

論文 Ti 接着層による Pt 膜/TiO₂ 間の密着性向上および Pt 膜の抵抗特性への影響*

Effect of Titanium Interlayers on Adhesion Enhancement of Platinum Films on Titanium Oxide Films and on Temperature Coefficient of Resistivity of Platinum Films

近藤 市治 近藤 憲司 竹中 修
 Ichiharu KONDO Kenji KONDO Osamu TAKENAKA
 白井 誠 太田 実 金原 繁
 Makoto SHIRAI Minoru OHTA Akira KINBARA

In order to improve the adhesion between Ti oxide film and Pt film, a Ti layer has often been inserted as a thin interleaving glue layer. However, through heat treatment in an oxygen atmosphere, Ti diffusion and oxidation occur through the Pt films, and they influence the temperature coefficient of resistivity (TCR) of the Pt films. SEM, TEM and SIMS observation were used for the analysis of the behavior of the Ti atoms. It was found that most of the Ti atoms in the glue layer became oxidized and diffused onto the Pt surface, but the decrease in the TCR was at most a few percent. By changing the thickness of the glue layer, we found that 5 nm is the most appropriate thickness of the Ti glue layer which enhances the adhesion, and suppresses the deterioration of the TCR.

Key Words : Adhesion, Thin Films, Titanium, Platinum, Glue Effect

1. 緒 言

白金 (Pt) 薄膜は耐食性に優れかつ抵抗の温度係数 (TCR) が高いため温度センサーなどに用いられるが酸化物との付着性が弱いという欠点が指摘されている¹⁾。これに対し、著者らはその対策として Pt 薄膜と酸化物の間に Ti 接着層を挿入することが効果的であることを既に報告した²⁾。しかしながら素子作製の過程で行われる熱処理によりその Ti が拡散したり Pt と合金層を形成するという現象が報告されており^{3),4)}、これによって Pt の重要特性である高い TCR への影響が懸念される。そこで本研究では、熱処理を加えた際に Ti の原子がどのような挙動を示すかを、高分解能走査電子顕微鏡 (HRSEM)、透過電子顕微鏡 (TEM)、二次イオン質量分析計 (SIMS) などの分析機器によって調べ、それが Pt 薄膜の TCR にどのような影響を示すかを解析した。そして付着性と TCR に対しての最適な Ti 接着層の厚さを求めた。Pt 薄膜の付着性評価としては、サーモソニックボールボンディング法 (Thermosonic Ball Bonding ; TBB 法) を適用し⁵⁾、本手法が薄膜の付着性評価に対して効果的で

あることも明確にした。

2. 試料作製方法

Si (110) 基板に熱酸化膜を約 500 nm の厚さ形成し、その上に原材料直接の真空蒸着法で TiO₂、Ti、Pt を順次成膜した。蒸着時の残留ガス圧力は 2.0×10^{-4} Pa、基板温度は 573 K である。TiO₂、Ti、Pt の膜厚は各々 50、0~50、800 nm であり堆積速度は各 0.5、0.1、20 nm/s である。すべての試料は実際の素子の製造工程に近づけるため成膜後、酸素雰囲気中、1373 K で 30 分間熱処理を行っている。

3. 評価方法

3・1 付着性評価方法

付着性の評価は図 1 に示したような TBB 法を用いた。TBB 法とは薄膜上に先端が小球になっている細線 (ここでは Au 線) を用いてワイヤボンディングを行い、ワイヤを超音波 (60 kHz) で振動して薄膜の剝離の有無から膜の付着性を相対的に評価する手法である。この手法は、ワイヤボンディングという実際の素子の接合を直接利用しており、かつ、数 $10 \mu\text{m}\phi$ の微小な領域の付着性の評価にも適用することが可能である。基板側の剝離面を光学顕微鏡で観察すると図 2 に

*表面技術第 46 巻第 8 号 (1995) 別刷より転載

示したようになる。剥離はボールの形状になることが多く、剥離部位は図3のオージェ分析結果から明らかのようにPt膜とTiO₂間である。ただし超音波出力が高い場合図2の中央部のように下地基板に傷が生じることもある。TBB法を効果的に適用するためワイヤに加える超音波出力、ワイヤに加える荷重、テスト中のサンプル温度の選択を以下のように検討した。

最も付着性が弱いサンプルはTi接着層がないサンプルなのでそれを基準にしていろいろのボンディング条件による剥離の度合いを評価する。振動の加え方の微妙な違いや付着力のばらつきなどにより同じ条件で処理されたすべてのサンプルの剥離がある一定の試験

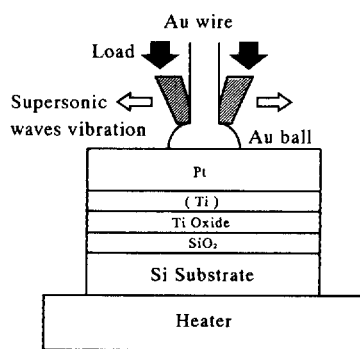


図1 Thermosonic ball bonding method.

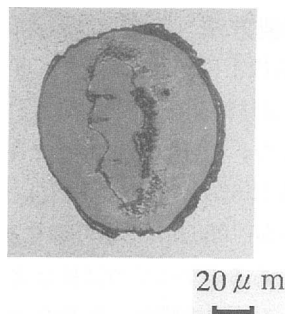


図2 Peeled off surface by TBB test.

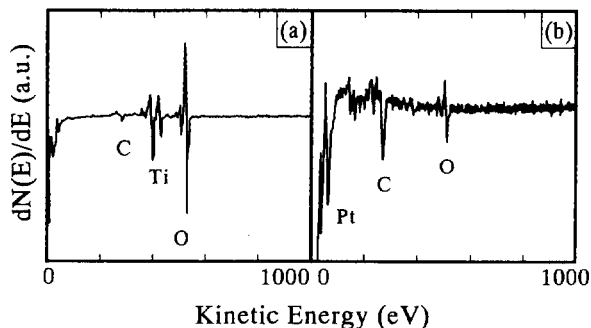


図3 Auger spectra of peeled off surfaces by TBB test ; (a) substrate side, (b) Pt film side. Carbon seems to be adsorbed on the peeled off surface during air exposure before AES analysis.

条件で100%生じるとはいえないので剥離の生じた比率(剥離したサンプル数/試験数)で付着を評価することにする。超音波出力を変数に取り、サンプル温度とワイヤ荷重をパラメーターとして剥離の比率を測定した。その結果を図4、5に示した。超音波出力が高いと、その接合部の振幅が大きいために界面に与えられるせん断力が大きくなり薄膜の剥離を容易にすると考えられる。そして図4の結果からサンプル温度が373 Kと473 Kの場合は373 Kの方が、また図5の結果からはワイヤ荷重の小さい方が剥離が生じやすくなることが分かった。これらの剥離への影響も振幅の大きさから説明できる。温度が高い場合、あるいはワイヤ荷重が大きい場合ワイヤ先のAuボールはつぶれやすくなりPt膜との接触面積が増える。そのため単位面積当たりの超音波エネルギーが減り、剥離が生じにくくなると考えられる。

以上の結果から、付着特性の評価には最も100%剥離に近い状態を実現できる荷重60 gf・サンプル温度

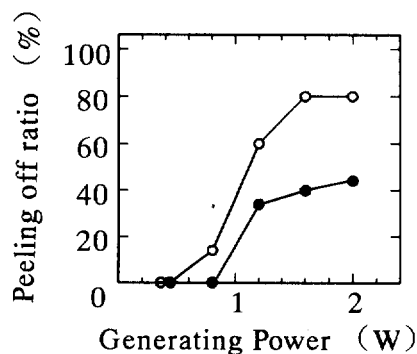


図4 Peeling off ratio vs generating power of supersonic waves. sample temperature ; (○) 373 K, (●) 473 K. wire load ; 1.0N.

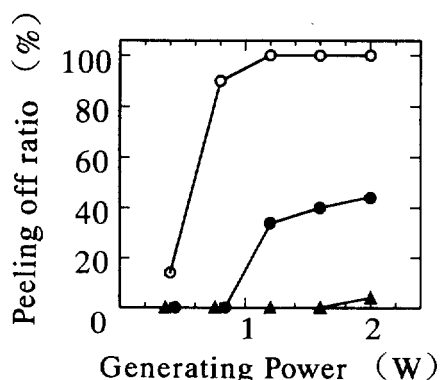


図5 Peeling off ratio vs generating power of supersonic waves. wire load ; (○) 0.6N, (●) 1.0N, (▲) 1.4N. sample temperature ; 473 K.

473 K・超音波出力 1.2 W を選択することが最も適しているものと判断した。この条件は最も付着性が低い試料で 100%剥離の発生する条件であるため、接着層のわずかな効果でも敏感に評価することができる。

3・2 膜特性および構造・組成評価方法

Pt 膜の抵抗率 R の測定は四端子法を用い、温度係数 (TCR) α の計算式としては一般的な

$$R = R_0(1 + \alpha T)$$

を用いた⁶⁾。温度は 273 K から 373 K の領域で評価した。この領域では抵抗率の温度変化は上式に従った。

Pt/Ti/TiO₂ 界面部の構造と組成の観察は高分解能 SEM、透過電子顕微鏡 (TEM)、二次イオン質量分析計 (SIMS) を用いて行った。特に高分解能 SEM による断面観察用試料作製においては、集束イオンビーム法 (FIB) を用いたエッチングにより、界面部のだれを抑え Ti の挙動を明確に捕らえられるようにした。

4. 実験結果

4・1 付着性評価結果

TBB 法による付着性評価結果を Ti 薄膜の厚さの関数として図 6 に示した。評価条件は既に述べたように超音波出力 1.2 W・ワイヤ荷重 0.6 N・サンプル温度 473 K であるが、比較用に超音波出力・サンプル温度は同じでワイヤ荷重のみを 1.0 N とした条件による結果も示してある。この結果から接着層として 2.5 nm 程度の薄い Ti 薄膜を挿入しても付着性に対して効果的であり、膜厚が厚くなるほど付着性が高くなることが観察された。Ti 薄膜の接着層としての効果をせん断試験で調べた結果は既に報告したが²⁾、TBB 法によりさらにそれを明確にすることができた。

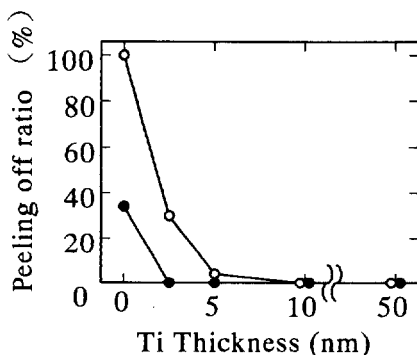


図 6 Peeling off ratio vs generating power of supersonic waves.
 wire load ; (○) 0.6N, (●) 1.0N.
 sample temperature ; 473 K, generating power ; 1.2W.

また、この結果より TBB 法の条件設定が適当であったことも確認することができる。つまり、荷重 1.0 N のものを選択した場合には、Ti 接着層厚が 2.5 nm 以上では剥離が生じないので膜厚の効果論ずることはできない。最も付着性が弱いサンプルにおいて、剥離が 100%生じる条件を選択しているのここでは、膜厚の効果を確認することができたと考えられる。

4・2 抵抗の温度係数測定結果

付着性に対する Ti 接着層の存在および厚さの効果は明らかになったが、Pt 膜中への Ti 原子の拡散による抵抗の温度係数への影響が考えられる。そこで Pt 膜抵抗率の温度依存性の測定を行った。その結果を図 7 に示した。Pt バルク材の TCR は $3960 \times 10^{-6}/K$ であるのに対し、接着層が無い場合の Pt 薄膜の TCR は、 $3800 \times 10^{-6}/K$ であった⁷⁾。TCR の減少はバルク材と比べ薄膜中に多くの結晶欠陥が存在するためと推測される⁶⁾。Ti 接着層が存在すると TCR はさらに低下することが観察された。Ti の膜厚が大きいほど TCR は減少した。

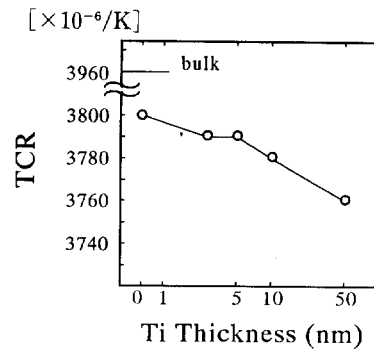


図 7 TCR of Pt films vs Ti thickness.

4・3 Ti 原子の挙動評価

Pt 膜の付着性および TCR 特性に影響をおよぼす Ti 接着層の挙動を各種分析機器を用いて評価した。図 8 には SEM による断面構造観察結果を示した。試料は集束イオンビーム法により仕上げを行ったため Pt の粒界は明確には観察できないが、機械研磨による白金膜のダレは除去されていると考えられる。ここで Pt 膜の表面や界面および膜中に矢印で示した灰色の部分が Ti 酸化物であることは既に報告した²⁾。さらに着目される点は、Ti 接着層の影響により下地の Ti 酸化物層が大きく変化する点である。(a)のように Ti 接着層が挿入されていない場合、Ti 酸化物層は 1373 K・30

min の熱処理後においてもほとんど変化は生じない。但し、わずかではあるが Ti 酸化物が Pt 最表面に拡散することは既に報告されている^{2),9)-10)}。これに対し 5 nm の Ti を挿入することにより下地 Ti 酸化物層に凹凸が生じ初め、Pt 表面への拡散量が増加する。さらに Ti 層が 50 nm と厚い場合には、最表面への析出量が増加するのみでなく、Pt 膜下部の Ti 酸化物層が膜状から島状になっていることが観察される。そして図 9 に示した断面 TEM 観察結果から、この島は Pt の粒界と Ti 酸化物との接点付近に集中することが分かる。

5. 考 察

以上の結果から、接着層 Ti の挙動を考察する。Ti は Ti 酸化物層上にはほぼ層状に成長している²⁾。そして 1373 K・30 min の酸素雰囲気での熱処理により Ti は薄膜内部を拡散し、Pt 膜の粒界より侵入する酸素により粒界付近で酸化されると考えられる。これは図 8(a) のように成膜後の Ti 酸化物層のみの状態では層状か

ら島状への移行が行われないうちおよび図 9 に示されるように Pt 膜の特に粒界近くの界面には Ti 酸化物層しか検出されないことから理解できる²⁾。さらに Ti は粒界より Pt 最表面へ移動し、その途中で酸化物となって表面に現れる。なお図 8(c)、図 9 の矢印で示してある位置には移動中の Ti 酸化物と思われる析出物が観察されている。このことからさらに長時間熱処理を加えればさらに移動が継続するものと考えられる。しかしながら、図 9 の右側の粒界部分においては Ti 酸化物の析出は全く観察されず Ti 酸化物の粒も Pt 膜上部に析出し粒界に蓋をしているような形態を取っている。つまり酸素の供給が Ti 酸化物の移動に大きく寄与し、酸素の侵入口が閉ざされるとこれ以上の熱処理を加えても Ti 酸化物の移動がほとんど生じないものと推察される。

次に接着層 Ti の挙動とその付着性に対する影響を考察する。接着層 Ti を挿入することにより下地の表面自由エネルギーが高くなり付着性が向上することは容易に理解できる。しかしながら表面自由エネルギー

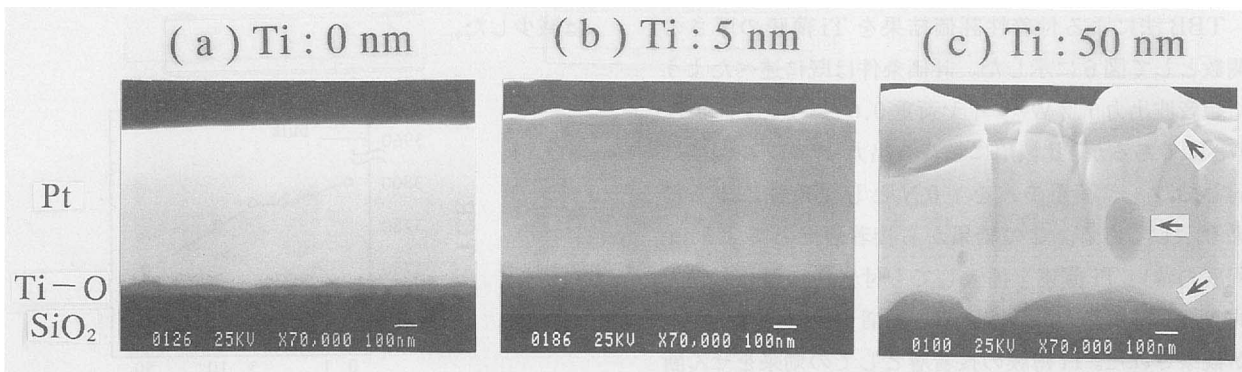


図 8 Cross section morphologies by HRSEM.

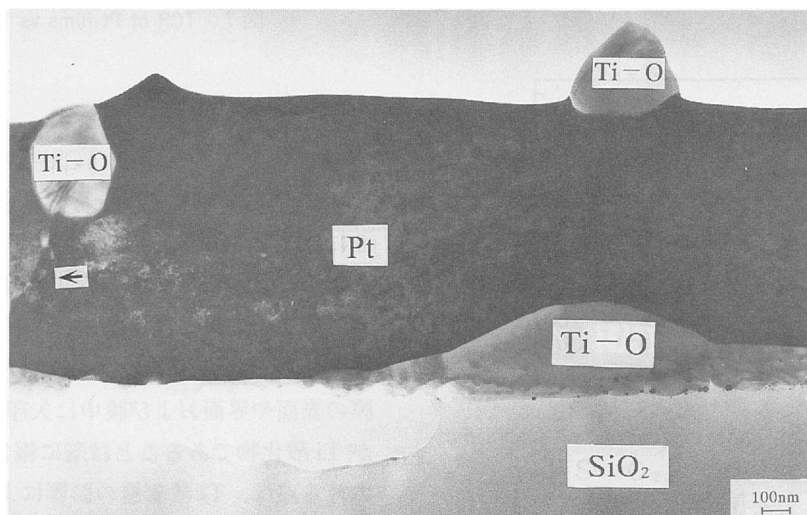


図 9 Cross section micrographs by TEM.

を高くするだけならばTiの厚さが5 nmでも50 nmでも付着に大きな差が生じることは考えにくい。そこで下地Ti酸化物の移動による効果を考慮する必要があると思われる。接着層が厚くなればなるほど、Pt/Ti界面部のTi酸化物の凹凸が大きくなり、最後には島状になる。そのため、Pt膜と下地との間の接触面積が増加し、この効果でより厚いTi接着層が付着の向上に効果的であった可能性が考えられる。

Ti接着層の酸化・移動によるPt膜のTCRに対する影響を考察する。TiのTCRと抵抗率はバルク値でそれぞれ $5460 \times 10^{-6}/K$ 、 $5.5 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$ である。またPtのTCRと抵抗率はバルク値でそれぞれ $3960 \times 10^{-6}/K$ 、 $1.1 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$ である⁷⁾。酸素雰囲気での熱処理によりTiは酸化され、抵抗率は非常に高くなっていることが予想される。TiOやTiO₂の抵抗率はバルク値で $100 \Omega \cdot m$ 以上であり¹¹⁾、TiやPtと比べれば実質的には絶縁物とみなせる。もちろん酸化は完全ではなく²⁾バルク値ほど高いとはいえないが、大半のTi酸化物はPt膜の上部か下部に集中しTCR変動への寄与はあまり大きくないと考えられる。但し、Tiの厚さが50 nmと厚い場合は図9のようにTi酸化物が粒界部に残存し欠陥と同じような影響を及ぼしているためTCRの低下にかなり寄与しているかもしれない。また、Tiの厚さが5 nmと薄い場合、膜中に残存しているTi酸化物の形跡は図8からはほとんど観察されないにもかかわらず、わずかではあるがTCRの低下が観察されている。そこでSIMSにより深さ方向の分析を行った。その結果を図10に示した。この結果からTi接着層が5 nmしかないときでもPt膜中に微量のTi酸化物が存在していることがわかる。この微量のTi酸化物がTCRの低下へ影響している可能性がある。

6. 結 言

Pt薄膜/Ti酸化物間の付着性向上のために挿入したTi層の、Pt膜の付着およびTCR特性に与える影響を調べた。付着性評価にはTBB法を用い、Ti接着層の膜厚が厚いほど付着性に対して効果的であることを明確にすることができた。接着層Tiの膜厚を5 nmとすればTCRの低下を $10 \times 10^{-6}/K$ に抑えることができ、さらに付着性の高い構造が得られることがわかった。Ti接着層の厚さを50 nmとすると付着性はさらに高くなり、しかもTCRの低下を $40 \times 10^{-6}/K$ に抑えることができることがわかった。これは接着層Ti

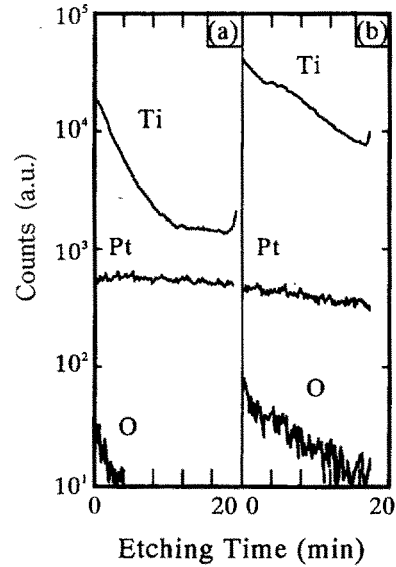


図10 SIMS depth profiles.
Ti thickness ; (a) 0 nm, (b) 5 nm.

が酸素雰囲気での熱処理により酸化物となること、および、それがPt最表面や下地Ti酸化層との界面に拡散しPt膜中にはTi酸化物は微量しか存在しないためと考えられる。

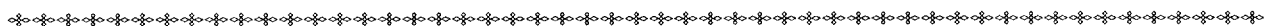
＜参 考 文 献＞

- 1) R. C. Budhani, S. Prakash, H. J. Doerr and R. F. Bunshah : *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**(6) (1986), p. 3023
- 2) 近藤市治, 近藤憲司, 竹中修, 白井誠, 太田実, 金原燦 : *表面技術*, **45** (1994), p. 1292
- 3) T. C. Tisone and J. Drobek : *J. Vac. Sci. Technol.*, **9** (1972), p. 271
- 4) W. J. DeBonte, J. M. Poate, C. M. Melliar-Smith and R. A. Levesque : *J. Appl. Phys.*, **46** (1975), p. 4284
- 5) I. Kondo, T. Yoneyama, O. Takenaka and A. Kinbara : *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10**(6), 3456 (1992)
- 6) 金原燦 ; *スパタリング現象* (東京大学出版, 1984), p. 206
- 7) 日本学術振興会 : *薄膜ハンドブック* (オーム社, 1983), p. 453
- 8) K. Sreenivas, I. Reaney, T. Maeder, N. Setter, C. Jagadish and R. G. Elliman : *J. Appl. Phys.*, **75** (1994), p. 232
- 9) A. Hiraki, E. Lugujo and J. W. Mayer : *J.*

Appl. Phys., **43** (1972), p. 3643

10) L. S. Weinman, T. W. Orent and T. S. Liu:
Thin Solid Films, **72** (1980), p. 143

11) サムソノフ：酸化物便覧(日ソ通信社, 1969), p.
265



〈 筆 者 〉



近藤 市治(こんどう いちはる)

生産技術開発2部
薄膜メタライジング技術開発に従事。
工学博士



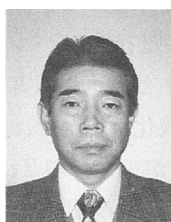
白井 誠(しらい まこと)

セラミック開発部
セラミック製品の開発・設計に従事。



近藤 憲司(こんどう けんじ)

生産技術開発2部
半導体のウエハ薄膜に関する要素
技術開発に従事。



太田 実(おおた みのる)

セラミック技術部
セラミック製品の開発・設計に従事。



竹中 修(たけなか おさむ)

生産技術開発2部
化学処理、表面技術、電子・半導
体加工の生産技術開発に従事。



金原 粲(きんばら あきら)

金沢工業大学機械・物質系教授、
東京大学名誉教授、工学博士
薄膜の物性、プロセス制御などの
研究に従事。