

斜方蒸着したニッケル・クロム系 薄膜の抵抗値に関する研究

島山 豊正・四谷 平治

Study of Resistivity of Evaporated Nickel-Chromium Thin Film

Deposited by Oblique Incidence

Toyomasa HATAKEYAMA Heiji YOTSUYA

This paper reports the resistivity of evaporated Chromium, Nickel-Chromium (80%Ni-20%Cr) and Nickel films deposited on glass by the oblique incidence.

The specific resistivity of the Chromium film showed very large values owing to oxidation. And the resistivity of all substrates at large incident angles were also very large values, because their film thickness was smaller than the theory values. The anisotropy of the resistivity was similar to the nomic metals. Anomaly of the resistivity was observed at the near incident angle 0° in high rates of deposition.

1 まえがき

斜方蒸着法により作成された薄膜には、その物理的性質に異方性や異常性があらわれることが、いろいろな物質について報告されている。たとえば、パーマロイ磁性薄膜では磁化容易軸が異方性を示す^①。シリコン、ゲルマニウム、CdTeなどの半導体においては蒸着方向に沿って非常に大きな光起電圧効果がみとめられる^{②, ③}。また、偏光に対する吸収係数が偏光方向と膜の蒸着方向との関係により異なることがゲルマニウムなどで研究されている^④。

金属薄膜においても一般にその抵抗値が異方性を示す。そのほかに、銀では蒸着角が $30^\circ \sim 35^\circ$ において抵抗値が小さくなり^⑤、マンガンでは蒸着角が $0^\circ \sim 20^\circ$ で大きくなる^⑥という異常性が報告されている。

我々は、現在最も薄膜抵抗として実用化されているニッケル・クロム系薄膜について斜方蒸着の実験を行なった。得られた抵抗値より膜抵抗値、異方性を求め考察を行なった。

2. 実 験

実験方法は簡略化して図-1に示してある。試料はクロム (99.3%) = クロム (ニッケル80%クロム20%

純度良)、ニッケル (99.90%、ただし、コバルトを1.0%以下含む) をそれぞれバルク状で用いた。蒸着源にはタングステンポートをを用い、基板はスライドガラスを巾1.3cmに切って使った。蒸発源から基板までの最短距離は10cmにした。基板面の垂線と蒸着方向とのなす角を蒸着角(θ)とする。

図-2には代表的な蒸着膜を斜線で示してある。蒸着角を含む面と基板面との交線の方向を平行方向、基

図-1 簡略化した実験装置図

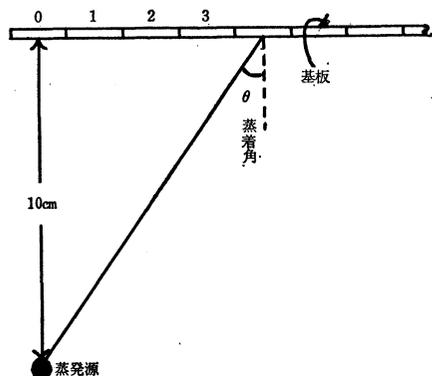


図-2 蒸着によって得られた代表的な薄膜

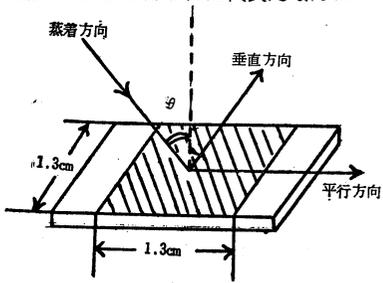


表-1 各試料に対する蒸着条件
上は真空度(単位 Torr) 下は蒸着速度
(単位 A/S) を示す。

| 膜厚 | 物質 | クロム | ニクロム | ニッケル |
|-------|----|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 600Å | | 1.8×10^{-5} 13 | 1.5×10^{-5} 14 | |
| 1200Å | | 1.6×10^{-5} 13 | 2.0×10^{-5} 12 | |
| 1800Å | | 1.6×10^{-5} 9 | 9×10^{-6} 10 | 1.2×10^{-5} 14 |

板面上でそれに直角な方向を垂直方向とする。

各試料に対する蒸着条件は表-1に示した。ここで膜厚および蒸着速度は蒸着角が0°での値であり、水晶式発振器膜厚計により測定した。実験結果は蒸着角度-膜抵抗の関係で図-3, 図-4, 図-5に示した。ただし、横軸は $7.7 \tan \theta$ をパラメータに取ってある。このようなパラメータをえらぶことによって横軸の値は図-1に示したガラス基板の番号と一致する。

図-3 クロムの膜抵抗

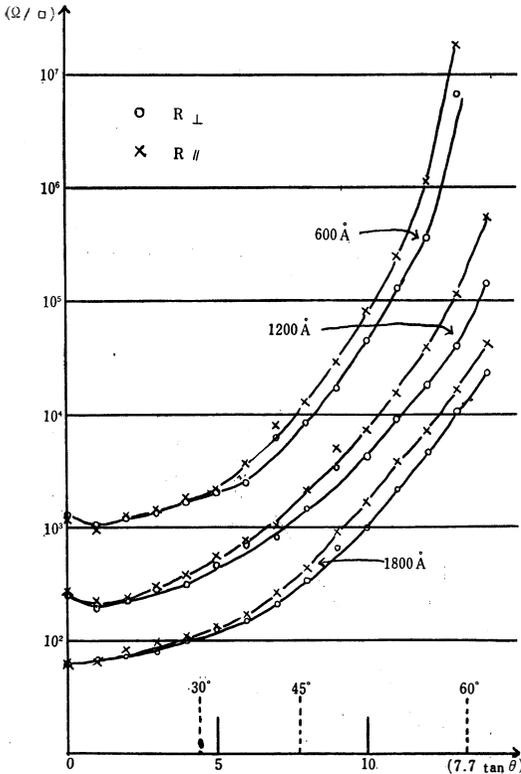


図-4 ニクロムの膜抵抗

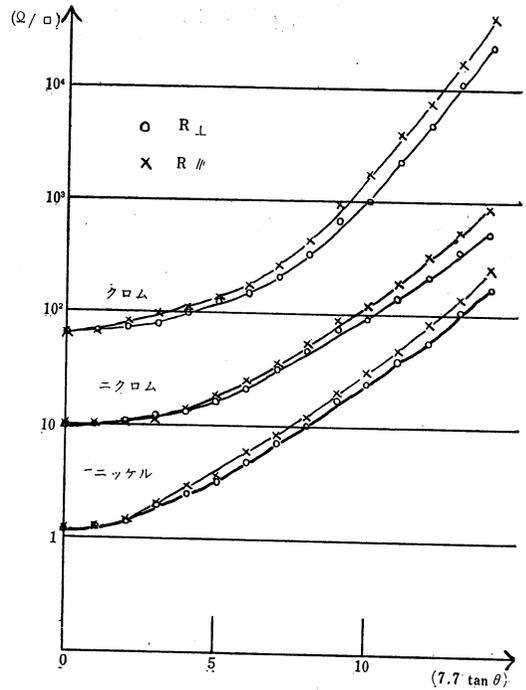
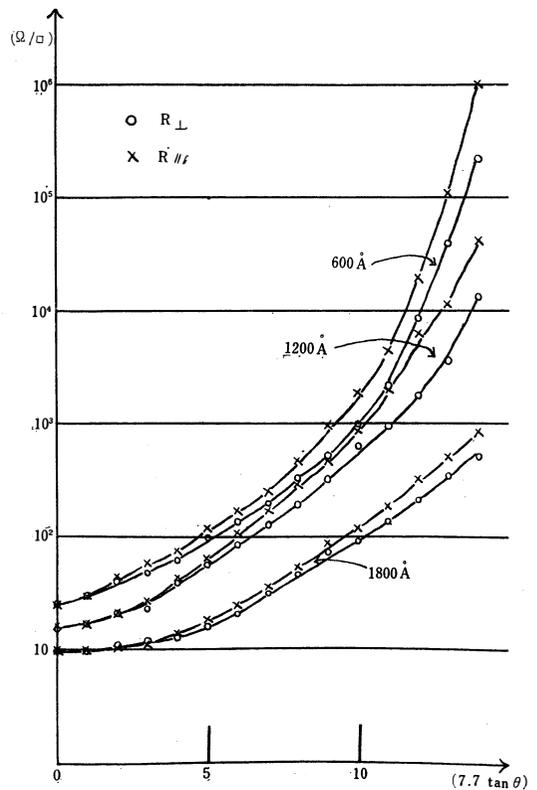


図-5 膜厚1800Åの膜抵抗



3. 考 察

得られた実験結果より我々は次の4点について考察を行なう。i) 作成した薄膜とバルクとの比抵抗の比較。ii) 蒸着角 0° における膜抵抗値と蒸着角大なるところの膜抵抗値との比較。iii) 抵抗値の平行方向と垂直方向の比較, すなわち異方性の問題。iv) 蒸着角 0° 付近における抵抗値の異常性について。

i) 薄膜の比抵抗

図-5より蒸着角 0° でおおのこの膜の比抵抗を求めるとクロムは約 $11 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$, ニクロムは約 $17 \times 10^{-5} \Omega \cdot cm$, また, ニッケルは $20 \times 10^{-6} \Omega \cdot cm$ となる。これをバルクにおける比抵抗と比較すると, ニクロムは1.5倍, ニッケルは約2.8倍になった。これらに対してクロムは60倍以上にもなった。これらの膜の比抵抗値の増加は形状効果を加味した電子伝導論^③からは説明できない。なぜなら金属の自由電子の平均自由行程は数百オングストロームであるから膜厚 1800 \AA では形状効果を無視することができる。よって, ニクロム薄膜, ニッケル薄膜の比抵抗値の増加の原因は, 薄膜にしたために結晶粒の大きさが小さくなり, 格子欠陥も増えたことによるものと思われる。ただしクロムではニッケルとクロムの蒸気圧が違うので作成された薄膜はバルクの場合の合金率と異なる。Alderson によると約 $1450^\circ C$ で $80N i - 20Cr$ を蒸発して $65N i - 35Cr$ 程度になり, $1600^\circ C$ で蒸発するとその組成の膜がえられる。したがって, 蒸着速度によっても比抵抗値が変化する。

しかしクロム薄膜の場合は, 上記のことで説明できない非常に大きな抵抗値を示している。これは蒸発温度が高いので作成された膜が多分に酸化されているからだと考えられる。このことは残った試料の表面が酸化されていることから推察される。

図-3と図-4より蒸着角 0° の抵抗値を比較すると, ニクロムの場合は膜厚 1800 \AA , 1200 \AA , 600 \AA になるにしたがって1.6倍, 1.7倍とだいたい膜厚に比例しているが, クロムの方は3.5倍, 5倍と大きくはずれた値を示す。このことも酸化から説明出来る。よってもっと純粋なクロム薄膜を得るには真空度を上げるか試料を粉末状にしてフラッシュ蒸着法に近い作成法を用いる必要がある。

ii) 蒸着角大なるところの抵抗値

蒸着角 θ の膜抵抗値を R_θ であらわすと R_{60}/R_0 の値は一番小さい膜厚 1800 \AA のニクロムの場合で30倍にもなり, その他では数百倍以上にもなる。蒸着角 60°

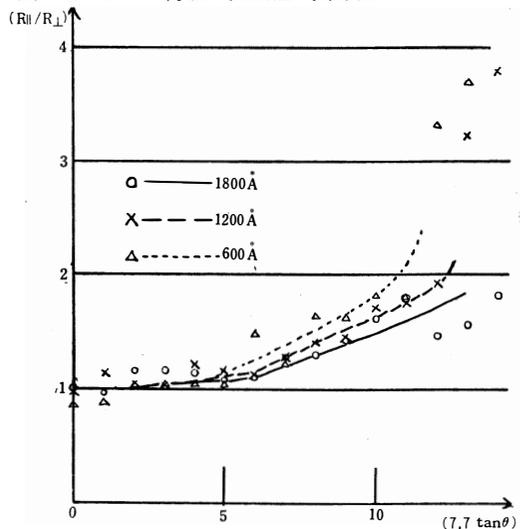
での膜厚の計算値は蒸着角 0° を基準にして約 $1/3.7$ である。したがって, この値は非常に大きい。このことも形状効果を加味した伝導電子論から説明することができない。この場合, 光の透過から肉眼で判定できるくらいその膜厚は計算値にくらべて非常にうすい。よって蒸着角の大きいところでは膜厚が 100 \AA 以下になり膜が島状構造を呈しているものと思われる。これが非常に大きい膜抵抗を示す原因であろう。

iii) 抵抗値の異方性

蒸着方向に対して平行方向の抵抗値を $R_{//}$ 垂直方向の抵抗を R_{\perp} とする。一般に $R_{//}$ は R_{\perp} より大きな抵抗値を示す。このことはSmithの自己陰影効果^⑥から説明することが出来る。 $R_{//}/R_{\perp}$ の値を図-3, 図-4より求め図-6, 図-7に示した。これらの値にはバラツキが多い。これは実験方法に問題があると思われる。したがって, 異方性をもっと正確に求めるには別の実験方法が考えねばならない。

図-5, 図-6より定性的に解ることは, 蒸着角が大きくなると異方性が大きくなり, 膜厚が厚くなると異方性が小さくなるというごく一般的な結論である。ただし蒸着角が 60° 付近になると $R_{//}/R_{\perp}$ の値が2以上の非常に大きな値を示し, かつ, その値のバラツキもはげしい。この原因はやはり膜が島状構造をしているからであろう。また, そこでは基板の欠陥も抵抗値に作用することが考えられる。

図-6 クロム薄膜の抵抗値の異方性



iv) 抵抗値の異常性

図-3においてクロムの膜抵抗の実験値がわずかながら蒸着角 0° で抵抗値が大きくなっている。この異常性は蒸着速度を大きくすると, 顕著になっ

る。図-8はクロムを真空度 1.1×10^{-5} Torr, 蒸着速度 $150 \text{ \AA}/\text{s}$, 膜厚 1800 \AA の条件で作成したものである。横軸3のところで急に膜抵抗値が大きくなっているの

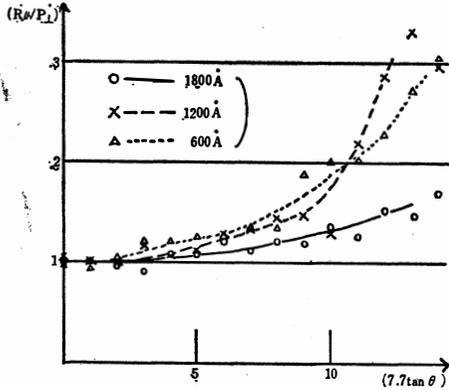


図-7 ニクロム薄膜の抵抗値の異方性

は膜に破損が生じたからである。これは蒸着角度にして約 20° で、これ以下ではすべて破損した膜ができた。ニッケル膜でも同様なことがいえた。この破損膜を金属顕微鏡で観察すると、クロムは魚のウロコ状に、ニッケルはクレタ状になっていた。このちがいは膜の硬軟が原因しているものと思われる。

よって、蒸着速度が大きいとき、試料は完全な原子として飛ぶのでなく、それらがいくつか集まった単量体として蒸発し、これが大きなエネルギーをもって基板に衝突するので膜に破損を生じたり、結晶成長を妨げたりするので、蒸着角 0° 付近で抵抗値を大きくするのであろう。

この理論はマンガンの抵抗値の異常性についても適用されると思われる。銀の抵抗値の異常性はこれらと異質なので蒸着速度に関係したものかどうかは疑わしい。しかし、蒸着角 30° 付近で抵抗値が小さくなったという見方を 30° 以下で抵抗値が大きくなったという見方に変えると、上記の理論が適用されるかもしれない。

一般に蒸着速度が遅いほど作成された膜が粗くなるといわれているが、当実験のように蒸発源、基板間の距離が短い時には、良い膜を得るには、蒸着速度の大きい方にも注意が必要である。

また、クロムを真空度 2×10^{-5} Torr, 蒸着速度 $1.5 \text{ \AA}/\text{s}$, 膜厚 730 \AA で作成したところ蒸着角が $30^\circ \sim 55^\circ$ の範囲で蒸着方向に対して垂直方向に溝状の欠陥を生じた。これも膜の抵抗値に大きな影響を与える。

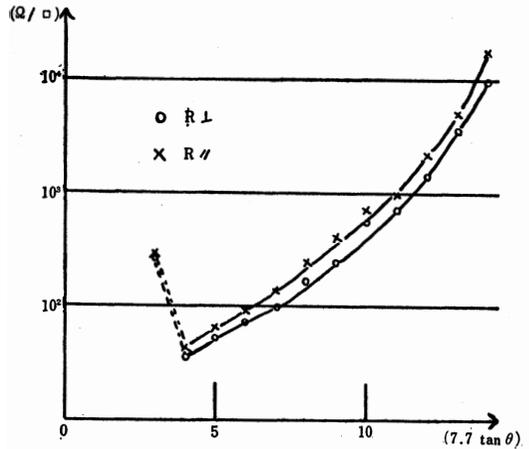


図-8 蒸着角 0° 付近で膜が破損したときのクロム薄膜の膜抵抗。蒸着条件は真空度 1.1×10^{-5} Torr, 蒸着速度 $150 \text{ \AA}/\text{s}$, 膜厚 1800 \AA

4. あとがき

クロム、ニクロム、およびニッケルを斜方蒸着法で作成してその膜の抵抗値について調べた。クロム薄膜は酸化のためバルクの場合にくらべて非常に大きな比抵抗値を示した。蒸着角が大きなところでもまた理論値に比較して非常に大きな膜抵抗値を示した。この原因は、膜厚も理論値にくらべて非常にうすいので膜の島状構造が原因しているものと思われる。

異方性は蒸着角が大きいところで R_{\parallel}/R_{\perp} の値が2以上になったが、そのほかは通常の金属薄膜に観察されるものと同じであった。抵抗値の異常性は通常の蒸着速度で作成した薄膜にはあらわれなかった。しかし蒸着速度を大きくすると蒸着角 0° 付近の抵抗値が大きくなった。一方、蒸着速度を極端に遅くすると蒸着角が $30^\circ \sim 55^\circ$ の範囲で溝状の欠陥がクロム薄膜にあらわれた。

昭和44年度電気四学会北陸支部連合大会

発表日昭和44年10月8日

参考文献

- 1) 中井:応用物理, 31巻, 310 (1962)
- 2) D.O.Smith, M.S.Cohen. and G.P.Weiss; J. Appl. Phys. 31, P1755 (1960)
- 3) B.Goldstein and L Pensak; J. Appl. phys., 30, P155 (1959)
- 4) 中井:応用物理, 32巻, P91 (1963)
- 5) 原木:応用物理, 32巻, P88 (1963)
- 6) 北川:北見工大研報, 2(2), P185 (1968)
- 7) たとえば, 薄膜工学ハンドブック
- 8) H.J.Degenhart and I.H.Pratt; Natl. Symp. Vac. Tech. Tsans., 196310th, P480 (1963)
- 9) D.O.Smith, M.S.Cohen and G.P.Weiss; J. Appl. Phys. 31, P1755 (1960)
- 10) 畠山, 四谷:昭和44年度電気四学会北陸支部連合大会