

●新規 Cr-Si 系スパッタリングターゲットの開発

アドバンストマテリアル研究所 無機電子材グループ 原

原 浩之 召田 雅実

1. はじめに

珪化物(シリサイド)は金属とケイ素より構成され る化合物でセンサー、半導体マスク、太陽電池、配線 材料、熱電材料など様々な用途で使用されている^{1),2)}。

センサー用途の抵抗膜は温度に対して一定の抵抗率 が求められ、Cr-Si系の薄膜材料がその特性を満たす 材料であることが知られている^{3),4),5)}。Cr-Si系薄膜 材料が一定の抵抗率を示すのは、Cr-Si系薄膜材料は 結晶構造により金属特性と半導体特性の両方が形成可 能なためである。金属特性とは温度上昇に伴い抵抗率 が増大する特性であり、半導体特性とは温度上昇に伴 い抵抗率が低下する特性である。この両方の特性を持 つ Cr-Si系薄膜材料は結晶構造の制御により温度によ る抵抗率が変化しない材料となる(図1)。そのため、 Cr-Si系薄膜材料は自動車や家電など温度変化が生じ る部品のセンサーとして使用されている。

Cr-Si系薄膜材料の作製方法は工業的に大面積の 成膜が可能⁶⁾であるスパッタリング法が主流であり、 Cr-Si系材料をスパッタリングターゲットとして使 用するには一般的に高強度化、低酸素化が必要であ る。強度が低いとスパッタリング中にターゲットの割 れ発生や300mmを超える大型ターゲットの作製が困 難となる。ターゲットサイズは基材よりも大きくする 必要があり、例えば200mmのSiウェハには300mm を超えるサイズのターゲット、300mmのSiウェハに は400mmを超えるサイズのターゲットが必要となる。 基材が大きい方が薄膜材料の生産性が向上するため、 300mmを超える大型のターゲットが求められている。 また、酸素量が多いと酸化物由来のパーティクルと 呼ばれる異物粒子が膜中に取り込まれ、デバイス性能 に悪影響をもたらし、歩留まりの低下の要因となるた め、低酸素化が求められている。

本稿では開発に成功した高強度かつ低酸素の Cr-Si 系スパッタリングターゲットのバルク特性、膜特性を 中心に紹介する。開発品の組成は文献の値を参考にし たものを紹介するが、他組成についても展開可能であ る。

なお、本技術の開発目的は、産業と技術革新の基盤 をつくることであり、本技術は高品質なセンサー用ス パッタリングターゲットを社会に提供して社会貢献す ることを目指す。

2. 新規開発材料の特徴

- [1] バルク特性
- (1) ターゲット作製条件

スパッタリングターゲットの一般的な製造方法であ る溶解法と微粉砕法で作製した Cr-Si 系スパッタリン グターゲットと開発品を比較した。溶解法とは原料イ ンゴットを溶解、粗粉砕、成形焼成により焼結体を作 製する方法で、微粉砕法とは原料粉末を微粉砕し、成 形焼成して焼結体を作製する方法である。

(2) 曲げ強度と酸素量

表1にこれらの手法で作製したスパッタリングター ゲットのバルク特性および開発品のバルク特性を示 す。



図1 金属特性と半導体特性の温度に対する抵抗率の変化の概念図

表1 開発品および一般的な製造方法(溶解法、微粉砕法) で作製した焼結体の酸素量と強度

	開発品	溶解法	微粉砕法
酸素量 [ppm]	200	640	6400
強度 [MPa]	321	50	160

溶融法で作製したスパッタリングターゲットは強度 が低いため大型化が困難であり、また、微粉砕法で作 製したスパッタリングターゲットは酸素量が多い。一 方、開発品のスパッタリングターゲットは曲げ強度、 酸素量共に一般的な製法を凌駕し、開発品の高品質性 が検証された。

(3) バルクサイズ

高強度化に成功した本開発品は 30mm ∮ ~ 465mm ∮ のサイズまで自由に作製可能である。図2に開発し た Cr-Si 系材料の 465mm ∮ の焼結体の写真を示す。

(4) バルク内の組成均一性

開発品の厚み方向の組成の均一性を評価するため に、図3にSEM-EDSによって1mm間隔でのバルク 中の組成ムラを評価した結果を示す。開発品は組成の ムラがなく、スパッタリングの初期から終期まで安定 した膜物性を得ることができる。

[2] 膜特性

(1) 薄膜作製条件

開発した Cr-Si 系スパッタリングターゲットの成 膜評価は DC マグネトロンスパッタ法で行い、基板は ガラス基板、基板温度は室温、膜厚は 20,100nm、ス パッタガスには Ar を使用した。成膜後の膜サンプル



図2 465mm Φの Cr-Si 系材料



図3 開発品の厚み方向に対する Cr,Si の組成比の変化

は真空中でアニール処理した後、ホール効果測定機に より抵抗率の温度変化特性(TCR)を評価した。この ときのアニール処理温度は200~800℃、加熱時間は 60分とし、ホール効果測定は30~150℃の範囲で測 定した。

(2) 抵抗率の温度変化の膜厚依存性

図4に各アニール温度で作製した20nmの膜の抵 抗率の温度変化、図5に各アニール温度で作製した 100nmの膜の抵抗率の温度変化、図6に各アニール温 度で作製した20nm、100nmの膜のTCRの変化を示し、 表2に各アニール温度で作製した20nm、100nmの膜 の抵抗率、TCRを示す。As-depoは成膜直後の膜で あり、アニール温度を上げるごとに抵抗率の温度変化 が負(半導体特性)から、正(金属特性)へと一様に 変化することが観察された。膜厚により最適アニール 温度に変化はあるが、膜の作製条件の最適化により 低TCR特性の膜を作製可能であることが示唆された。 アニール温度を300℃以上とすると抵抗率の増大が観 察される。これは膜中の結晶構造が変化しているため と推測される。



図4 開発品 (20nm) の温度に対する抵抗率の変化



図5 開発品 (100nm) の温度に対する抵抗率の変化



図 6 開発品 (20nm,100nm)の各アニール温度に対する TCR の変化

(3) ターゲット不純物量が TCR 特性にもたらす影響 開発した Cr-Si 系スパッタリングターゲットは高純 度であるため、金属不純物量が少ない。金属不純物は 膜中の半導体特性、金属特性に影響を与えるため少な い方が望ましい。

図7に開発品および不純物量が多いターゲットで作 製した100nmの各アニール温度に対するTCRの変化、 表3に各アニール温度で作製した100nmの膜の抵抗 率、TCRを示す。不純物量が少ない開発品はTCRが 負から正の値にアニール温度を上げるごとに徐々に変 化していくのに対し、不純物量が多い既製品ではTCR の温度変化挙動が不安定になった。よって、開発品を 使用することにより再現度の高い低TCRの膜が作製 可能となる。



図7 開発品と既製品 (100nm)の各アニール温度に 対する TCR の変化

アニール温度	20nm		100nm	
[°C]	抵抗率 [Ω・cm]	TCR [ppm/°C]	抵抗率 [Ω・cm]	TCR [ppm/°C]
as-depo	$6.3 imes 10^{-4}$	-419	5.5×10^{-4}	-452
200	$6.3 imes 10^{-4}$	-370	5.7×10^{-4}	-414
300	1.2×10^{-3}	157	2.2×10^{-3}	-32
400	$1.4 imes 10^{-3}$	437	$1.6 imes 10^{-3}$	268
800	3.1×10^{-3}	1375	4.3×10^{-3}	1475

表2 開発品 (20nm,100nm) の各アニール温度に対する抵抗率と TCR

表3 開発品と既製品 (100nm)の各アニール温度に対する抵抗率と TCR

アニール温度	開発品(不純物量小)		既存品(不純物量大)	
[°C]	抵抗率 [Ω・cm]	TCR [ppm/°C]	抵抗率 [Ω・cm]	TCR [ppm/°C]
as-depo	$5.5 imes 10^{-4}$	-452	$6.1 imes 10^{-4}$	-376
200	5.7×10^{-4}	-414	5.4×10^{-4}	-337
300	2.2×10^{-3}	-32	5.9×10^{-3}	-273
400	$1.6 imes 10^{-3}$	268	1.9×10^{-3}	-1175
800	4.3×10^{-3}	1475	2.2×10^{-3}	1052

3. まとめ

高強度、低酸素かつ組成ムラのない高品質な Cr-Si 系スパッタリングターゲットの開発に成功した。本材 料は純度も高いことから、半導体向けの薄膜として使 用も可能であり、今後の応用が期待される。

参考文献

- 前田佳均、シリサイド系半導体の科学と技術 (2014)
- 2) Victor E. Borisenko, *Semiconducting Silicides* (2000)
- 3) S. F. Gong, *Thin Solid Films*, 208, 91-95 (1992)
- 4) F. Nava, J. Appl. Phys, 57 (1985)
- 5) Huan-Yi-Chang, *Materials and Applications*, 7, 895–907 (2016)
- 6) 片山佳人, J. Vac. Soc. Jpn, Vol.52No.1 (2008)