力 P_G をパラメータとして、放電電流 I_D に対する放電電圧 V_D の変化を測定した。

2.3 イオン源のイオン電流-加速電圧特性の測定

Fig. 1 の回路において、加速電圧 V_A を変化させたときに、カソードと加速電極間に流れる電流 I_A およびカソードとターゲット間に流れる電流 I_T を測定した。

2.4 試料

使用したターゲットは、 RuO_2 粉末をプレスして約 $30mm \times 30mm$ の大きさの板状にしたものである。ターゲットを 2.1 の方法でスパッタリングして、 $5mm \times 5mm$ の RuO_2 薄膜を $26mm \times 15mm$ の大きさのスライドガラス (Matsunami Glass 製 S1111) 基板上に堆積させた。さらに測定用電極として、Al を蒸着し、リード線を Ag ペーストで接続した。試料の形状を Fig. 3 に示す。なお、蒸着には真空蒸着装置 (真空機械工業製 LC-4 L) を使用し、膜厚の測定には繰り返し反射干渉膜厚計 (溝尻光学工業製 3095) を使用した。

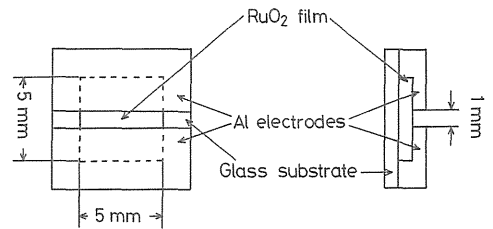


Fig. 3 The electrode structure for electrical measurements on RuO_2 films.

2.5 RuO_2 薄膜の抵抗率温度依存性の測定

抵抗率の温度依存性は Fig. 4 に示す回路で測定した。測定はクライオスタット内をロータリーポンプで排気しながら、液体窒素で試料の温度を $-100^\circ C$ 以下にし、次にヒーターで温度を $80^\circ C$ まで昇温した。

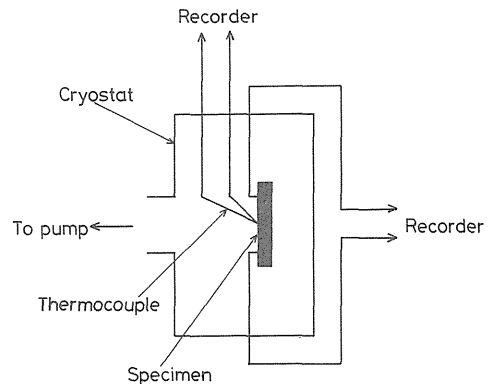


Fig. 4 The electrical circuit for resistivity measurements.

3. 結果および考察

3.1 イオン源の放電特性

2.2 で述べたイオン源の測定結果を Fig. 5 に示す。

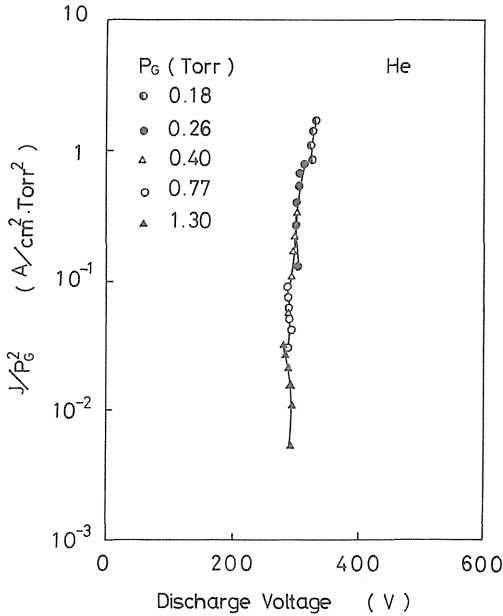


Fig. 5 Discharging characteristics of the ion source.

J : discharge current density
 V_D : discharge voltage
 P_G : Pressure in the ion source

これはイオン源内の圧力 P_G をパラメータ (0.18, 0.26, 0.40, 0.77, 1.30 Torr) として, $I_D = 50 \sim 300$ mA の範囲で測定したものである。図の縦軸は換算電流密度 J/P_G^2 で示してあるが, 電流密度 J は I_D をカソードの面積 5.53 cm^2 で割ったものである。Fig. 5 より, イオン源の放電特性は, ほぼ $V_D = 300 \text{ V}$ 一定で定電圧特性を示すことがわかった。したがって, 圧力 P_G の影響はほとんど受けずに, 安定なグロー放電となっている。

3.2 イオン源のイオン電流-加速電圧特性

2.3 で述べたイオン電流-加速電圧の関係の測定結果を Figs. 6, 7 に示す。Fig. 6 はチャンバー内の圧力 P を 2×10^{-4} Torr 一定として, 加速電圧 V_A を $0 \sim 2 \text{ kV}$ の範囲で変化させたときに, カソードとターゲット間お

よびカソードと加速電極間に流れるイオン電流をそれぞれ I_T , I_A として測定したものである。また, Fig. 7 は加速電圧 V_A を 1.4 kV 一定として, 圧力 P に対する I_T , I_A の変化を示したものである。Fig. 6 より, I_T は V_A の増加に対して, ほぼ比例していることがわかる。一方, I_A は V_A の増加に対して, ある程度までは増加するが, 次第に減少する傾向を示している。これは V_A が大きくなるにしたがって, 引き出されるアルゴンイオンの数が増えることを示している。つまり, V_A の増加により, ターゲットに到達するイオンが増加し, 加速電極に流れるイオン電流は減少する。また, Fig. 7 より,

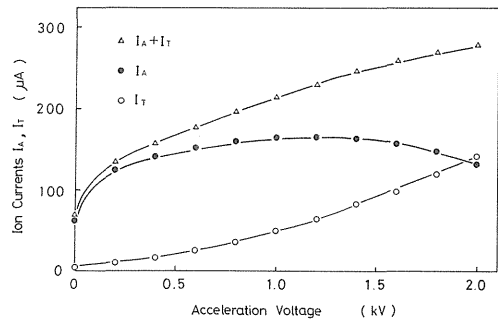


Fig. 6 Ion current I_A , I_T as a function of the acceleration voltage. The pressure in the chamber was 2×10^{-4} Torr.

I_A : ion current flowing between cathode and acceleration electrode
 I_T : ion current flowing between cathode and target
 V_A : acceleration voltage

真空度が良くなるにしたがって, I_T が増加することがわかる。これは, 真空度が良くなるとイオンビームがしぼられて, イオンビームの電流密度が増大し, 加速電極に流れる電流が減少して, その分ターゲットへ向かうイオンが増加することを示している。

3.3 イオン源のエネルギースペクトル

Faraday cup を用いて測定したイオンのエネルギースペクトルを Fig. 8 に示す。プラズマイオンは, 主として陰極降下 V_C および外部から供給される加速電圧 V_A により加速される。それゆえ, イオンビームのほとんどは, 運動エネルギー $e(V_A + V_C)$ をもち, $e(V_A + V)$ を超えるエネルギーを持つイオンは存在しない。ここに, e は電子の電荷, V はアノードとカソード間の電位差である。Fig. 8 は, 陰極降下 V_C が 380 V , またアノ

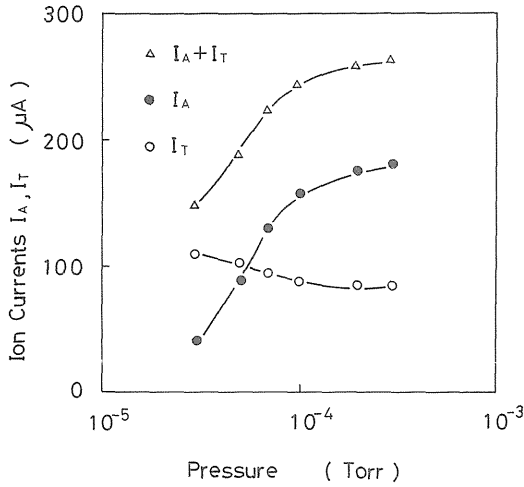


Fig. 7 Ion current I_A , I_T as a function of pressure. The acceleration voltage was 1.4kV.

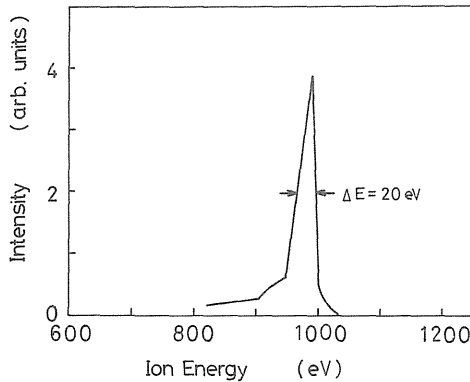


Fig. 8 A typical energy spectrum of ions.
 I_D : discharge current
 V_D : discharge voltage
 V_A : acceleration voltage
 P : pressure in the chamber

ドと陰極降下域の間のプラズマの電圧降下 ΔV が 35 V であることを示している。そして、イオンエネルギーのゆらぎは、20 eV になることがわかる。このゆらぎは、熱じょう乱よりずっと大きいので、陰極降下端の不鮮明さによるものと思われる。より低いエネルギー側におけるスペクトルのひずみは、加速状態でまれに生じるイオンと中性原子の衝突によるものかもしれない。⁸⁾

3.4 $I_T \sqrt{V_A}$ - 付着速度特性

加速電圧 V_A を 1~1.8 kV の範囲で変化させて作製した RuO_2 薄膜の $I_T \sqrt{V_A}$ - 付着速度特性を Fig. 9 に示す。ここに、 $I_T \sqrt{V_A}$ は運動エネルギーに比例する値である。Fig. 9 において、 $I_T \sqrt{V_A} = 3 \times 10^{-3} \text{A} \cdot \text{V}^{1/2}$ に対して、付着速度はおよそ 1.66 Å/min となっている。また、図からも明らかのように、付着速度は $I_T \sqrt{V_A}$ にほぼ比例していることがわかる。

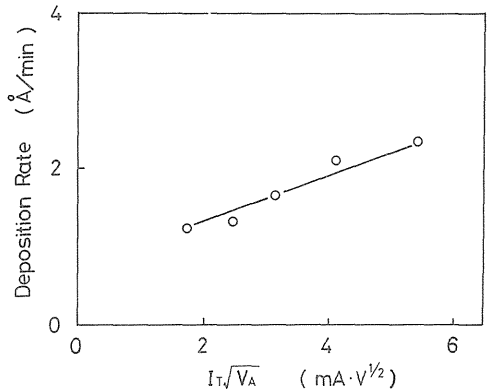


Fig. 9 Deposition rates of RuO_2 films as a function of $I_T \sqrt{V_A}$. The pressure during the sputter deposition was 2×10^{-4} Torr.
 I_T : ion current flowing between cathode and target
 V_A : acceleration voltage

3.5 抵抗率-加速電圧特性および抵抗率-膜厚特性

Fig. 4 の回路において測定した室温における抵抗率 ρ の加速電圧 V_A に対する変化および膜厚に対する変化を、それぞれ Fig. 10, Fig. 11 に示す。Fig. 10 は、膜厚が 650 Å の試料を用いて、それぞれの室温における抵抗率を測定し、横軸に加速電圧 V_A をとったものである。Fig. 10 において、 $V_A = 1.6 \text{kV}$ で作製した膜の抵抗率よりも、 $V_A = 1.8 \text{kV}$ で作製した膜の抵抗率の方がわずかに高くなっているが、全体の傾向として膜厚が一定でも V_A が大きくなるにしたがって、抵抗率は低くなっていることがわかる。Fig. 11 は、 $V_A = 1.8 \text{kV}$ 、 $P = 2 \times 10^{-4} \text{Torr}$ の条件の下でスパッタリングして作製した試料の膜厚に対する抵抗率 ρ の変化を示したものである。Fig. 11 より、 ρ は膜厚の増加とともに減少していることがわかる。膜厚が非常に薄い場合には不連続的な島状構造をしているために、 ρ が大きくなると考えら

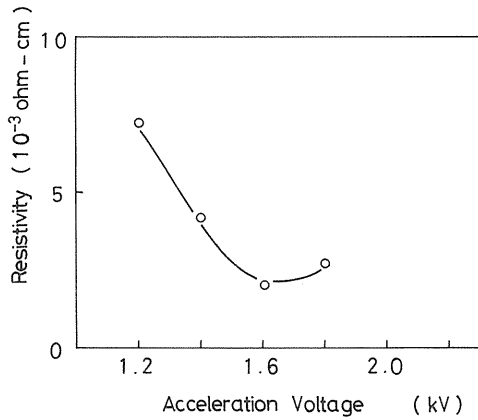


Fig. 10 Resistivities of RuO₂ films as a function of acceleration voltage. The thicknesses of RuO₂ films are 650 Å. The pressure during the sputter deposition was 2×10^{-4} Torr.

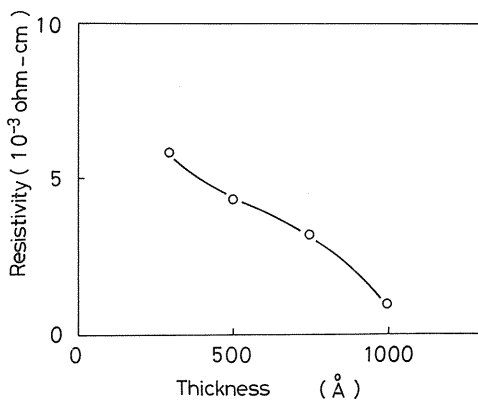


Fig. 11 The resistivities of RuO₂ films as a function of film thickness. The acceleration voltage was 1.8 kV, and the pressure during the sputter deposition was 2×10^{-4} Torr.

れるが⁹⁾本測定に用いた試料は、連続的な膜だと思われるので、おもに電子の表面散乱の影響が原因だと考えられる。¹⁰⁾

3.6 RuO₂ 薄膜の抵抗率の温度依存性

2.5で述べた方法で行った抵抗率の温度依存性の測定結果を Figs. 12, 13 に示す。Fig. 12 は、加速電圧 $V_A = 1.8$ kV, 圧力 $P = 2 \times 10^{-4}$ Torr の条件の下で作成した RuO₂ 薄膜の抵抗率の温度依存性を示す。また、

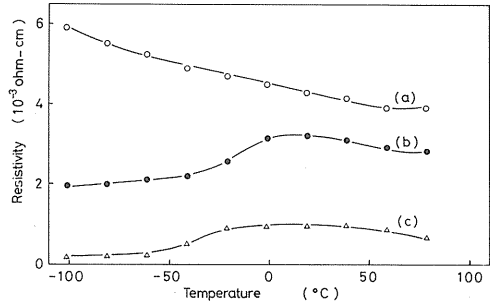


Fig. 12 The temperature dependence of resistivities of RuO₂ films. The film thicknesses are as follows:

- (a) 500 Å
- (b) 750 Å
- (c) 1000 Å

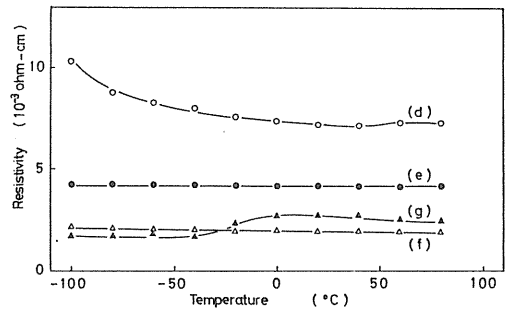


Fig. 13 The temperature dependence of resistivities of RuO₂ films. The acceleration voltages during the sputter deposition were as follows:

- (d) 1.2 kV
- (e) 1.4 kV
- (f) 1.6 kV
- (g) 1.8 kV

Fig. 13 は、圧力 $P = 2 \times 10^{-4}$ Torr の条件の下において、加速電圧 V_A を変化させて作製した薄膜の抵抗率の温度依存性を示したものである。それぞれの試料の膜厚は、650 Å一定で、パラメータとして加速電圧 V_A をとった。(Table 1 参照)

以上の結果より、Fig. 12 および Fig. 13 の抵抗率の温度依存性は、バルクの値と比較すると、かなり小さいことがわかった。

4. 結 言

直流型の小型イオン源を試作し、その放電特性をしら

Table 1 Sputtering parameters and resistivity of RuO₂ thin films.

sample	V _A (kV)	D (Å)	P (Torr)	ρ (Ωcm)
(a)	1.8	500	0.2×10 ⁻³	4.3×10 ⁻³
(b)	1.8	750	0.2×10 ⁻³	3.2×10 ⁻³
(c)	1.8	1000	0.2×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³
(d)	1.2	650	0.2×10 ⁻³	7.2×10 ⁻³
(e)	1.4	650	0.2×10 ⁻³	4.2×10 ⁻³
(f)	1.6	650	0.2×10 ⁻³	1.9×10 ⁻³
(g)	1.8	650	0.2×10 ⁻³	2.6×10 ⁻³

V_A : acceleration voltage

D : thickness of films

P : pressure in the chamber

ρ : resistivities of films

べた。また、このイオン源を用いて、RuO₂薄膜をイオンビームスパッタリングにより作製した。その結果、試作したイオン源の放電特性は、定電圧特性(V_D=300V)を示し、導入したガスの圧力には影響を受けないこと、また、イオンビームのエネルギーは、加速電圧が大きくなるほど、あるいは真空度が良くなるほど増加し、カソードとターゲット間を流れるイオン電流も増加することがわかった。イオンビームスパッタリングにより作製したRuO₂薄膜の抵抗率は、~10⁻³Ωcmオーダーであった。バルクのRuO₂の抵抗率は、3×10⁻⁵Ωcm程度であるので、それと比較すると本研究で作製した薄膜の抵抗率は、2桁程度大きい。また、薄膜の抵抗率は、膜厚が厚くなるほど小さくなり、膜厚が同じでも加速電圧を大きくして作製した膜の方が抵抗率は小さい。さらに、スパッタリングにより作製した薄膜の抵抗率の温度依存性は、バルクのものに比べて小さいことを見出した。

参 考 文 献

- (1) 斉藤好民：金属物理セミナー・固体物理（別冊特集号，エキゾチック・メタルズ），6（1983）75.
- (2) 田辺浩三，清山哲郎，笛木和雄：「金属酸化物と複合酸化物」（講談社，1978）p.p.284~286.
- (3) L.F.Mattheiss：Phys.Rev.，B13（1976）2433.
- (4) M.Takeuchi, K.Miwada and H.Nagasaka：Appl.Sur.Sci.，11/12（1982）298.
- (5) W.D.Ryden and A.W.Lawson：Phys.Rev.，B1（1970）1494.
- (6) P.F.Carcia, A.Suna and W.D.Childers：J.Appl.Phys.，54（1983）6002.
- (7) 武田義章，新田正義，江原和子，原留美吉：日本大学生産工学部報告，8（1975）17.
- (8) H.Mase, T.Ikehata, T.Tanabe, M.Takeuchi and H.Nagasaka：Proc.8th Symp.Ion Sources and Ion-Assisted Technology'84，（1984）p.p.92~93.
- (9) 金原祭：「薄膜の基本技術」（東京大学出版，1976）p.p.77~79.
- (10) 三宅清司：「薄膜の基礎技術」（朝倉書店，1968）p.p.39~46.