

## 論 文

# 同時スパッタ法で形成した鉄シリサイド 薄膜抵抗の構造と電気的特性

反 町 嘉 夫\*

Structural and electrical properties of iron-silicide thin film  
resistor deposited by cosputtering

SORIMACHI Yoshio\*

### Abstract

The electrical and structural properties of cosputtered Fe-Si films are investigated in the composition range from 48 to 68 at.%Si. The values of sheet resistance and TCR for the 1000Å thick films are  $20\Omega \sim 30K\Omega$  and  $+200 \sim -4000\text{ppm}/^\circ\text{C}$ , respectively, depending on the compositions. Especially, zero TCR film is formed at a composition of 54 at.%Si, and the film structure is considered to consist of particles of  $\text{FeSi}_2$  (negative TCR) in a matrix of FeSi (positive TCR). The values of thermoelectric power of the films are as less as the values of  $\text{TaN}$  films. The resistivity and TCR of the films are independent of film thickness, therefore the sheet resistance of the films with zero TCR can be increased by reducing film thickness. The surfaces of the films were relatively smooth.

## 1. まえがき

近年の電子機器の高性能化, 高信頼性の要求に伴い, そこに使用される薄膜抵抗器の高性能化が要望されている. 特に計測器用IC薄膜抵抗器では,  $1K\Omega/\square$ 程度のシート抵抗 ( $R_s$ ) と  $10\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以下の抵抗温度係数 (TCR) が要求されている. そこで金属シリサイド中最も抵抗率が高いとして知られている鉄シリサイド ( $\beta\text{-FeSi}_2$ ) に注目し,  $\beta\text{-FeSi}_2$ 相を含む鉄シリサイド薄膜の抵抗器への応用を検討してきた<sup>1)~3)</sup>. そしてFe/Siの固相反応法による鉄シリサイド薄膜の形成過程をモデル化し, このモデルよりTCR $\cong 0$ となる膜の構造 (二層構造: 上層にFeSiと $\text{FeSi}_2$ が混在し, 下層は $\text{FeSi}_2$ ) を推定した<sup>3)</sup>. すなわち, TCRが正のFeSiと負の $\beta\text{-FeSi}_2$ がある比率で混在するならば, TCR $\cong 0$ が実現可能である.

図1に固相反応法による鉄シリサイド薄膜の $R_s$ とTCRの熱処理温度依存性を示す. 同図よりTCR $\cong 0$ となる熱処理温度は約 $700^\circ\text{C}$ である. しかし, この温度付近で $R_s$ の著しい増加が見られ, FeSiと $\beta\text{-FeSi}_2$ の混在する比率の制御が困難であろうと推測される. また, この温度ではガラス基板の使用が困難となるなどの問題点もある. このような固相反応法に対し, 同時スパッタ法は任意にFe-Siの組成制御が可能で, FeSiと $\beta\text{-FeSi}_2$ の混在する比率が容易に制御できると考えられる.

これまで, スパッタFe-Si膜は磁気的興味からその構造や電気的, 磁気的特性が調べられているが<sup>4)~6)</sup>, いずれも50at.%未満のSi濃度のFe-Si膜についてであり, これ以上のSi濃度で抵抗器応用を意図した電気的特性はあまり調べられていない. 以上のような背景から, 鉄シリサイド薄膜の抵抗器への応用を目的に, 同時スパッタ法によりこれを作成し, その薄膜構造と電気的特性を調べた. 従来の固相反応法による膜との比較も行った.

原稿受理 2004.1.19

\*電子制御工学科 (Dept. of Electronics Control Engineering)

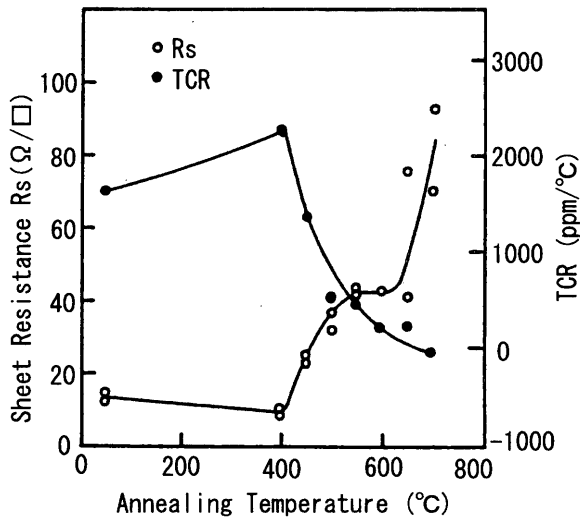


Figure 1 : Formation temperature dependences of sheet resistance and TCR for the Fe/Si films.

## 2. 実験方法

低アルカリガラス基板 (Corning 7059) を化学洗浄後、水冷した同基板上に複合ターゲット (Fan-shaped plates) を用いた同時スパッタ法により48~68at.%SiのFe-Siを膜付けした。スパッタ時のAr圧力は $5 \times 10^{-3}$ Torr, RF Powerは100Wであった。また、膜の堆積レートは組成により異なり、79~62Å/minであった。膜の結晶化温度を調べる実験ではFe-Siを2000Å膜付けした後、 $5 \times 10^{-6}$ Torr以下の真空中で200~700°Cの温度範囲で1時間の熱処理を行った。電気的特性を調べる実験では、Fe-Siを1000Å膜付けした後、真空中で600°C, 1時間の熱処理を行った。作成された膜の表面はいずれも平坦であった。膜の組成をXMAにより同定した。シート抵抗値は4探針法により測定した。抵抗温度特性を-200~200°Cの温度範囲で測定し、TCRを50~150°C間で算出した。熱起電力の測定は、試料の低温側を液体窒素温度に保ち、高温側の温度を変化させて行った。

## 3. 実験結果と考察

### 3. 1 Fe-Si薄膜の構造と電気的特性

スパッタ膜をX線回折により調べたところ、実験範囲内のSi濃度に対し相図<sup>7)</sup>から予想されるFeSi相と $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>相の回折ピークが何れも見られなかったことから、スパッタ膜はアモルファスであると推定される。アモルファスFeSiとFeSi<sub>2</sub>膜の結晶化温度がそれぞれ230, 410°Cである<sup>8), 9)</sup>ことから、Si濃度により結晶化温度が異なることが予想される。そこで、試料の熱処理温度を決定するために、真空中で200~700°Cの温

度範囲で1時間の熱処理を行った。

表1にX線回折により同定した各熱処理温度での形成相を示す。表中の記号(-)は回折ピークが何も見られなかったことを意味する。同表よりFeSiとFeSi<sub>2</sub>膜の結晶化温度は、それぞれ約250°Cと約400°Cであると推定され、報告されている結晶化温度とほぼ一致する。また、Si濃度の増加に伴いFeSi相の結晶化温度が高くなっている。

Table 1 : Formation phase annealed at various temperatures

	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C	500°C	600°C
52at.%Si	-	FeSi	FeSi	FeSi	FeSi	FeSi	FeSi
60at.%Si	-	-	-	FeSi	FeSi	FeSi	FeSi $\beta$ -FeSi <sub>2</sub>
68at.%Si	-	-	-	-	$\beta$ -FeSi <sub>2</sub>	$\beta$ -FeSi <sub>2</sub>	$\beta$ -FeSi <sub>2</sub>

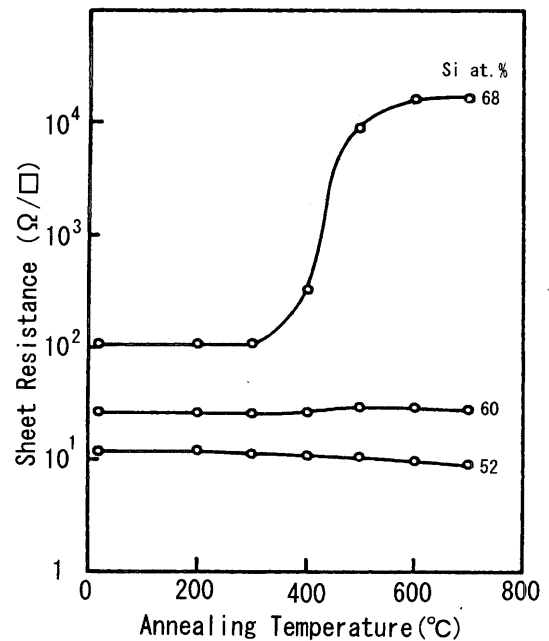


Figure 2 : Annealing temperature dependences of sheet resistance for cosputtered Fe/Si films.

図2はRsの熱処理温度依存性である。60at.%Si以下の試料のRsは、熱処理温度に対しほとんど変化していないが、68at.%Siの試料のRsは400°C付近から著しく増加している。これは、抵抗率の大きな $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>の形成によるものであることが表1から分かる。

図2でいずれの組成でも600°C以上でRsがほぼ一定であること、700°Cではガラス基板の使用が困難であること、固相反応法では1時間の熱処理時間であったこと等より、以下の実験では、600°C, 1時間の熱処

理条件で作成した試料を用いた。

図3にRsの組成依存性を示す。アモルファスの試料のRsは、Si濃度に対しほぼ指数関数的に増加している。熱処理を行った試料では、60at.%Si付近よりRsの著しい増加が見られる。この増加は抵抗率の大きな $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>の形成によるものであることが、表1のX線回折結果から分かる。

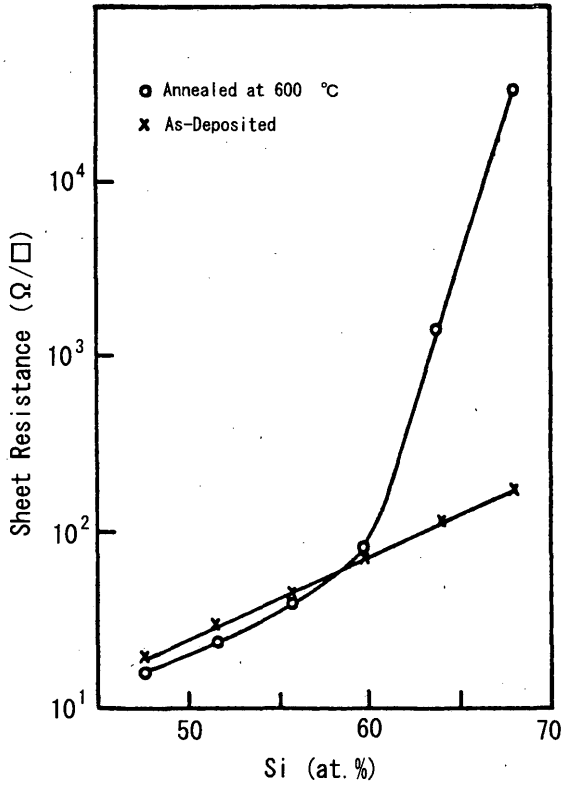


Figure 3 : Composition dependences of sheet resistance for the cosputtered Fe/Si films.

図4はTCRの組成依存性である。アモルファス試料のTCRは負であり、56at.%Si付近からの増加が見られる。熱処理を行った試料のTCRは正から負へ連続的に変化しており、56at.%Si付近でTCR=0となっている。

図5は熱処理を行った試料の抵抗温度特性である。図中の破線は、バルクのFeSi<sup>(0)</sup>と $\beta$ -FeSi<sub>2</sub><sup>(1)</sup>の抵抗率をシート抵抗値に換算した値である。特性曲線の形に注目すれば、特性曲線はSi濃度の増加に伴いFeSi的から $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>的へと変化していると言える。

X線回折では60at.%Si未滿で $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>の存在が確認されなかったものの、相図<sup>(7)</sup>によればFeSiが単相で存在する範囲は49~50.5at.%Siと非常に狭いことから、50.5at.%Si以上で $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>が存在すると考えられる。

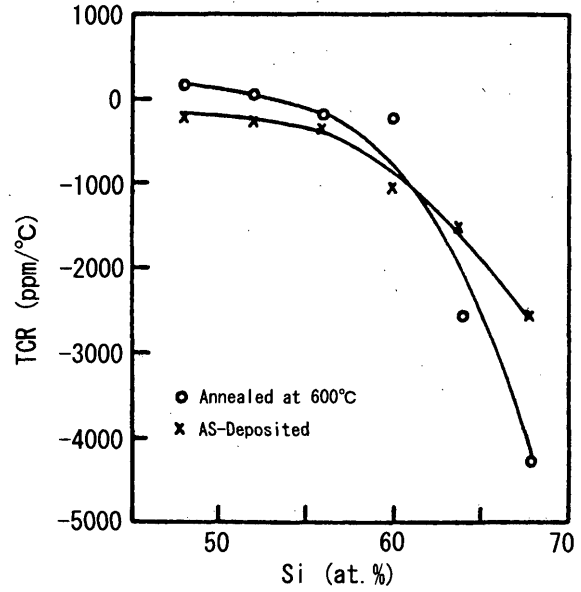


Figure 4 : Composition dependences of TCR for the cosputtered Fe/Si films.

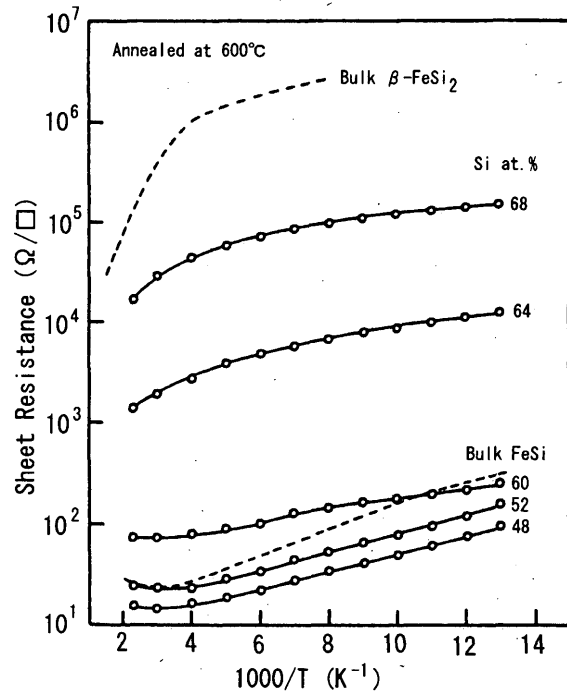


Figure 5 : Resistance temperature characteristics for the cosputtered Fe/Si films.

以上のことより、熱処理を行った試料の膜構造は、Si濃度の増加に伴いFeSiマトリックス中に $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>が点在する構造 (type-1) から、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>マトリックス中にFeSiが点在する構造 (type-2) へと推移すると考えられる。これを図6に示す。

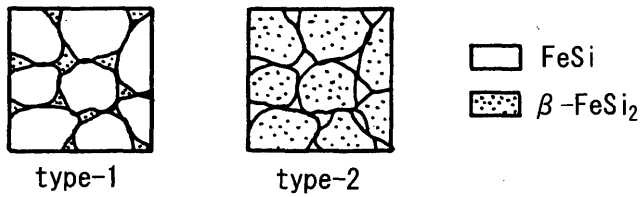


Figure 6 : The film structure models for the cosputtered Fe/Si films.

TCR  $\approx 0$  となる54at.%Si付近でのRsは約30Ω/□で、目標とする1KΩ/□よりも2桁ほどまだ低い。Rsを高くする方法の1つは、

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (\rho : \text{抵抗率}, d : \text{膜厚}) \quad (1)$$

であるから膜厚を薄くすることである。薄膜抵抗器の膜厚の上限、下限は、抵抗器の安定性の面から実用的には150~1500Å位の間と考えられている<sup>12)</sup>。そこで、TCRが比較的小さかった52と56at.%Siの試料について、100~1000Åの範囲でRs, TCRの膜厚依存性を調べた。

図7はRsの膜厚依存性である。Rsが膜厚の減少とともに(1)式の関係で増加していることが分かる。したがって、1000Åから100Åへの薄膜化によりRsを1桁ほど高くすることができる。

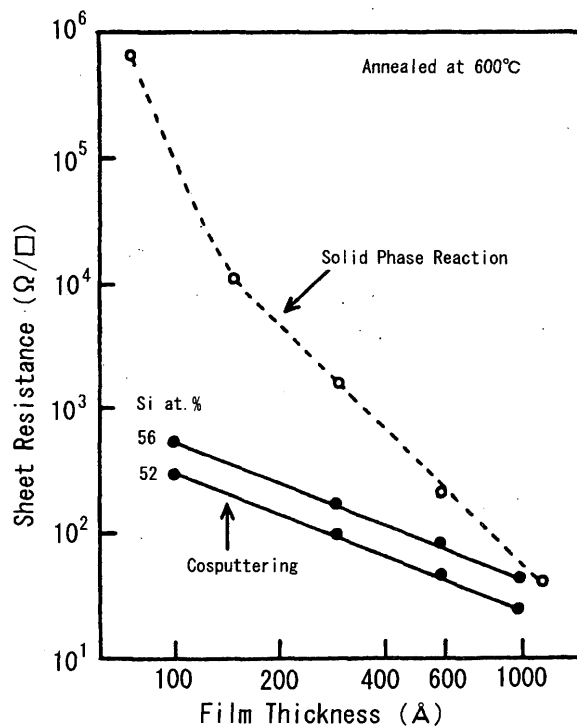


Figure 7 : Film thickness dependences of sheet resistances for the cosputtered Fe/Si films.

図8はTCRの膜厚依存性である。熱処理を行った試料では、TCRの膜厚に対する変化がほとんど見られない。一般に、膜厚を薄くすると膜は不連続な島状構造となり、島状構造の界面における反射散乱とトンネル効果により負の大きなTCRとなる<sup>12)</sup>。しかし、蒸着時に基板を加熱することにより、基板表面での原子拡散が十分なされ連続な膜が形成され、TCRの増加が低減される<sup>13)</sup>。本実験でも、アモルファス試料では薄膜化によりTCRの増加が見られるが、熱処理を行った試料ではアモルファス試料に比べ、この増加が小さい。これは600°C、1時間の熱処理による膜の結晶過程において、前述のような拡散効果がなされたためであると思われる。なお、膜厚に対するTCRの変化が小さいということは、薄膜抵抗器への応用上非常に有利な点である。

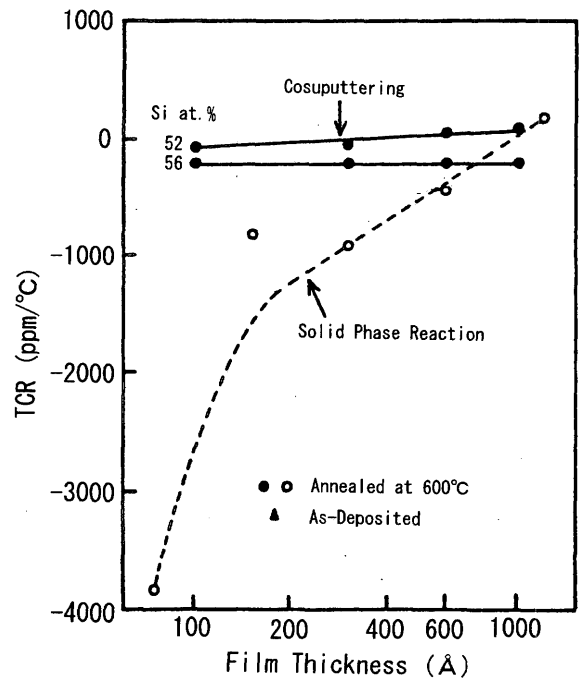


Figure 8 : Film thickness dependences of TCR for the cosputtered Fe/Si films.

バルクのFeSiとβ-FeSi<sub>2</sub>のゼーベック係数(α)はそれぞれ2μV/°C<sup>10)</sup>、-400μV/°C<sup>11)</sup>であり、鉄シリサイド薄膜の抵抗器への応用を考えた場合、β-FeSi<sub>2</sub>の大きな熱起電力が問題になると考えられることから、次に熱起電力の測定を行った。

αの組成依存性を図9に示す。アモルファス試料では、αとSi濃度の方に比例関係が見られ、50at.%Si以上でαは正である。熱処理を行った試料では、Si濃度の増加に伴いαは正から負へ連続的に変化しており、

60at.%Si以上で増加が著しいが、 $\alpha$ の値はバルクの $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>のそれと比較して1~2桁ほど小さい。TCR $\approx$ 0となった54at.%Si付近での $\alpha$ はバルクのFeSiのそれとほぼ同程度であり、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>の大きな熱起電力の影響はほとんどないと言えよう。また、同組成付近での熱起電力はTa-N膜の熱起電力(-2.7~3.6  $\mu$ V/°C<sup>14)</sup>)とほぼ同程度であり、実用上問題はないと言えよう。

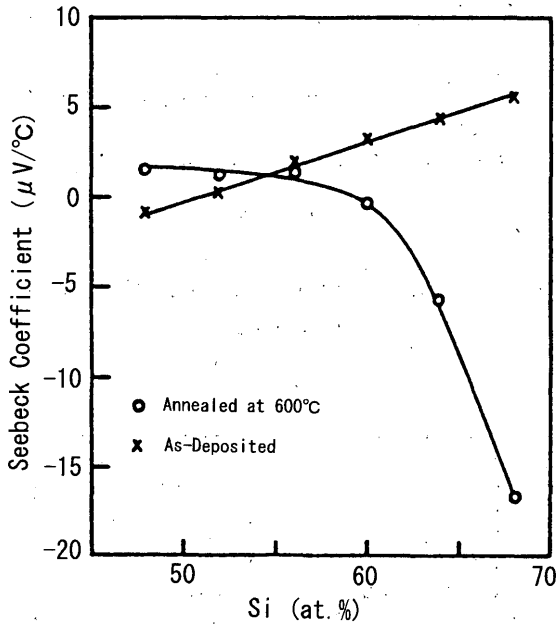


Figure 9 : Composition dependences of thermoelectric power for the cosputtered Fe/Si films.

### 3. 2 膜構造と電気的特性のモデル化

TCR $\approx$ 0となる組成での膜構造を推定するために、モデルを用いて膜構造と電気的特性の関連を検討した。

膜構造として図6のような構造が考えられることから、1辺が $l_1$ である立方体の物質1が間隔( $l_2 - l_1$ )で点在し、この間に物質2があるようなモデル(図10)を考える。このモデルによる電気的特性の検討は、図11-aに示すような基本ユニットを考えるだけで十分である。ただし、Rsが(1)式にしたがって膜厚に対し変化したことから、粒界散乱効果を考慮せず、各グレイン間のコンタクトはオーミックであるとする。物質1, 2の抵抗率を $\rho_1$ ,  $\rho_2$ とすれば、膜の抵抗率 $\rho$ は(2)式となる。

$$\rho = a \{ \rho_1 + (k-1)\rho_2 \} \quad (2)$$

ここで、 $a = \frac{k^2}{(k-1)(b-k)+1}$ ,  $k = \frac{l_1}{l_2}$ ,  $b = \frac{\rho_1}{\rho_2}$ である。

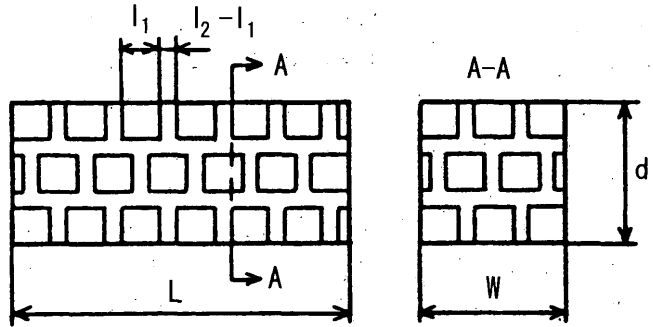


Figure 10 : The film structure model for the cosputtered Fe/Si films.

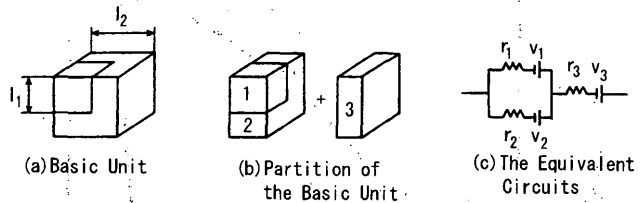


Figure 11 : The basic unit and the equivalent circuits

基本ユニットを図11-bのように3分割し、各部での熱起電力を $V_n$  ( $n=1\sim 3$ ), 抵抗を $r_n$ とすれば、熱起電力の等価回路は図11-cとなり、物質1, 2のゼーベック係数を $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ とし、温度分布が一様であるとすれば、膜のゼーベック係数 $\alpha$ は(3)式となる。

$$\alpha = a' (\alpha_1 + c' \alpha_2) \quad (3)$$

ここで、 $a' = \frac{1}{k \{ b(k^2-1)+1 \}}$ ,  $c' = kb(k^2-1)+(k-1)$ である。

図12は、このモデルから計算したRsの組成依存性(実線:計算値, ○:実験値)である。ただし、FeSiと $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>の抵抗率は、バルクの値と実験値が異なるため実験値(FeSi:48と52at.%Siの平均値,  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>:68at.%Siの値)を用いた。また、各組成は化学量論的組成とした。すなわち、膜の組成をFe<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>と表せばxとkの関係は、

$$\text{type-1} : k^2 = \frac{2\nu_1(2-3x)}{3\nu_2(2x-1)} + 1 \quad (4)$$

$$\text{type-2} : k^2 = \frac{3\nu_2(2x-1)}{3\nu_2(2-3x)} + 1 \quad (5)$$

となる。ここで、 $\nu_1$ ,  $\nu_2$ はそれぞれFeSiと $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>中の1原子当たりの平均占有体積で、それぞれの格子定数、単位格子中の原子数<sup>15), 16)</sup>より、 $\nu_1=1.131 \times 10^{-23}$ ,  $\nu_2=1.258 \times 10^{-23}$  (cm<sup>3</sup>)とした。

図12中のtype-1, type-2は、図6の膜構造に対応している。60at.%Siまでは、type-1による計算値と実験値が比較的良好に一致していることから、同組成付近で膜構造がtype-1からtype-2へ変化すると考えられる。

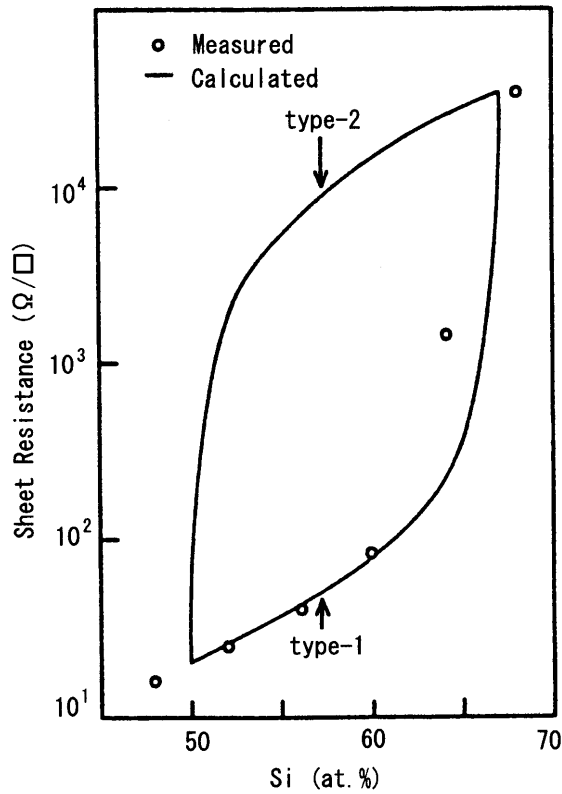


Figure 12 : Composition dependences of sheet resistance for the Fe/Si films.

図13は、 $R_s$ と同様にして計算したTCRの組成依存性である。TCR=0となる組成がtype-1, type-2にそれぞれあるが、60at.%Siまでは、type-1による計算値と実験値が比較的良好に一致していることから、TCR=0であった54at.%Si付近での膜構造はtype-1であると推定される。

図14は、モデルから計算した $\alpha$ の組成依存性である。

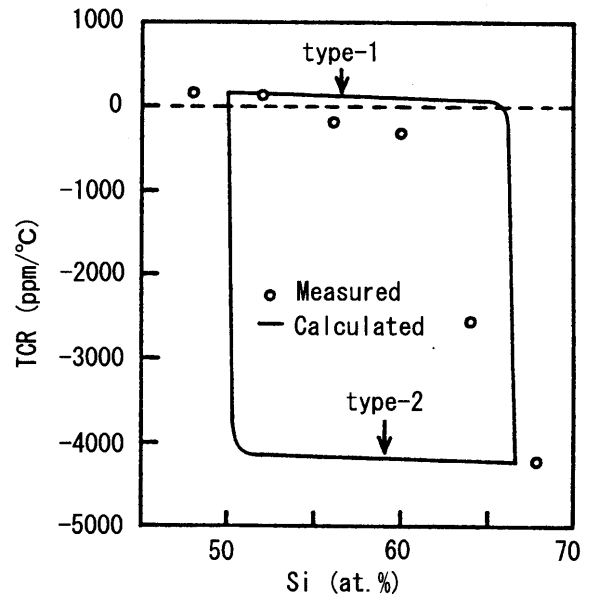


Figure 13 : Composition dependences of TCR for the Fe/Si films.

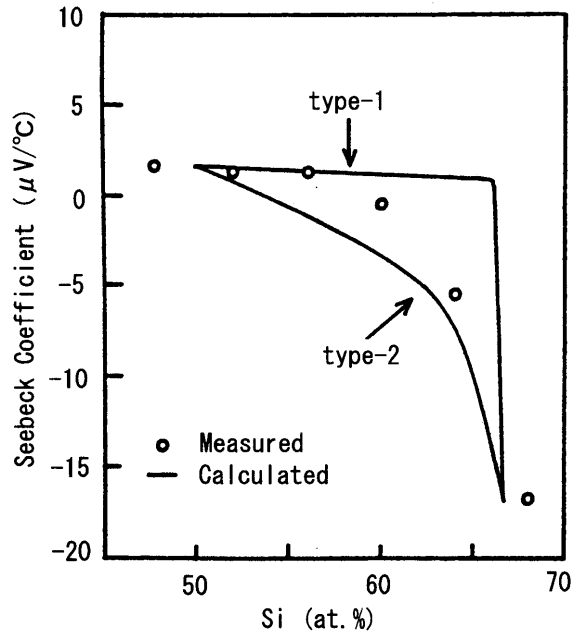


Figure 14 : Composition dependences of thermoelectric power for the Fe/Si films.

$\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ は抵抗率と同様にして決定した。同図より60at.%Si以下ではtype-1, これ以上ではtype-2により特性がうまく説明できると言えよう。

Si濃度の増加に伴い60at.%Si付近で、膜構造がtype-1からtype-2に変わると考えることにより、このモデルで $R_s$ ,  $\alpha$ の組成依存性がうまく説明できた。

### 3.3 従来法との比較

図7, 8に示すように抵抗率, TCRの膜厚依存性は, 固相反応法による膜では大きい, 同時スパッタ法による膜では小さい. これは膜構造に起因すると思われるが, 詳細は不明である.

同時スパッタ法と固相反応法により作成した鉄シリサイド薄膜の特性(図1, 3, 4, 7, 8)を比較するために, これらを図15に示すTCR-Rsプロットにまとめた. Rsが高くなるにつれTCRは負の大きな値となっている. これは一般的な傾向である<sup>17)</sup>. 同図中, 同時スパッタ法による膜について見ると, 低TCRで高Rsを得るためには組成による制御よりも, 薄膜化による方が効果的であると言える. また, 薄膜化の点で同時スパッタ法と固相反応法による膜を比較すると, 明らかに同時スパッタ法による方が低TCRで高Rsの膜を得られると言える.

FeSiと $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>の形成温度が, 同時スパッタ法では約250℃と約400℃, 固相反応法では約450℃と約650℃であったことから, 低温で鉄シリサイド薄膜が得られる点でも同時スパッタ法の方が有利と言えよう.

以上の同時スパッタ法の利点をまとめると, 1) 抵抗率, TCRの膜厚依存性がない. 2) 低TCRで高Rsな膜が得られる. 3) 低温で鉄シリサイド薄膜が形成可能である.

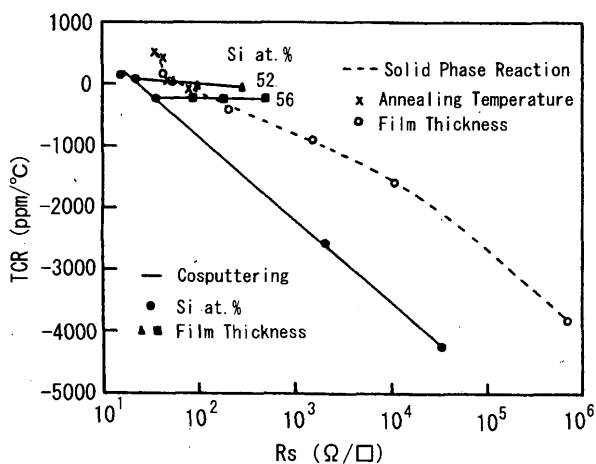


Figure 15 : Sheet resistance dependences of TCR for the Fe/Si films.

### 4. むすび

鉄シリサイド薄膜の抵抗器への応用を目的に, 同時スパッタ法によりこれを作成し, その薄膜構造と電気的特性を調べた. その結果, TCR=0となる組成が存在することが分かった. この組成は約54at.%Siであった. 膜構造として図6のような構造が考えられること

から, 簡単なモデルの導入により, 膜構造と電気的特性の関連がうまく説明でき, TCR=0となる膜構造を推定した. また, 抵抗率, TCRに膜厚依存性がほとんど見られず抵抗器への応用上有利な結果が得られた. 従来の固相反応法と比較し, 形成温度が低く, 低TCRで高Rsの鉄シリサイド薄膜が得られた.

### 文献

- 1) 反町, 津端, 一ノ瀬, 海藤, 宮川: “イオン注入された鉄シリサイド薄膜の電気抵抗特性”, 信学技報, 82-102, 1, 1983.
- 2) Y. Sorimachi, Y. Tomita, and. Tsubata: “Temperature Coefficient of Resistance for Iron Silicide Thin Film Resistor”, Proc. Int. Symposium Microelectronics, 382, 1984.
- 3) 馬越, 反町, 津端, 宮内, 一ノ瀬: “鉄シリサイド薄膜の構造と電気抵抗特性”, 昭和61年度信学全国大会, 1-129.
- 4) Y. Simada, and H. Kojima: “Magnetic properties of amorphous Fe-Si films”, J. Appl. Phys., 47, 4156, 1976.
- 5) Y. Simada, and H. Kojima: “The Hall and Magnetic resistive effect of amorphous Fe-Si films”, J. Appl. Phys., 49, 932, 1978.
- 6) J.A. Aboaf, R.J. Kobliska, and E. Klokholm: “Properties of Transition Metal-Metalloid Ferromagnetic Thin Films”, IEEE Trans. Mag., Mag-14, 941, 1978.
- 7) M. Hansen: “Constitution of Binary Alloys”, McGraw-Hill, 713, 1958.
- 8) S.K. Sharma, H.P. Gesserich, and W.A. Tiner: “Amorphous-to-Crystalline Transformation in Evaporated FeSi Films”, Phs. Stat. Sol. (a), 32, 467, 1975.
- 9) H.P. Gesserich, S.K. Sharma, and W.A. Thiner: “Some Structural, Electrical and Optical Investigations on a New Amorphous Material: FeSi<sub>2</sub>”, Phil. Mag., 27, 1001, 1973.
- 10) V.I. Kaidanov, V.A. Tselishchev, I.K. Iesalnik, L.D. Dudkin, B.K. Voronov, and N.N. Trusova: “Investigation of the Band Structure of Iron Monosilicide”, Sov. Phs. -Semicond., 2, 382, 1968.
- 11) U. Birkholz, and J. Schelm: “Mechanism of Electrical Conduction in  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>”, Phs. Stat. Sol., 27, 413, 1968.
- 12) 神山, 稿: “薄膜ハンドブック”, 日本学術振興会第131委員会編, オーム社, 488, 1983.

- 13) M.A.Angadi, and S.M.Shivaprasand : "A new material for the fabrication of thin film resistors", J. Mater. Sci. Lett., 3, 739, 1984.
- 14) A.Perinati, and G.F.Piacentini : "Thermoelectric power, Hall coefficient, and structure properties of Ta thin film rf sputtered in Ar-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>", J. Vac. Sci. Technol., 14, 169, 1977.
- 15) 富島 : "FeSiの異常な常磁性", 固体物理, 18, 1, 1983.
- 16) R.Bucksch : "Strukturdaten der  $\beta$ -Phase von FeSi<sub>2</sub>", Z.Naturf. 22a, 2124, 1967.
- 17) R.K.Waits : "High-Resistivity Thin-Film Resistors for Monolithic Circuits - A Review", Solid State Tech. June, 64, 1969.