

●高抵抗低 TCRCr-Si 系薄膜の開発

アドバンストマテリアル研究所 無機電子材グループ
高機能材料事業部 電子材料部 薄膜 BU

原 浩之
召田 雅実
相田 彩花

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する抵抗率の変化（TCR；抵抗温度係数）が小さい膜が求められ、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 系薄膜材料が温度に対して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增大する特性であり、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）。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、我々は Cr-Si 系ターゲットの新規開発に着手し、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や微粉砕法では到達できない高純度かつ高強度の Cr-Si 系ターゲットの開発に成功したことを報告した⁷⁾。開発した Cr-Si 系ターゲットは様々な Cr/Si 組成比、サイズが作製可能である。

センサーなどの基板向け薄膜抵抗器は今後小型化が期待されるが、小型化の課題として抵抗率の制御がある。現行のセンサーで使用される薄膜は成膜後にエッチング工程によるパターニングを行い、抵抗を調整している。小型化に伴いパターニング面積が小さくなる

と、パターニングによる抵抗の調整が困難となるため、パターニングを行う前の薄膜の抵抗率制御がより重要な特性となる。

そこで、Cr-Si 系ターゲットを利用して上記課題を解決するために、抵抗率と TCR を制御する手法として、Cr/Si 組成比、成膜ガス（N₂ 量）の最適化が必要になることを見出したため、本稿で成膜条件と膜物性について報告する。

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] 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った。ターゲットの組成比は Cr/Si = 45/55at% ~ 15/85at%、基板はガラス基板及びアルミナ基板、基板温度は室温、膜厚は 20nm, 100nm、スパッタガスには Ar 及び N₂ を使用した。成膜後の膜サンプル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並びに TCR を評価した。このときのアニール処理温度は 200 ~ 800°C、加熱時間は 60 分とし、抵抗率並びに TCR の測定は 30 ~ 150°C の範囲にて大気下で実施した。

[2] Cr/Si 組成比による抵抗率、TCR の変化

図 2 に Cr/Si 組成比を Cr/Si = 45/55at% ~ 15

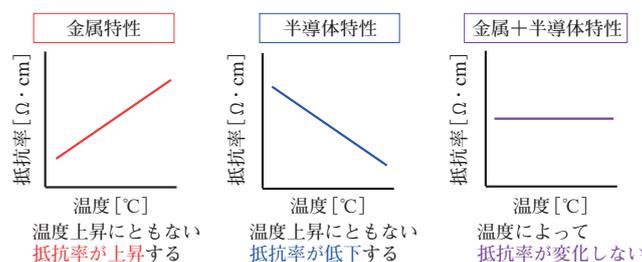


図 1 金属特性と半導体特性の温度に対する抵抗率の変化の概念図

/85at%の範囲で変えた場合の抵抗率とTCRの変化の傾向を示す。抵抗率はCr/Si組成比により200～100,000 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ の範囲で制御可能であり、Si比増加により抵抗率が増加傾向であることを見出した。TCRに関しては各組成比にて最適温度でアニール処理することにより低TCR薄膜が得られた。なお、低TCR薄膜を得るためにはアニール温度の最適化が必要になるが、アニール温度の最適値もSi比を増大させることにより高温側にシフトした。

[3] 成膜ガス種類による抵抗率、TCRの変化

図3にCr/Si = 28/72at%ターゲットを使用し、成膜ガスのN₂分圧比を変えた場合のTCRの変化を示す。TCRを小さくするためにはN₂分圧比を最適化する必要がある、N₂分圧比の最適値はCr/Si組成比により変化し、Cr/Si = 28/72at%ターゲットの場合、N₂分圧比10%程度が最適値となる。Cr/Si = 28/72at%の

ターゲットをN₂分圧比10%で成膜し、最適温度でアニールした膜のTEM-EELS（電子エネルギー損失分光法）の結果を図4に示す。膜中のNはCrと異なる位置で存在が確認される。一方、Siは膜中に均一に存在する。よって、導入したN₂はSiと反応し、Si-N化合物が形成していることが推察される。さらに、膜中のSi比増大により最適N₂量も増大傾向であることから、低TCR特性を得るためには、Si-N化合物を除いた最適Cr/Si比が存在し、Nの添加により膜内のCr/Si比を調整することが必要であると推察される。本稿では、N元素のCrSi膜への効果を紹介したが、C元素やO元素なども同様の効果が期待され、それぞれ最適値に調整することにより低TCR化が期待される。

[4] 基板種類による抵抗率、TCRの変化

表1に成膜で使用したガラス基板及びアルミナ

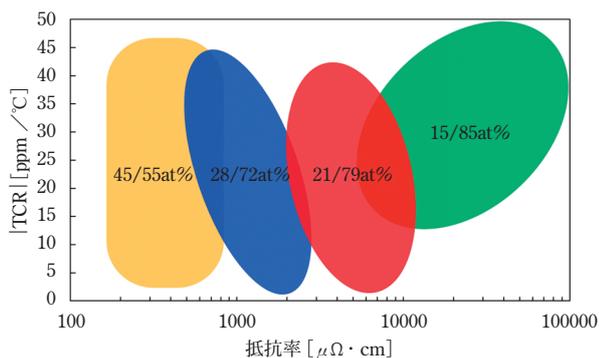


図2 Cr/Si組成比による抵抗率の変化

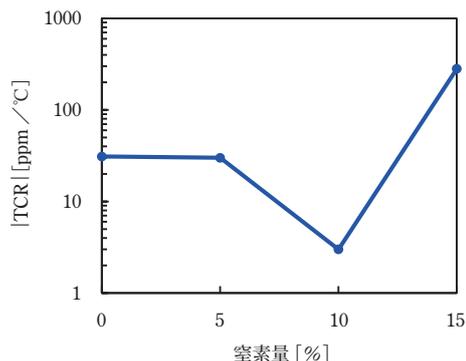


図3 窒素量に対するTCRの変化

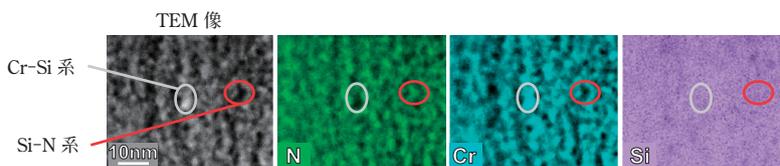


図4 CrSi膜のEELS分析結果

表1 評価基板の表面粗さ

	ガラス基板	アルミナ基板(純度99.5%)	アルミナ基板(純度96%)
観察像 ×150			
Sa[nm]	5	218	420

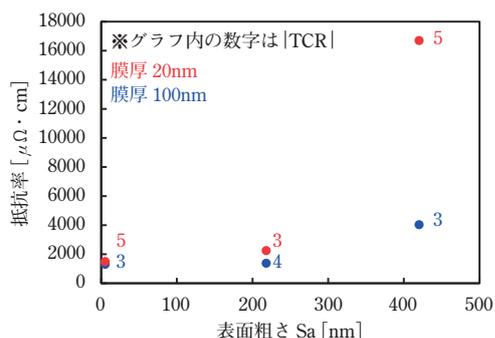


図5 基板の表面粗さに対する抵抗率の変化

基板の表面粗さを示す。表面粗さはそれぞれ5nm, 218nm, 420nmであった。図5に各表面粗さの基板にCr/Si = 28/72at%ターゲットを用いて成膜した場合の抵抗率の変化を示す。使用する基板の表面粗さが大きくなるほど抵抗率が高くなり、また、その効果は膜厚が薄いほど大きくなる傾向が見られた。アルミナ基板などの表面粗さの基板を使用する場合、基板、膜厚により抵抗率が変化するため、所定の抵抗率の膜を得るためには、基板に合わせたCr/Si組成比の選択が必要になる。TCRに関しては基板の表面粗さと相関性はなく、すべての基板において低TCR膜を作製することが可能であった。

[5] 不純物量による抵抗率、TCRの変化

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、膜中の金属不純物量が従来品よりも少ない。金属不純物は膜中でドーパントとして機能するため、近年特に求められているより高抵抗化を目指すためには不純物量が少ない方が望ましい。図6にCr/Si = 21/79at%ターゲットを使用した膜の不純物量に対する抵抗率の変化を示す。同組成の場合も不純物量により抵抗率が変化し、不純物量が少ないほど抵抗率は増大傾向である。よって、今後センサー等の小型化に伴い、抵抗膜のパターニングによる調整が困難にな

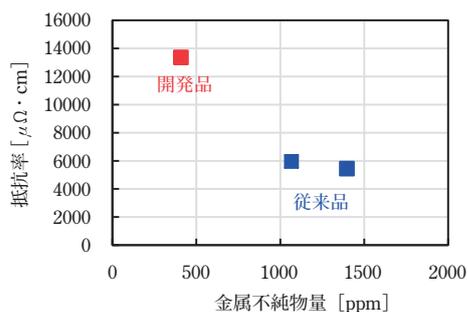


図6 ターゲット不純物量に対する抵抗率の変化

ることが予想されるが、弊社のCr-Si系スパッタリングターゲットを使用することにより、パターニングによる調整を必要とせず、高抵抗な膜が得られることが期待される。

3. まとめ

開発したCr-Si系スパッタリングターゲットの成膜特性を評価した。Cr/Si組成比、成膜ガス(N₂量)の最適化により抵抗率を200~100,000μΩ・cmの範囲で制御可能であり、低TCR膜が得られることを見出した。本材料は純度も高いため膜質が安定し、半導体デバイス向けの薄膜として使用可能であり、今後の応用が期待される。

参考文献

- 1) 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.52 No.1 (2008)
- 7) 原浩之、召田雅実、東ソー研究・技術報告、**64**、99-102 (2020)

