高速・高品質・長時間成膜を可能とする 新しい高耐久性 Si ターゲットの開発

大石 政治* 松本 昌弘** 森 博太郎***
井口 征夫**** 斉藤 茂*****

1. 背 景

SiN_x や SiO₂ 等の Si 基セラミック薄膜のプラズマコーティングは、現在、電子回路絶縁膜、液晶用 Na, K バリアー膜、磁性体保護膜、光反射防止薄膜などのデバイス用薄膜をはじめとして、機械部品用耐摩耗性薄膜、さらにはより大規模な構造材料用保護膜まで、極めて広範な分野に適用されており、今日欠くことの出来ない一つの重要なセラミックコーティングとなっている。これらのコーティングには、マグネトロンスパッタ法が主に用いられている。

その際、使用する Si ターゲットの純度によって、すなわち、ドーピングする元素の種類および量によって、コーティング膜の成膜速度、形成される膜の緻密性・均一性や下地との密着性、さらにはターゲットの耐久性などの特性が顕著に変化し、ネットとしてのターゲットコストが大きく左右される。

例えば、ターゲットとして 6N~10N 程度の高純度 Si を用いて高速成膜する場合には、ターゲットの電気抵抗が高く高電圧のプラズマコーティングとなるためにコーティング中に異常放電が多発する傾向となる。このためコーティング膜中にはピンホール等の欠陥が多く形成され、しばしば膜の不良に至る。これは歩留りの低下、ひいてはコスト高をもたららし、もともとの高純度 Si 素材の使用による高コスト化に拍車をかけることになる。さらに、高純度 Si ターゲットで

は、高速で長時間のプラズマコーティングを行うとターゲットの表面やコーナー部にクラックが発生しやすくなりターゲットの耐久性にも問題が生じる。

上述の異常放電を抑止するために、通常は 50~200 ppm の B あるいは P 等をドーピングした 3N~4N 程度の Si ターゲットを用いて電気抵抗を下げ、しかるべき電圧条件のもとでプラズマコーティングが行われている。しかし、クラック発生までの時間はまだ短く、また成膜速度も十分ではない。

そこで著者らは、こうした従来のターゲットの根本的な欠点を取り除いた新しい Si ターゲットの開発に取り組み、これに成功した。新たに開発した Si ターゲットは、製造コストが極めて安価であるうえに、マグネトロンスパッタ法で SiN_x, SiO₂ 等のセラミック薄膜を成膜する際に、① Si ターゲットの耐久性に優れ、表面やコーナー部にクラックが皆無である(200 h まで)、②高速で長時間の安定したプラズマコーティングが可能である、③形成される SiN_x, SiO₂ 等のコーティング膜は緻密性、均一性に優れている、④コーティング膜と基板との密着性は極めて良好である、等の従来のターゲットにはない特長を備えている。

2. 開発した Si ターゲットの特長

本研究によって、高速・高品質・長時間成膜を可能とする高耐久性 Si ターゲットは図 1 に示すような製造工程によって安定かつ安価に製造できることを見出した。この Si ターゲットの最適素材成分は、フェロ Si(97.5%) + Cr(1.5%) + Al(1.0%)⁽¹⁾ であり、真空溶解後、鋳型に注入し徐冷する。この溶製したインゴットを約 15 mm 厚に切断した後、水冷 Cu 板にボンディング処理を施してマグネトロンスパッタ用

図 1 本開発の Si ターゲットの製造工程。

* タイゴールド株式会社取締役工場長
** 株式会社アルバック千葉超材料研究所第 2 研究部第 1 研究室室長
*** 大阪大学超高压電子顕微鏡センター教授
**** JFE 株式会社スチール研究所顧問
***** 真空冶金株式会社開発営業部長
Development of Si Target of High Rate, High Quality and Long Time Plasma Coating by Preventing Target Cracking; Masaharu Oishi*, Masahiro Matsumoto**, Hirotarō Mori***, Yukio Inokuti****, Shigeru Saito***** (*TIGOLD Corp. **ULVAC, Inc. ***Osaka University, ****JFE Steel Corp. *****VACUUM METALLURGICAL CO., LTD.)
2004年11月1日受理

図2 本開発のフェロSi (97.5%) + Cr (1.5%) + Al (1.0%) ターゲット (a) および高純度 Si ターゲット (b) の凝固組織の比較. (3% HF + 3% HNO₃ 液中でエッチング後の光顕観察).

図3 本開発 Si ターゲットの EPMA による X 線マッピング. 詳細は本文参照.

Si ターゲットとして使用する. 本開発におけるポイントは、① Si ターゲット中に少量の Fe, Cr, Al 等を含有させること、② 鋳型に注入後、徐冷処理を施すこと、の2点に集約される. すなわち、これら2点の工夫により、上記の優れた特性を有する Si ターゲットを、インゴットの割れをおさえて効率良く製造することが可能となったものである.

図2の光学顕微鏡写真は、本開発のフェロSi + Cr + Al 組成の Si ターゲットの凝固組織 (a) を、高純度 Si ターゲットのそれ (b) と比較して示す. 本開発の Si ターゲットにおいては、真空溶解後の冷却過程で形成されるデンドライト構造が高純度ターゲットに比較して 1/5~1/10 程度小さく、またデンドライト間隙には無数の小さな結晶粒がみとめられる (例えば矢印部). こうした小さなデンドライトと微細粒の共存が、プラズマコーティング中のターゲットの割れ防止に極めて効果的であることが分かった.

図3は、本開発ターゲットの Fe, Si, Cr, Al の X 線マッピングを示す. いずれの成分も濃度の最も高いところは赤、以下濃度の低下とともに橙、黄、緑、青と変化させ、濃度の最も低いところは黒で表示されている. Fe, Si は、デンドライ

図4 SiN_x コーティングを行う際にターゲットの表面あるいはコーナー部にマイクロクラックが発生し始めるまでの時間の比較. (この調査は、5 h 毎にマイクロクラックの発生をチェックしたものである).

ト構造部分と微細粒部分の二つに色別され、それらの色別面積率は両組織の存在面積率と良く対応している. これに対して、Cr と Al はデンドライト構造部分、微細粒部分、およびその境界部分の三つに色別され、両元素ともに境界部分が最も濃度が高い. このことから、Fe, Si は偏析を示さないが、Cr, Al は異相境界に強く偏析することが分かる. この Cr, Al の偏析による粒界強化が、プラズマコーティング中のターゲットの割れを有効に防止するものと考えられる.

図4は、種々の Si ターゲットについて、SiN_x コーティングを行う際にターゲットの表面やコーナー部にマイクロクラックが発生し始めるまでの時間を比較して示す. 本開発のフェロSi + Cr + Al ターゲットにおいては、200 h の長時間プラズマコーティング (200 h はターゲットの交換と装置のメンテナンスが同時に可能な時間に相当) を行っても表面に割れは認められず、僅かにターゲットコーナー部に割れが発生する程度である. これに対して、高純度 Si ターゲットでは 40 h、また、B あるいは P をドーピングした Si ターゲットでも 50~60 h の短い作動時間において、ターゲットの表面やコーナーに割れが発生する. このことから、本開発の Si ターゲットは従来のターゲットに比較して 4~5 倍も長い時間にわたって安定に使用できることが分かる.

3. 開発した Si ターゲットによるコーティングの成膜速度と膜質

種々の Si ターゲットについて、同じマグネトロンスパッタ法で SiN_x をコーティングした場合の成膜速度を比較した. 本開発の Si ターゲットでは、295 nm/min の高速成膜が可能である. これに対して、高純度 Si ターゲットでは 165 nm/min, B あるいは P をドーピングした Si ターゲットでも、185~205 nm/min 程度の低い速度しか得られない. このことから、本開発の Si ターゲットでは、従来のものに比較して 1.4~1.8 倍も速い成膜速度が得られることが分かった.

図5 本開発のターゲットを用いてSi基板上に成膜したSiNx膜の断面(基板との界面付近)を示す高分解能電顕写真。

図6 SiNx膜の表面から深さ(膜厚)方向におけるGDS法によるFe, Si, Cr, AlおよびNの分布。

図5の高分解能電子顕微鏡写真は、本開発のターゲットを使用してSi基板上に1 μ m厚まで成膜したSiNx膜について、基板との界面付近を断面観察した結果である。典型的なソルト・ペーパーコントラストを呈するSiNx膜が、原子的な尺度においても基板のSi結晶と良好に結合していることが分かる。図6は、このSiNx膜について、表面から深さ方向に向かってのFe, Si, Cr, AlおよびNの分布をGDS法によって調べた結果を示す。SiNx膜中には、Fe, Cr, Alが均一に分布している。このうちCrとAlは、Nとともに境界面から0.1 μ m深さ程度まで基板中にも進入している。この進入が膜と基板との優れた密着性をもたらすと考えられる。

図7は、ステンレス鋼板上に成膜されたSiNxコーティング(1 μ m厚)について180°曲げ変形試験を行い、膜の密着性を比較調査した結果である。本開発のSiターゲットを用いた場合には、曲げ直径15mmでも剥離は起こらず、実験に使用した各種Siターゲットの中で最も優れた密着性を有す

図7 SUS430 ステンレス鋼板上にマグネトロンスパッタ法で成膜されたSiNxコーティング(1 μ m厚)について180°曲げ変形試験を行い、膜の密着性を比較した結果。

ることが分かる。さらに、このSiNx膜は、塩水噴霧中の240h耐食性試験においても錆の発生は認められず、耐食性にも優れていることが判明している。

4. その他の応用例と将来性

本研究によって、高速・高品質・長時間成膜を可能とする新しい高耐久性Siターゲットが開発された。この高性能ターゲットの応用を考える上でのポイントは、これが安定した工程で安価に製造できる点である。このことは、あらゆる応用においてコスト高を抑止できる大きなメリットがあることを意味している。具体的には次のような応用が考えられる。このターゲットによるセラミックコーティング膜⁽²⁾は、膜質が緻密で均一である上に基板との密着性にも優れていることから、今後、新しい極微電子回路絶縁膜などとして電子デバイス分野に広く適用可能である。また耐食性にも優れていることから、SiO₂/Nb₂O₅積層光学フィルタやAl反射鏡保護膜⁽³⁾等光学材料への応用も大きく広がると考えられる。さらに、このターゲットでは高速・長時間成膜が可能である特長を活かすと、例えば大表面積を有する建材⁽²⁾や鉄鋼構造物へも極めて有効に適用でき、広範な分野で多種多様な応用が期待される。

5. 工業所有権

本開発に係わる特許は、国内9件出願済である。また、本研究の一部は、文部科学省のナノテクノロジー総合支援プロジェクトの支援を受けて実施されました。

文 献

- (1) 特願2004-67520号。
- (2) 特願2004-72319号。
- (3) 特願2004-154474号。