昇温しても電気抵抗率が変化しない 高抵抗 TiC セラミックスの開発

香川大学 創造工学部 楠瀬尚史

Fabrication of Highly Electrically Resistive TiC Ceramics with Low Temperature Dependence of Resistivity

Takafumi Kusunose Faculty of Engineering and Design, Kagawa University

半導体製造装置で使われる装置の一つである静電チャックには、優れた機械的特性に加 え、昇温しても抵抗変化の少ない高抵抗材料が必要とされている。しかしながら、通常、 半導体や絶縁体などの高抵抗材料は、温度の上昇と共に急激に電気抵抗率が低下する半導 体的抵抗温度依存性を有しているため、抵抗温度依存性の小さな高抵抗材料の開発は不可 能であると考えられてきた。一方、電気抵抗率の温度依存性の小さな材料として、TiC、 TiB₂などの金属伝導性を有する遷移金属非酸化物が報告されている。しかしながら、こ れらの遷移金属非酸化物の電気抵抗率は 10⁻⁵Ωcm 程度の低抵抗体であり、静電チャック の応用のためには、金属伝導性を維持した状態で高抵抗化が必要である。本研究では遷移 金属非酸化物の中でも、機械的特性と熱伝導性に優れた TiC および TiB₂ の高抵抗化が研 究された。TiC および TiB₂ の電気抵抗率は、Y₂O₃ と Al₂O₃ を絶縁層として添加し、絶縁 体組成、導電相量、焼結条件を制御することにより、10¹~10¹⁰Ω·cm まで高抵抗化できた。 また、高抵抗化しても、抵抗温度依存性が極めて低い金属的温度依存性が維持されている ことが確認された。

The electric chuck employed in semiconductor manufacture equipment requires low temperature dependence of electrical resistivity in materials with high electrical resistivity, in addition to excellent mechanical properties. However, highly resistive materials such as semiconductor and insulator generally have a semiconductive temperature dependence, which resistivity suddenly decreases with increasing temperature. On the other hand, transition metal non-oxides such as TiC, TiB₂ and so on have metallic conductivity, which temperature dependence of electrical resistivity slightly increases with increasing temperature. However, since metallic conducting materials have extremely low resistivities of under $10^{-5} \Omega \cdot$ cm, it is necessary to increase electrical resistivity of metallic conducting materials for application to the electric chuck. In this work, the increase in resistivity of TiC and TiB₂ among transition metal non-oxides was studied due to its excellent mechanical properties and high thermal conductivity. The high electrically resistive TiC and TiB₂ ceramics with resistivity of $10^{1} \sim 10^{10} \Omega \cdot$ cm were successfully attained by hot-pressing with insulating additives of Al₂O₃ and Y₂O₃, and sintering conditions. As a result, it was possible to increase electrical resistivity without losing a metallic temperature dependence.

1. はじめに

半導体製造プロセス¹⁻⁴⁾では、酸化物エッチングや蒸着 を行う際に、シリコンウエハーを吸着固定する静電チャッ クと呼ばれる装置が用いられている⁵⁻⁷⁾。現在、実用化さ れている静電チャックは、機械的特性と耐腐食性に優れた AlN や Al₂O₃が用いられているが、電気抵抗率が10¹⁵Ω cm であるため、吸着力に必要な10⁷~10¹⁰Ω cm を得るた めに、導電相として半導体物質が添加されている。静電チ ャックの中には室温から600℃までの広い温度範囲で使用 される場合があるが、一般的な半導体の抵抗温度特性は、

図1(B)に示すように使用温度の上昇に 従って抵抗が急激に低下する特徴を持 つ。そのため、半導体を導電相とする静 電チャックは、1つの材料で室温から 600℃まで安定な吸着力を保持すること が不可能であり、使用温度によって、室 温~200℃、200~400℃、400~600℃の3 タイプに作り分けられなければならいと いう問題があった。しかしながら、半導

体でなく、温度によって抵抗変化の少ない金属的抵 抗温度特性を持つ材料を導電経路に用いることがで きれば、室温から 600℃まで1つの材料で静電チャ ックを作製することが可能となる。そこで、本研究 では優れた機械的特性を有し、温度上昇により抵抗 変化の小さな金属的抵抗温度特性を示す(図1(A)) 遷移金属非酸化物を導電相として注目した。遷移金 属非酸化物の中でも表1に示す炭化チタン(TiC)や ホウ化チタン(TiB₂)は、安価で高硬度などの優れた 機械的特性を有するため、静電チャックとして有望 な材料である。しかしながら、この高硬度 Ti 非酸 化物は 10⁻⁵Ω cm 程度のかなり低い電気抵抗率を持 つため、金属的抵抗温度特性を損なうことなく高抵 抗化する技術の開発が必要である。本申請者は先の



図1 電気抵抗の温度依存性





図3 二面粒界の界面面積と導電経路

表1 TiC および TiB₂の物性

	-	
	TiC	TiB ₂
熱伝導度[W/m・K]	30	66
電気伝導度[Ω·cm]	6.1×10 ⁻⁵	9×10-6
硬度 [GPa]	31	33
融点(°C)	3257	3063

研究⁸⁾で、10³Ω cm 程度の半導体である SiC の電気抵抗を増加させる方法として、図 2[B] に示すように、液相焼結を用い焼結体中を三次元的に伝搬している粒界に絶縁体相を浸透 し、10⁵~10¹²Ω cm まで連続的に高抵抗化できることを報告した。本研究でも、TiC や TiB₂ に絶縁体酸化物相を添加して焼結条件を制御し、液相と導電性粒子との濡れ性を最 適化することにより、今までにない"昇温しても電気抵抗が変化しない高抵抗セラミック ス"を開発することを目的とする。

2. 実験方法

2.1 作製方法

平均粒径 $0.65 \mu m$ の市販の TiC 粉末が 20vol.%、25vol.% となるように、絶縁体酸化物で ある Y_2O_3 と Al_2O_3 を加え、混合した。 Y_2O_3 と Al_2O_3 の組成比は $Y_2O_3(mol)$: $Al_2O_3(mol)$ =10:0、9:1、4:1、1:1、1:4、1:9、0:10 となるようにした。また、平均粒径 1.69 μm の市販 の TiB₂ 粉末も同様の体積比で混合した。この混合粉末をエタノール溶媒を用いて 24 時間 湿式ボールミル混合を行った。その後、乾燥し焼結用の粉末を調整した。焼結体の作製は、 焼結温度 1550~1800^C 1 時間アルゴン雰囲気中で、一軸加圧力 30 MPa でホットプレス焼 結することにより行った。

2.2 評価方法

得られた焼結体の密度は、アルキメデス法により測定した。結晶相の同定は、XRD 装置(LabX XRD,株式会社島津製作所)を用い、スキャンスピード4°/分、2 θ を20~80℃まで測定し、得られたチャートをデータベースと比較した。サンプルの電気抵抗率については、10³Ω・cm 未満のサンプルは四探針法(ロレスタ GPMCP-T610型,(株)三菱化学アナリテック)、10³Ω・cm 以上のサンプルはガード電極つき直流抵抗測定法(KEITHLEY 6517A)により測定を行った。電気抵抗率の温度依存性の測定は、ホール定数測定装置(RsiTest8400 東陽テクニカ)を用い、25~600℃までの電気抵抗率を van der Pauw 法により測定した。

3. 結果と考察

3.1 TiC焼結体の高抵抗化

本研究では、金属的導電性を有するチタ ニウム非酸化物としてTiCとTiB₂を選択 している。まず、表1に示されるように電 気抵抗の高いTiCを導電相として用い、 高抵抗化を検討した。TiC量を25vol%と した場合、絶縁体組成 $Y_2O_3:Al_2O_3 = 1:1$ は1650°C、 $Y_2O_3:Al_2O_3 = 1:9$ は1600 °C まで緻密化しなかったが、それ以外の絶縁 体組成では、1550°Cで緻密化した。TiC量 を20vol%とした場合、全ての絶縁体相組 成が、1500°Cで緻密化した。

図4には導電相としてTiCを25vol.%、 絶縁体酸化物としてY₂O₃、Al₂O₃の絶縁 体相量を75vol.%の組み合わせに固定し、 焼結温度を1500 \mathbb{C} ~1750 \mathbb{C} まで変化させ た場合の焼結温度と電気抵抗率の関係を示 した図である。Y₂O₃とAl₂O₃のどの組成 比においても、温度上昇と電気抵抗率の関 係性が確認されず、低抵抗なままであった。



図 4 25 vol.%TiC/Y₂O₃-Al₂O₃の焼結温度と抵抗率 の関係



図 5 20vo.l%TiC/Y₂O₃-Al₂O₃の焼結温度と抵抗率の関係

わずかに、Y₂O₃:Al₂O₃=10:0の1700℃焼結体で抵抗の上昇が確認できるが、大きな変化 ではなかった。高抵抗化が達成できなかった理由として、25vol%の導電相量が多いことが 考えられる。そこで、導電相量を20vol%に下げて、電気抵抗率の測定行った。

図 5 には導電相として TiC を 20 vol.%、絶縁体酸化物として Y_2O_3 、 Al_2O_3 の絶縁体相量 を 80 vol.%の組み合わせに固定し、焼結温度を 1500℃~1750℃まで変化させた場合の焼結 温度と電気抵抗率の関係を示した図である。この図より焼結温度 1750℃において $Y_2O_3:Al_2O_2=10:0$ が 10¹⁴ Ω ・cm となり、絶縁体化が確認され、9:1、4:1 においては少し高 抵抗化がみられたが、目的とする 10⁷~10¹¹ Ω ・cm 程度を示す高抵抗化は確認されなかった。 ほとんどの絶縁体相組成において 1750℃までの焼結では、絶縁体か低抵抗体を示し、高 抵抗化するサンプルがあまりなかった。これらの結果から、TiC においては酸化物液相に

よる高抵抗化が困難な導電相であることが 予想される。そこで次に、導電相として TiB₂を用い高抵抗化を検討した。

3.2 TiB2焼結体の高抵抗化

表1に示されるように、TiB₂はTiCよ りも低抵抗物質であるため、高抵抗化は困 難と予想されるが、酸化物絶縁相から発生 する液相との濡れ性も影響するためTiB₂ では高抵抗化する可能性もある。

図 6~8 に、TiB₂ 添加量 20~15 vol %の TiB₂/Y₂O₃-Al₂O₃焼結体の電気抵抗率を 示す。導電相量 20 vol%では、どの助剤組 成および焼結温度でもあまり変化がなく、 高抵抗化はわずかなものであった。また、 導電相 15 vol%では、絶縁相割合が多いた め、ほとんどのサンプルが高抵抗化した。 しかしながら、導電相17.5vol%では、 Al₂O₃リッチな絶縁体相組成において、高 抵抗を有するサンプルが作製できた。導電 相 17.5vol%は絶縁相が多いため、低温の 焼結温度では導電相が離れており絶縁化し ているが、焼結温度の上昇に伴い TiB₂が 粒成長し、図2の【B】から【C】へのモデル をたどると予想される。このとき、TiB₂ 粒子が液相に覆われていると、抵抗の低下 が緩やかになると予想される。 図9は $17.5 \text{ vol }\% \text{ TiB}_2 / \text{ Y}_2 \text{ O}_3 : \text{Al}_2 \text{ O}_3 = 1 : 4 \text{ O}$ 1600~1700℃の結晶相を調べたものであ る。TiB₂の他に絶縁相としてAl₂O₃と Al₅Y₃O₁₂(YAG)が確認されたが、温度によ



図7 17.5vol.%TiB/Y₂O₃-Al₂O₃の焼結温度と抵 抗率の関係





って結晶相の種類と生成量に大きな差は見られなかった。これより、これらのサンプルの 電気抵抗の差は、焼結体の微細組織によると考えられる。図 10 は図 9 と同じサンプルの SEM 観察とTi の EDX マッピングを示した写真である。サンプルは、SEM 観察によって も TiB₂ の位置を確認しやすくするために、F プラズマイオンエッチングを施された。先 に記述したように、焼結温度の上昇と共に、TiB₂ の粒成長と、粒子の角が丸くなってい る様子が観察された。TiB₂ 粒成長して導電相が繋がり易くなるが、導電性粒子が表面積 を下げるように球状に成長し、酸化物からの液相が浸透しているため緩やかに抵抗が低下 し、高抵抗のサンプルが得られると考えられる。図 11 は、高抵抗化したサンプルの導電 経路を調べたものである。導電経路の測定には図 11 (A)に示したように SPM を用いて、

サンプルの底から表面に電圧をかけて、流 れる電流をマッピングした。その結果、図 11 (C)に示したように、TiB₂粒子が導電相 となっていることが確認できた。これより、 高抵抗化されたサンプルでも、導電経路が 金属伝導性を持つTiB₂粒子であることか ら、高抵抗化しても電属的抵抗温度依存性 を維持していることが期待できる。図 12 に 電気抵抗率の温度依存性を示す。温度特性 は van der Pauw 法で抵抗率を測定するため、 比較的安定に測定出来る抵抗の低い 10^o Ω · cm の高抵抗体を用いた。この図から分か るように、典型的な半導体である n タイプ

Si や SiC は温度と共に電気 抵抗率が下がっていくのに 対し、金属伝導性を有する TiB₂を高抵抗化したサンプ ル(25vol% TiB₂ 導電相に絶 縁体組成 Y₂O₃:Al₂O₃=1:9 を 1650℃でホットプレス焼 結したサンプル: $25 \text{vol}\%\text{TiB}_2/1\text{Y9A-1650}\%$ では、昇温と共に電気抵抗 率がわずかに上昇する金属 的温度依存性を有すること が確認できた。本研究では、 $10^{8-9} \Omega \cdot cm$ のサンプルも 作製できており、高抵抗で も温度依存性を測定できる 装置があれば確認は可能で あるが、現在は確認できて いない。しかしながら、導



図 9 17.5vol.%TiB₂/Y₂O₃-Al₂O₃ = 1:4の焼結 温度と結晶相の関係



図 10 17.5vol.%TiB₂/Y₂O₃: Al₂O₃ = 1:4の焼結温度とTiB₂粒 成長の関係



図 11 5vol.%TiB₂/Y₂O₃: Al₂O₃ = 1:9の 1600℃ 焼結体の電流像

電経路が高抵抗化された TiB₂であるなら、更なる高 抵抗材料でも同様に温度依存 性の小さな材料であると考え られる。

4. 結論

昇温しても電気抵抗率が変 化しない高抵抗材料を開発す るために、金属的伝導性を有 する TiC や TiB₂の高抵抗化 を行った。これらの Ti 非酸



図 12 高抵抗化 TiB₂/Y₂O₃-Al₂O₃の抵抗温度特性

化物に、絶縁相として Y_2O_3 と Al_2O_3 を添加し、液相を介して焼結させることにより、 10^{-5} Ω ·cm から $10^{1\sim10}$ Ω ·cm まで高抵抗化することに成功した。高抵抗化しても導電相は TiB₂ であるため、 $25\sim600^{\circ}$ の昇温において、ほとんど電気抵抗率の変化のない金属的温度依 存性を維持できていることが確認できた。

5. 謝辞

本研究は、平成28年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものであ る。同助成会に心より感謝致します。

6. 参考文献

- 1) M. Watanabe, Y. Mori, T. Ishikawa, T. Iida, K. Akiyama, K. Sawabe, K. Shobatake, Appl. Surf. Sci. 217, 82 (2003).
- 2) S. Kume, M. Yasuoka, N. Omura, K. Watari, J. Eur. Ceram. Soc. 25, 2791 (2005).
- 3) F. Shen, X. Chen, P. Gao, C. Chen, Chem. Eng. Sci. 58, 987 (2003).
- 4) T. Kusunose, T. Sekino, ACS Appl. Mater. Inter., 6, 2759 (2014).
- 5) K. Kawasaki, Bull. Ceram. Soc. Jpn. 30, 688 (2004).
- 6) T. Watanabe, T. Kitabayashi, J. Ceram. Soc. Jpn. 100, 1 (1992).
- J. Yoshikawa, Y. Katsuda, N. Yamada, C. Ihara, M. Masuda, H. Sakai, J. Am. Ceram. Soc. 88, 3501 (2005).
- 8) T. Kusunose, T. Sekino, Ceram. Inter., 42, 13183 (2016).