

# 反応性スパッタリングにより作製した 酸化チタン薄膜の電気的性質

田中光広\*, 竹内 学\*\*, 金子富士男\*\*, 長坂秀雄\*\*, 柴田孝夫\*\*\*

(昭和59年9月7日受理)

## Electrical Properties of Reactive-Sputtered Titanium Oxide Films

MITSUHIRO TANAKA, MANABU TAKEUCHI, FUJIO KANEKO,

HIDEO NAGASAKA and TAKAO SHIBATA

*Abstract*— Titanium oxide films have been prepared onto glass substrates by rf-sputtering from the titanium target in Ar+O<sub>2</sub> gases with sputtering power density of 2.7, 4.0 and 5.3 W/cm<sup>2</sup> at a total pressure of  $6 \times 10^{-3}$  Torr. The deposition rates and electrical properties of sputtered titanium oxide films have been studied.

The deposition rate showed marked change at a critical oxygen concentration of the sputtering gas. The deposition rate was about 6.5 nm/min at the oxygen concentration of up to 0.1 % and 1.6 nm/min above 0.5% at the sputtering power density of 2.7 W/cm<sup>2</sup>. The resistivities of the sputtered films showed the similar change depending on the oxygen concentration of the sputtering gas. The films prepared in a sputtering gas with the oxygen concentration of less than 0.1 % are metallic, while the films prepared in the gas containing oxygen of more than 0.5 % show semiconducting properties. The temperature dependence of the film resistivities were measured in the temperature range of -100°C to 100°C. The band gap energies have been estimated from the optical transmission spectra of the semiconducting films. It is concluded that the film composition approaches gradually the stoichiometric titanium oxide with increasing the oxygen concentration of the sputtering gas.

### 1. 緒 言

近年、酸化チタン薄膜の電気的、光学的性質が多くの研究者によりしらべられている。<sup>1-6)</sup> 酸化チタン薄膜は、真空蒸着、空気中での金属の酸化、陽極酸化、スパッタリング、反応性スパッタリング、イオンプレーティングなど種々の方法によって作製される。金属チタンのターゲットを用いて酸化チタン薄膜を作製する反応性スパッタリングにおいては、スパッタリングガス中の酸素含有量やスパッタリングの電力密度により膜の形成速度に大きな変化が生じること、非化学量論的なものから化学量論

的なものまで、組成の大きく変化した酸化チタン膜が形成されることなどが報告されている。<sup>7-9)</sup> このように異なった条件下で作製された酸化チタン薄膜は、光学的性質にも大きな変化を示す。

本研究では、金属チタンターゲットを用いて、アルゴンと酸素の混合ガス中で高周波スパッタリングを行い、混合ガス中の酸素含有量を変化させたときの膜の形成速度の変化を調べた。また、スパッタリング電力密度の変化による形成速度の変化も研究し、それぞれのスパッタリング条件において形成される薄膜の抵抗率、抵抗率の温度依存性、およびエネルギーギャップを求めた。

\* 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)

\*\* 茨城大学工学部電気工学科 (日立市中成沢町)

\*\*\* 茨城大学工学部機械工学第二学科 (日立市中成沢町)

## 2. 実験

### 2.1 試料の作製

本研究では、高周波スパッタリング装置（日本真空技術製 SBR-6D）を用いて、反応性スパッタリングにより酸化チタン薄膜を作製した。ターゲットには、純度99.6%の金属チタン板（直径9.8mm、厚さ6mm）を用いた。スパッタリングガスは、純アルゴン（99.99%）と、アルゴンと酸素の混合ガスである。後者の場合、酸素の割合を0.05%、0.1%、0.5%、1%、5%、24.3%と変化させた。スパッタリング時には、まずチャンパー内の圧力が $1 \times 10^{-5}$  Torr以下になるまで排気し、続いてスパッタリングガスを導入した。チャンパー内の圧力を、スパッタリングガスの導入により、まず $1 \times 10^{-3}$  Torrにし、次に真空系の主バルブを閉じていくことにより $6 \times 10^{-3}$  Torrになるように調節し、スパッタリングはその圧力の下で行った。基板には、20mm×25mm×1mmのピレックスガラスを用い、この上に、アルミ箔のマスクを用い、17mm×13mmの酸化チタン薄膜を作製した。また、膜厚を測定するために、明瞭な段差がつくようにマスクをしたスライドガラスも基板とした。なお、膜厚はいずれの試料も600nm前後になるようにスパッタリング時間を調節した。基板として用いたピレックスガラスおよびスライドガラスは、すべてスパッタリング前に超音波洗浄を行い、ついで150℃以上で2時間以上アニールした。スパッタリング電力は、200W、300W、400W（それぞれ電力密度2.7、4.0、5.3 W/cm<sup>2</sup>に相当）と変化させた。なお、スパッタリング前には、それぞれの電力で30分間プリスパッタリングを行った。膜厚の測定には、繰り返し反射干渉計を用いた。

### 2.2 測定

作製した酸化チタン薄膜の抵抗率および抵抗率の温度変化の測定には、試料薄膜にインジウム電極を蒸着し、リード線を銀ペーストにより取り付けられたものを試料とした。試料の構造をFig. 1に示す。高い抵抗を示す試料は、 $2 \times 10^{-5}$  Torr程度まで排気したクライオスタット中で高抵抗計（YHP製 4329A）を用いて測定した。一方、低い抵抗を示す試料は $10^{-2}$  Torr程度まで排気したクライオスタット中で抵抗計（YEW製 TYPE2803）を用いて測定した。試料の温度は、液体窒素とヒーター

により-100℃～100℃の範囲で変化させた。また、

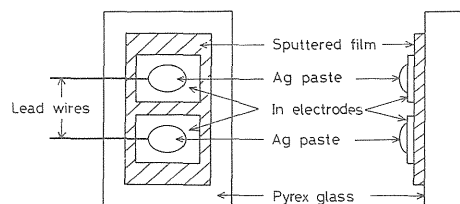


Fig. 1 The electrode structure for electrical measurements.

分光光度計（日立製 100-20形）を用いて酸化チタン薄膜の透過率を測定した。透過率の測定に用いた試料は、膜厚を測定するために作製したスライドガラス上にスパッタリングしたものである。また、膜厚600nm程度の試料の他に300nm程度の厚さの試料も作製し、両者の透過率の測定結果から吸収係数を計算した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 膜の形成速度

$6 \times 10^{-3}$  Torrの圧力の下でのスパッタリングにおける、スパッタリングガス中の酸素含有量に対する膜の形成速度をFig. 2に示す。スパッタリング電力密度が2.7 W/cm<sup>2</sup>でスパッタリングしたときの膜の形成速度は、0.1%以下の酸素含有量では、純アルゴン中でスパッタリングしたときの形成速度6.5 nm/minとほとんど同じであった。一方、0.5%以上の酸素を含むアルゴン中でスパッタリングしたときは、形成速度が1.6 nm/min程度まで減少した。しかし、それ以上に酸素含有量が増加しても、形成速度に大きな変化は見られなかった。これらの傾向は、スパッタリング電力密度が4.0 W/cm<sup>2</sup>、5.3 W/cm<sup>2</sup>の場合の形成速度に対しても認められた。形成される膜は、いずれのスパッタリング電力密度においても、高い形成速度で形成された膜は金属的な光沢を有し、低い形成速度で形成された膜は透明であった。

以上のように、金属チタンをターゲットに用いた反応性スパッタリングにおいては、ある酸素含有量を境にして膜の形成速度および形成される膜の性質に顕著な違いが生じることがわかった。これらのことは、L. C. Wuたちの報告と一致する。<sup>7,8)</sup> また、スパッタリング電力密度を変化させると、形成速度が減少しはじめる酸素濃度も変化する。本研究では形成膜の構造解析を行っていない

ために詳細な議論はできないが, 形成速度が急減した時の酸素含有量よりも多い酸素含有量のスパッタリングガス中で形成した膜はチタン酸化物と思われる。すなわち, スパッタリング電力密度を増加させると, 酸化物を形成するためにはより高い酸素濃度が必要になることがわかる。

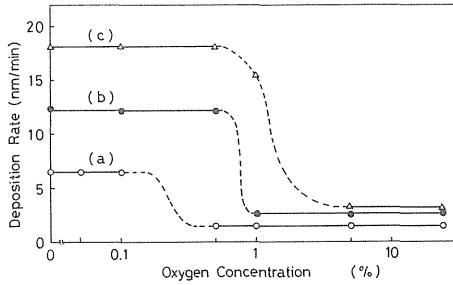


Fig. 2 The deposition rates of the reactive-sputtered films as a function of the oxygen concentration of the sputtering gas. The total pressure was maintained at  $6 \times 10^{-3}$  Torr during the sputter deposition. The sputtering power densities are as follows: (a)  $2.7 \text{ W/cm}^2$ , (b)  $4.0 \text{ W/cm}^2$ , (c)  $5.3 \text{ W/cm}^2$ .

一般に, プラズマ中の酸素濃度が高くなると, チタンターゲット表面が酸化されやすくなり, 酸化物をスパッタリングする形となる。その結果, ターゲットの侵食速度は遅くなり, 膜の形成速度も遅くなるものと考えられる。したがって, Fig. 2 の結果は, スパッタリング電力密度が大きいとターゲットを侵食する速度も大きくなるために, プラズマ中の酸素濃度がより高くなるまで形成速度の急減はみられないものと解釈できる。すなわち, チタンターゲット表面の酸化速度と侵食速度との大小関係が, 膜の形成速度に大きく影響することがわかる。

### 3.2 膜の抵抗率

$2.7 \text{ W/cm}^2$  のスパッタリング電力密度で形成した膜の  $20^\circ\text{C}$  における抵抗率とスパッタリングガス中の酸素含有量の関係を Fig. 3 に示す。アルゴン中の酸素含有量が  $0.1\%$  以下の場合, 膜の抵抗率は  $10^{-4} \Omega\text{cm}$  のオーダーで, 金属的である。バルクのチタンの抵抗率は  $4.2 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$  であり, チタン蒸着膜の抵抗率は  $(2 \sim 5) \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  であると報告されている。<sup>10)</sup> 本研究で, チタンのスパッタリングにより得られた金属的な薄膜の抵抗率は  $(3 \sim 7) \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  であり, 蒸着

膜の抵抗率とほとんど同じである。スパッタリングガス中の酸素含有量が増加すると, それに伴い, わずかではあるが抵抗率の増加がみられる。これに対し, スパッタリングガス中の酸素含有量が  $0.5\%$  以上で形成した膜の抵抗率は  $10^5 \Omega\text{cm}$  のオーダーであった。抵抗率も, 多少のばらつきはあるが形成速度と同じように, Fig. 2 とほぼ同じ酸素含有量を境として大きく2つの領域に分かれた。すなわち, 金属チタンをターゲットに用いるスパッタリングにおいては, 形成される膜の性質は, スパッタリングガス中の酸素含有量の変化とともに徐々に変化していくのではなく, ある酸素濃度を境として大きく変化することがわかる。

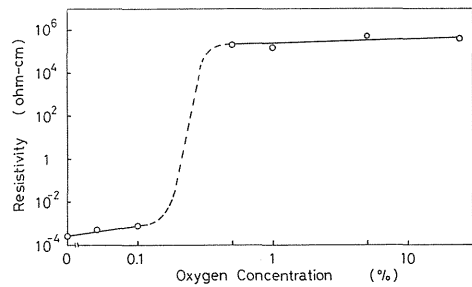


Fig. 3 The resistivities of the reactive-sputtered films as a function of the oxygen concentration of the sputtering gas. The total pressure was maintained at  $6 \times 10^{-3}$  Torr and the sputtering power density was  $2.7 \text{ W/cm}^2$ .

スパッタリング電力密度  $2.7 \text{ W/cm}^2$  で, スパッタリングガスを変化させて作製したそれぞれの試料の抵抗率の温度依存性を Fig. 4 に示す。ここに示した3つの試料は,  $20^\circ\text{C}$  における抵抗率の値にはそれほど大きな差はなく金属的な値であった。さらに, 酸素含有量が  $0.05\%$  以下のスパッタリングガス中で形成した試料の抵抗率は, わずかではあるが温度の上昇とともに増加しており, これらの膜は金属的な性質をもつものと思われる (Fig. 4(a), (b))。一方, 酸素含有量が  $0.1\%$  のスパッタリングガス中で形成した試料の抵抗率の温度依存性 (Fig. 4(c)) は, 半導体的である。また, これら3つの試料の温度依存性を見ると, どれも, ほぼ  $0^\circ\text{C}$  を境にして高温側と低温側とで傾きが異なっており, 金属的な性質を示している2つの試料については, いずれも高温側の傾きの方が大きいことがわかる。ここで, それぞれの試料について,  $0^\circ\text{C}$  を基準として抵抗の温度係数を計算した。その結果を Table 1 に示す。

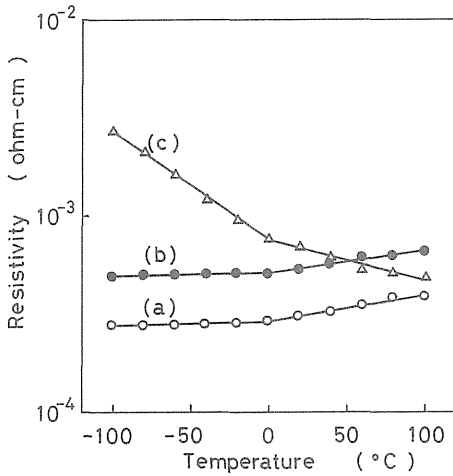


Fig. 4 The temperature dependence of the resistivities of the sputtered films. The total pressure was maintained at  $6 \times 10^{-3}$  Torr and the sputtering power density was  $2.7 \text{ W/cm}^2$ . The oxygen concentrations of the sputtering gas are as follows: (a) 0%, (b) 0.05%, (c) 0.1%.

Table 1 Temperature coefficients of resistance of the reactive-sputtered films.

Oxygen concentration of the sputtering gas (%)	TCR (ppm/deg)	
	-80°C~0°C	0°C~80°C
0	$4.2 \times 10^2$	$5.3 \times 10^3$
0.05	$7.6 \times 10^2$	$1.4 \times 10^3$
0.1	$-2.4 \times 10^4$	$-4.3 \times 10^3$

酸素含有量が0.5%以上のスパッタリングガス中で形成した試料の抵抗率の温度依存性を Fig. 5 に示す。これらの試料は、温度の変化により抵抗率も大きく変化しており、温度の上昇により抵抗率は減少し、明らかに半導体的性質を示している。Fig. 5 のアレニウスプロットを Fig. 6 に示す。これらの直線部分から電気伝導の活性化エネルギーを計算した結果を Table 2 に示す。

### 3.3 形成膜の透過率

スパッタリング電力密度  $2.7 \text{ W/cm}^2$ 、アルゴン中の酸素含有量が0.5%以上で形成された透明な膜の透過率の測定結果を Fig. 7 に示す。試料の膜厚は、どれも600nm前後である。酸素含有量が24.3%の条件で形成した膜の透過率のたち上がり波長が一番短く、0.5%の条件で形成した膜のそれが一番長い。このことから近似

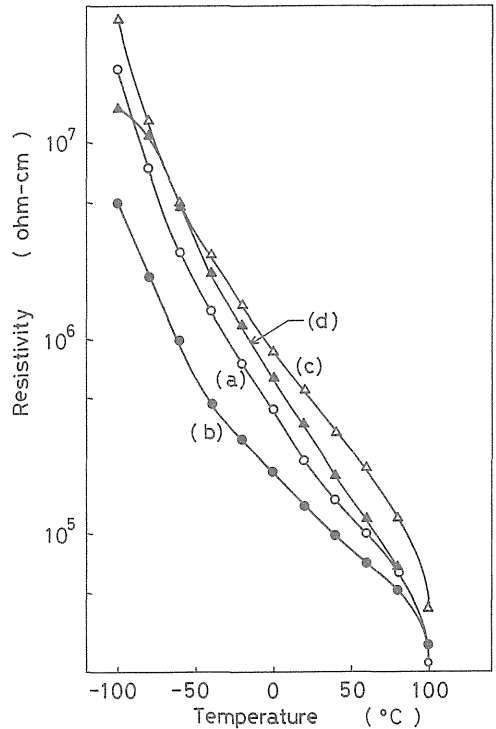


Fig. 5 The temperature dependence of the resistivities of the sputtered films. The total pressure was maintained at  $6 \times 10^{-3}$  Torr and the sputtering power density was  $2.7 \text{ W/cm}^2$ . The oxygen concentrations of the sputtering gas are as follows: (a) 0.5%, (b) 1%, (c) 5%, (d) 24.3%.

的に、酸素含有量が24.3%のスパッタリングガス中で形成した膜のエネルギーギャップが最も大きく、逆に、0.5%の酸素を含むスパッタリングガス中で形成した膜のエネルギーギャップが最も小さいことがわかる。また、それぞれの試料のエネルギーギャップを求めめるために、吸収係数を計算した。それぞれの試料の吸収係数を示したものが Fig. 8 である。Fig. 8 の直線部分の延長と横軸との交点からそれぞれの試料のエネルギーギャップを求め Table 2 に示した。酸素含有量が24.3%のスパッタリングガス中で形成した試料のエネルギーギャップが3.15 eVと最も大きく、これは  $\text{TiO}_2$  のエネルギーギャップに近い。このことから、スパッタリングガス中の酸素含有量が増加すると、形成される膜は  $\text{TiO}_2$  に近づくことが結論できる。なお、酸素含有量が0.1%以下のスパッタリングガス中で形成した膜は金属的で、光は透過

しない。

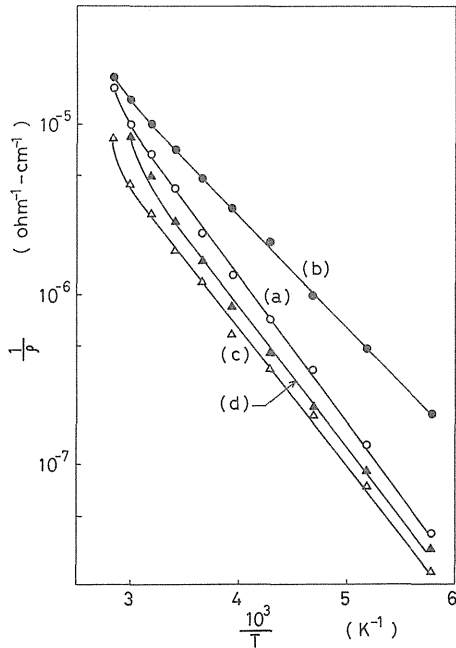


Fig. 6 The Arrhenius plot of the Fig. 5.

Table 2 The activation energies for dark conduction and the band gap energies of the reactive-sputtered films.

Oxygen concentration of the sputtering gas (%)	Activation energy (eV)	Band gap energy (eV)
0.5	0.17	2.9
1	0.13	3.0
5	0.15	3.0
24.3	0.16	3.2

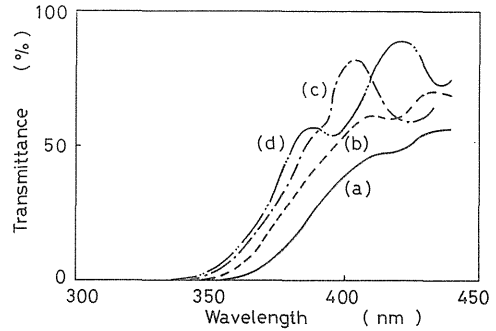


Fig. 7 The optical transmission spectra of the reactive-sputtered films. The total pressure was maintained at  $6 \times 10^{-3}$  Torr and the sputtering power density was  $2.7 \text{ W/cm}^2$ . The oxygen concentrations of the sputtering gas are as follows: (a) 0.5%, (b) 1%, (c) 5%, (d) 24.3%.

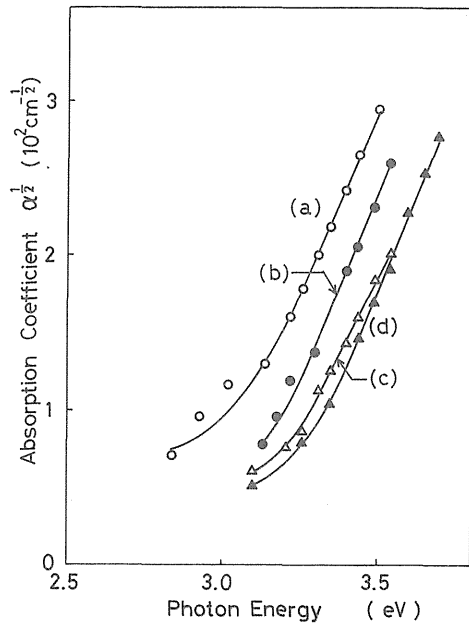


Fig. 8 The absorption coefficients of the reactive-sputtered films as a function of photon energy. The total pressure was maintained at  $6 \times 10^{-3}$  Torr and the sputtering power density was  $2.7 \text{ W/cm}^2$ . The oxygen concentrations of the sputtering gas are as follows: (a) 0.5%, (b) 1%, (c) 5%, (d) 24.3%.

子工業株式会社に感謝の意を表します。

#### 4. むすび

金属チタンをターゲットに用いる反応性スパッタリングにおける膜形成速度は、スパッタリング電力密度が $2.7 \text{ W/cm}^2$  のとき、スパッタリングガス中の酸素含有量が0.1%と0.5%の間の領域を境にして大きく変化した。スパッタリング電力密度が $4.0 \text{ W/cm}^2$ ,  $5.3 \text{ W/cm}^2$  の場合にも同様に、ある酸素含有量を境にして膜の形成速度は大きく変化した。また、形成された膜の抵抗率も膜の形成速度曲線と同様な傾向を示した。

これらのことから、チタンターゲットの高周波スパッタリングにより形成される膜の性質は、スパッタリングガス中の酸素含有量の変化に対して徐々に変化していくのではなく、あるところで急激に変化すると結論できる。形成された膜の性質は、スパッタリング速度が大きく変化する酸素濃度を境として、低酸素濃度側では金属的であり、高酸素濃度側では半導体的である。半導体的薄膜の組成は、スパッタリングガス中の酸素含有量を多くしていくと、徐々に $\text{TiO}_2$  に近づく。

#### 5. 謝 辞

透過率の測定に御協力いただいた本学工業短期大学の小野訓、大島利彦両氏、ならびに、本研究に用いた高周波スパッタリング装置をお貸しいただいたセイコー電

#### 参 考 文 献

- 1) B. Lalevic and G. Taylor : J. Appl. Phys. 46(1975) 3208.
- 2) G. Taylor and B. Lalevic : J. Appl. Phys. 48(1977) 4410.
- 3) Y. Onuma and Y. Tsuruoka : Jpn. J. Appl. Phys. 18(1979) 2185.
- 4) B. Babuji, C. Balasubramanian, N. Radhakrishnan and A. R. Kasilingam : Phys. Stat. Sol. (a) 60(1980) K39.
- 5) S. Shiller, G. Beister, S. Schneider and W. Sieber : Thin Solid Films 72(1980) 475.
- 6) Wha-Tek Kim : Phys. Rev. B-28(1983) 6529.
- 7) L. C. Wu and J. E. Greene : J. Appl. Phys. 50(1979) 4966.
- 8) A. R. Nyaiesh and L. Holland : J. Vac. Sci. Technol. 20(1982) 1389.
- 9) T. Abe and T. Yamashita : Thin Solid Films 30(1975) 19.
- 10) 三宅清司 : 薄膜の基礎技術, 朝倉書店, (1968) P. 28.