

Ar, CH₄混合ガス雰囲気でのプラズマスパッタ法 により作製したC含有Au薄膜の諸特性†

Properties of Au-C Composite Thin Films prepared by Plasma Sputtering in Ar-CH₄

岡本 昭夫* 吉竹 正明* 野坂 俊紀*
Akio Okamoto Masaaki Yoshitake Toshiyazu Nosaka

鈴木 義彦* 小川 倉一**
Yoshihiko Suzuki Souichi Ogawa

Carbon contain gold (Au-C) thin films were prepared by plasma sputtering deposition in a mixture of argon (Ar) and methane (CH₄). Au-C thin films in various contents of C could be fabricated by a control of the two sputtering parameters, sputtering voltage and partial pressure CH₄ gas.

It was measured that the dependency of the electrical, structural properties and atomic composition of Au-C thin films on various sputtering voltage and/or partial pressure of CH₄ gas.

In the case of low sputtering voltage, increasing partial pressure of CH₄ gas, resistivity of Au-C films were abrupt increase at $P:CH_4=6 \times 10^{-1}$ Torr. The structure of Au-C films became from Au(111) phase to amorphous and atomic contains were C rich. In these condition, Au-C films were CH-polymer contented Au atoms.

In the case of high sputtering voltage, increasing partial pressure of CH₄ gas, resistivity of Au-C films were slightly increase. The structure of Au-C films didn't become until amorphous. In these conditions, Au-C films were Au and C composite films.

1. はじめに

近年、有機・無機複合薄膜材料が注目されてきており、有機および無機単独の薄膜にはない新しい機能を持った薄膜の創製が望まれている。このような薄膜の用途としては、薄膜抵抗体、光学フィルター、電磁波シールド、センサー材料などが考えられる。我々は、以前より同時蒸着法による有機材料（ポリエチレン等）と金属材料（Cu, Ag¹⁾, Au²⁾等）の複合薄膜を作製してきたが、同時蒸着法ではそれぞれの材料の蒸着速度を再現性よく制御し、要求する組成の薄膜を作製することは困難であった。そこで、比較的再現性よく成膜できるプラズマスパッタ

法を用いることにした。反応性が低くて安定なAuをターゲットとして、構造が簡単で比較的安全なCH₄ガスをAr放電中に導入する方法で、Au薄膜中にC粒子またはCH系分子を分散させたAu-C複合薄膜を作製した。その結果、ターゲット電圧とCH₄ガス分圧を変化させることによって、Au-C複合薄膜の膜特性の広範囲な制御ができることがわかったのでここで報告する。

2. 実験方法

(1) 直流4極スパッタ装置

図1に本実験で用いた直流4極スパッタ装置の概略図を示す。プラズマ発生部は陰極、安定化電極および陽極から構成されており、陰極から放出された熱電子は安定化電極により中央に引き出され、陽極との間で放電を起こす。また、発生したプラズマはチャンパー外部に設置された電磁コイルにより中央に集束される。ターゲットには負のターゲット電圧が印可され、プラズマからの正

† 平成4年度 産業技術総合研究所 研究報告会において
発表 P-2-8

* 材料技術部 電子デバイス研究室

** 材料技術部

イオンによりAuがスパッタされる。この電圧はプラズマを発生させるアノード電圧とは独立にコントロールできる。

真空排気系は、ロータリーポンプと液体窒素トラップ付き油拡散ポンプを併用し、到達圧力は 10^{-4} Torr台である。なお、到達圧力はB-A型電離真空計により、スパッタガスの圧力はシュルツゲージによりそれぞれ測定した。

(2) Au-C薄膜の作製

表1に成膜条件を示す。基板には#7059ガラス基板(14mm×17mm×0.5')を用い、基板加熱は特に行っていない。ターゲットはAu板(純度99.9%, 60mm×76mm)を用いた。ターゲットと基板の距離は約70mmである。スパッタガスは、Arガス(純度99.99%)を用い、CH₄ガスを所定の分圧導入した後、全ガス圧を 1.5×10^{-3} Torrの一定として、成膜を行った。

成膜パラメータとして、ターゲット電圧(以後V_tと書く)は、300V~1kVで変化させ、CH₄ガス分圧(以後P:CH₄と書く)は 2×10^{-4} ~ 1×10^{-3} Torrの範囲で変化さ

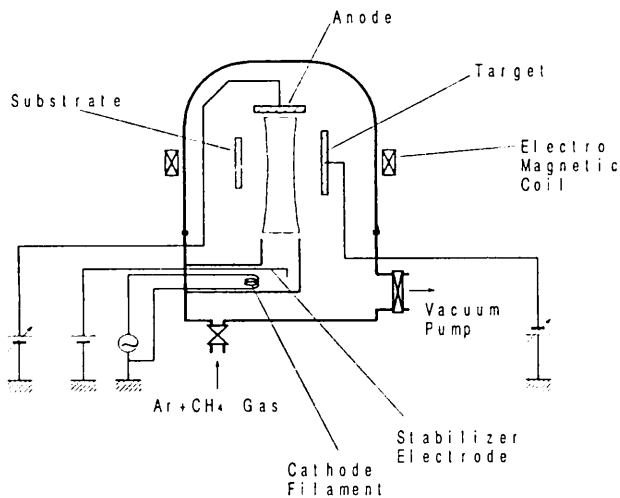


図1 直流4極スパッタ装置の概略図

Schematic diagram of DC tetrode sputtering system

表1 成膜条件

Preparation conditions of samples

到達真空度	4×10^{-4} Torr (5.3×10^{-2} Pa)
放電ガス	Ar+CH ₄
全ガス圧	1.5×10^{-3} Torr (2.0×10^{-1} Pa)
CH ₄ ガス分圧	2.0×10^{-4} ~ 1.0×10^{-3} Torr (2.7×10^{-2} ~ 1.3×10^{-1} Pa)
ターゲット材料	Au (99.9%)
ターゲット電圧	300, 500, 750, 1000V
ターゲット電流	~50mA
基板材料	#7059ガラス
基板加熱	なし (~100°C)
成膜時間	20min.~60min.
膜厚	150nm~500nm

せた。成膜時間は20min.~60min.で膜厚は150nm~500nmであった。

作製したAu-C薄膜の基本的な特性評価として、成膜速度、比抵抗の測定、X線回折法(XRD)による結晶構造評価、オージェ電子分光法(AES)による組成分析等を行った。

3. 実験結果及び考察

(1) 成膜速度

成膜速度は触針式膜厚計で測定した膜厚を成膜時間で割って求めた。スパッタによるAu膜の生成に加えて、CH₄ガス導入に伴い、基板およびターゲット上での生成物としてCH₄の重合によるCH系薄膜または、CH₄の分解によるC膜が生成すると考えられる。図2にAu-C薄膜の成膜速度のCH₄ガス分圧依存性を示す。本実験で変化させたCH₄ガス分圧の範囲において、V_t=750V, 1000Vと比較的高いターゲット電圧では、P:CH₄が増加するにつれて成膜速度が直線的に減少している。これは、スパッタガスのトータルガス圧を一定にしてCH₄ガス分圧を増加させているので、主としてスパッタに寄与すると考えられるArガス分圧が減少しているためである。

次にV_t=300V, 500Vと低いターゲット電圧では、上の場合と同様の理由でP:CH₄が増加するにつれて全体的には減少傾向にあるが、P:CH₄= 8.0×10^{-4} Torr以上になると逆に増加傾向になる。これは、P:CH₄= 1.0×10^{-3} Torr付近では、主にCH₄ガスの重合が起こりCH系の膜が堆積して成膜速度が増加してくるためと考えられる。また、図中でP:CH₄= 2.0×10^{-4} TorrにおいてArガスのみで成膜した場合よりも成膜速度が大きくなっているのは、

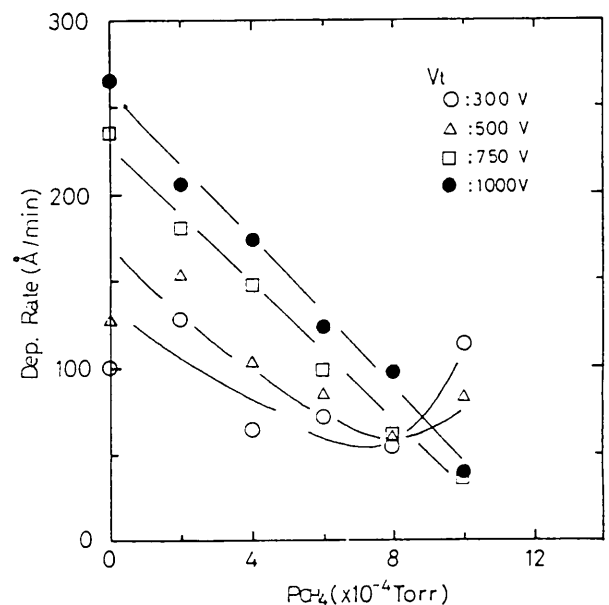


図2 Au-C薄膜の成膜速度のCH₄ガス分圧依存性
Dependence of deposition rate on CH₄ gas pressure of CH₄ gas. (total gas pressure was 1.5×10^{-3} Torr)

CH₄の分解によるC膜付着が起こり、かつ、プラズマ電位の影響による再スパッタが緩和されるためであると考えられる。

(2) 比抵抗

図3にAu-C薄膜の比抵抗のCH₄ガス分圧依存性を示す。得られた結果は、V_t=750V、1000Vの比較的ターゲット電圧の高い場合のもの、V_t=300V、500Vの比較的低い場合のものとの大きく異なる傾向をもつものに分かれる。低いCH₄ガス分圧ではいずれの試料も低い比抵抗を示すが、V_tの高いグループの方は、V_tの低いグループに比べ、比抵抗がやや高くなっている。また、CH₄ガス分圧が高くなるにつれて比抵抗も増加する傾向にあるが、V_tが低い方はP : CH₄=6.0×10⁻⁴Torr以上のCH₄ガス分圧になると急激に上昇する。

このような特性が現れる理由としては、V_tが高くAuのスパッタ量が多いときは、P : CH₄の増加にともないCの分散量の増加が、比抵抗の直線的な増加を引き起こすだけであるのに対して、V_tが低い場合はAuのスパッタ量が少なく、かつ基板上的CH₄の分解よりも重合によるCH系の絶縁膜の形成が起こっているためだと考えられる。

(3) X線回折による結晶構造

図4にAu-C薄膜のX線回折パターンのCH₄ガス分圧による変化を示す。比抵抗の場合と同様に、V_tが比較的大きい750V、1000Vの時とV_tの小さい300V、500Vの時とで異なった傾向がみられたので、図4(a)は低いターゲット

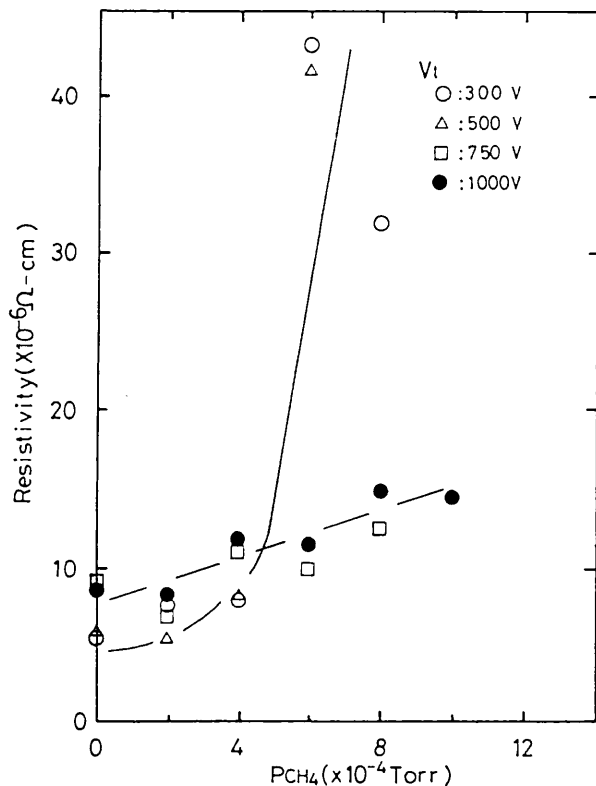


図3 Au-C薄膜の比抵抗のCH₄ガス分圧依存性
Dependence of resistivity on the partial pressure of CH₄ gas. (total gas pressure was 1.5×10⁻³Torr)

ト電圧の代表としてV_t=300V、(b)は高いターゲット電圧の代表としてV_t=1000Vの試料のX線回折パターンを示す。CH₄ガス分圧を増加させるに従いV_t=300VではAu(111)面の優先配向から多結晶、非結晶質へと変化し、V_t=1000VではAu(111)面の一軸配向から多結晶へと結晶構造が変化する。

どちらの場合においてもCH₄分圧を増加させるにともないAu(111)面の回折ライン強度が減少し、半値幅が広がることから結晶粒径が小さくなっていっていることが分かる。また、全ての回折ラインがAuの各面方位からの回折ラインと一致し、Auの回折ラインのみが観測されていることからCH₄ガス分圧を増加させた場合もCはAu薄膜中に化合物としてではなく混合物として取り込まれていることがわかる。

図4(a)、(b)について、同じ値のCH₄ガス分圧で作製した膜の結晶構造がV_tの大小によってどのように変化するかを比較してみる。P : CH₄=0~2.0×10⁻⁴Torrではいずれの場合もAu(111)面の優先配向性が強く現れているが、P : CH₄=4.0~8.0×10⁻⁴Torrでは、V_tが低い場合は多結晶であったものがV_tが高くなるとAu(111)面優先配向に結晶構造が変化し、さらにP : CH₄=1.0×10⁻³TorrではV_tを大きくしていくと非結晶質から多結晶へと結晶構造が変化する。これらのことから、V_tを増加させるとAu原子の到達量が多くなるため結晶粒径が大きくなっているものと考えられる。

(4) オージェ電子分光法による組成分析

図5(a)、(b)にAu-C薄膜のAu元素とC元素の組成比のCH₄ガス分圧依存性を示す。V_t=300Vの試料では、P : CH₄=2.0×10⁻⁴Torrの場合においてもCが検出され、1.0×10⁻³TorrではほぼCのみが検出される膜となる。V_t=500Vの場合でも同様の傾向がみられるが、P : CH₄=4.0×10⁻⁴TorrまではCは検出されなかった。また、V_t=750V、1000Vでは、P : CH₄=0~6.0×10⁻⁴TorrまではCは検出されず、6.0×10⁻⁴~1.0×10⁻³Torrにかけて急激にAuが減少し、膜中のC成分が増加することがわかる。しかし、V_t=300V、500V、P : CH₄=1.0×10⁻³Torrの場合とV_t=750V、1000V、P : CH₄=1.0×10⁻³Torrの場合とでは、上述した比抵抗の傾向の相違などから、前者の場合にはCは主にCH系の絶縁性膜として存在し、後者の場合にはCとAuが混在していると考えられる。

以上(1)~(4)で述べた、作製条件と膜特性の関係をまとめると表2のようになる。V_tが比較的低い時にはCH₄の重合によるCH系膜の生成とCH₄の分解によるC膜生成とが大きく膜特性に寄与し、V_tが比較的高い時にはCH₄の分解によるC粒子のAu膜中への分散が主体となると考えられる。

最後に、Au-C薄膜の作製条件によって大幅に異なる膜

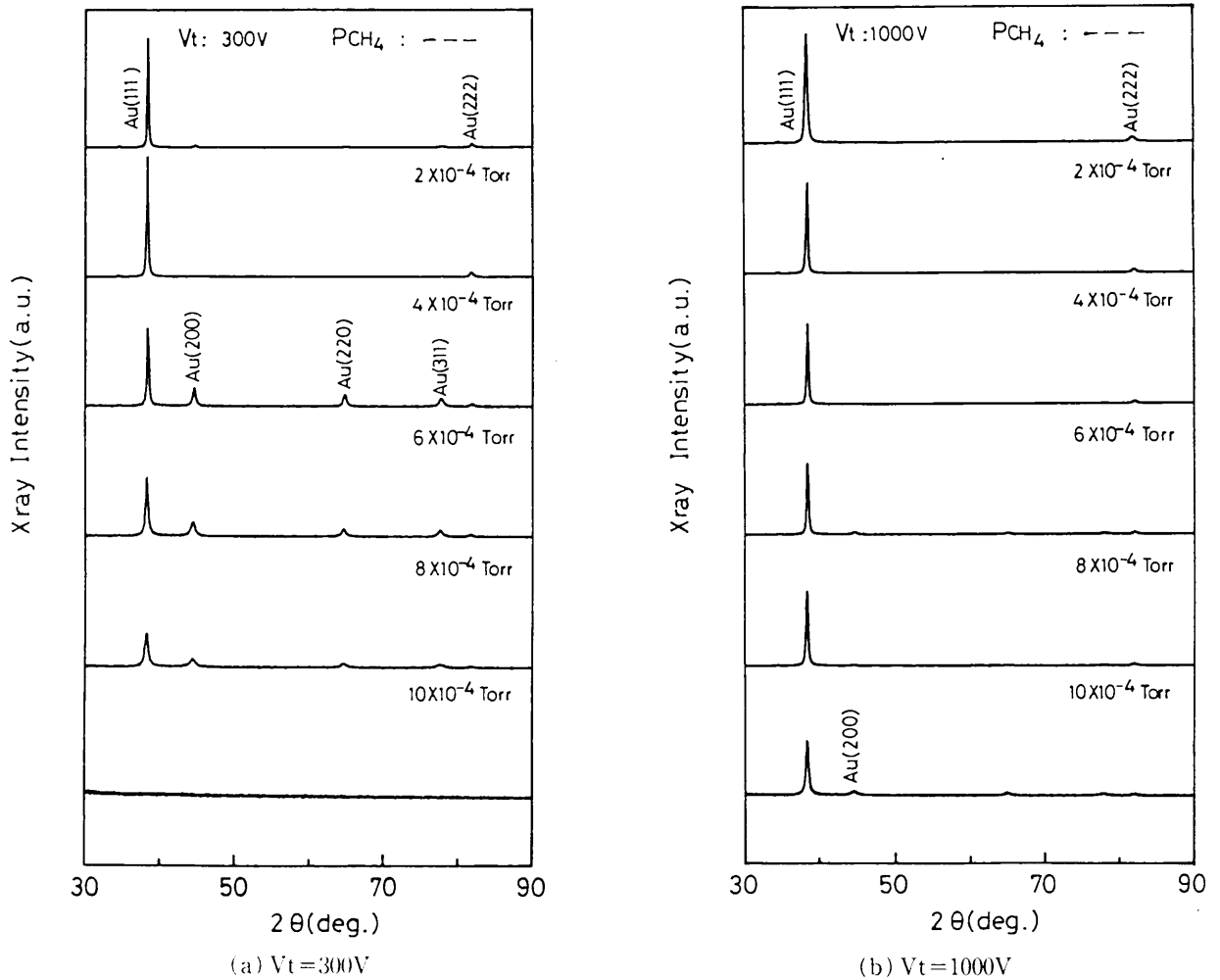


図4 Au-C薄膜のX線回折パターンのCH₄ガス分圧による変化

X-ray diffraction pattern of Au-C thin films.
(total gas pressure was 1.5×10^{-3} Torr)

質を利用した用途として期待できるものを以下に示す。

(1) 高いVtで作製した場合にはAu薄膜の表面に凹凸を生じたり、ポーラスになったりするので、腐食性ガスまたは溶液の化学的センサーの電極等に用いると、反応表面積の増加による感度上昇が期待できる。

(2) 低いVtで作製した比較的低抵抗のものはガスセンサーの電極およびセンサー材料として、また、高抵抗で光透過性のものはAu微粒子の粒径をコントロールすることにより、選択的光吸収が生じる可能性があり光学フィルター等への応用が考えられる。

4. まとめ

スパッタガスとしてArとCH₄を用いたプラズマスパッタ法により、種々のターゲット電圧およびCH₄ガス分圧でAu-C薄膜を作製し、その電気的特性、結晶構造、および組成について作製条件との関連性を検討した結果、以下のことが判明した。

(1) ターゲット電圧が低い(300V, 500V)場合は、スパッタされるAuの供給量が少なくなるため、CH₄ガス分圧を、 $P : CH_4 = 6.0 \times 10^{-4}$ Torr以上に増加させると比抵抗は急激に上昇する。また、結晶構造は多結晶・非晶質へと移行し、組成もCリッチになる。これらのことから、CH₄ガス分圧の増加にともない、Au薄膜からCH系の高分子膜中にAu粒子が分散した高抵抗の膜に変化すると考えられる。

(2) ターゲット電圧が比較高い(750V, 1kV)場合は、CH₄ガス分圧の増加させると、比抵抗はわずかに増加せず、結晶構造もAu(111)面一軸配向から多結晶へと変化するが比品質には至らない。しかし、組成はCリッチになることから、この場合はCH系の膜ではなく、AuとCとが混在する複合薄膜であると考えられる。

(3) 上述のように、ターゲット電圧とCH₄ガス分圧とを変化させることにより、大幅な膜質の制御ができる。

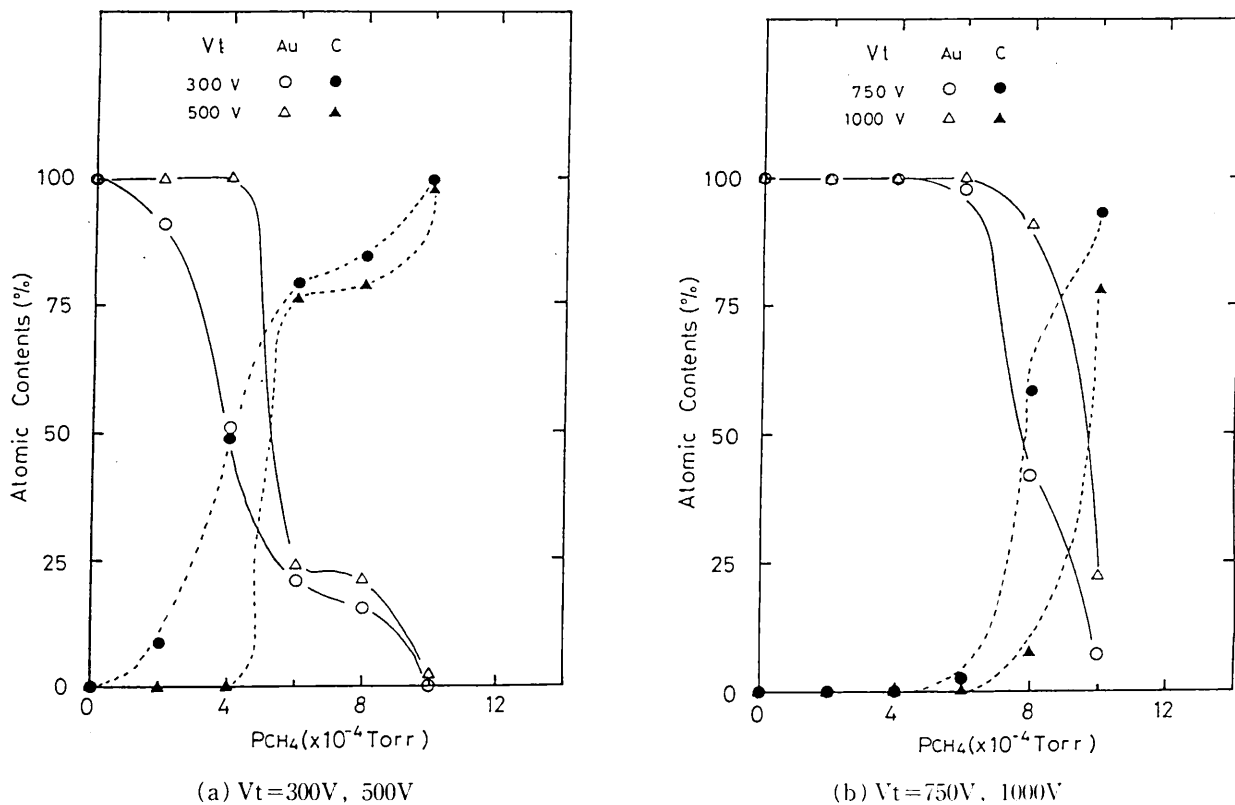


図5 Au-C薄膜におけるAuとCの組成比のCH₄ガス分圧依存性
 Dependence of Au and C atomic contents on the partial pressure of CH₄ gas.
 The contents were determined by AES analysis.
 (total gas pressure was 1.5×10⁻³Torr)

表2 ターゲット電圧とCH₄ガス分圧による膜質の変化
 Change of film properties by various V_t and P:CH₄

		V _t	
		低	高
P CH ₄	低	C分散系 Au薄膜 ↓ 多結晶・ 非晶質化 ↓ 比抵抗増加大	C分散系 Au薄膜 ↓ Au粒径大 ↓ Au粒径小 非抵抗増加小
	高	非晶質 CH系薄膜	Au-C 薄膜

参 考 文 献

- 1) 岡本昭夫, 小川倉一, 滝口勝美, 吉竹正明, 野坂俊紀; 真空, 30, p318 (1987)
- 2) 野坂俊紀, 小川倉一, 滝口勝美, 吉竹正明, 岡本昭夫, 藤井 勝; 真空, 32, p319 (1989)