

MgO 薄膜高速成膜のための誘導結合プラズマ支援 反応性スパッタリング法の開発

小山 悠*・岩谷 勝**・篠原 正典**・松田 良信**・藤山 寛**

Development of Inductively-Coupled Plasma Assisted Reactive Sputtering for High Rate Deposition of Magnesium Oxide Thin Films

by

Yu KOYAMA*, Masaru IWAYA**, Masanori SHINOHARA**, Yoshinobu MATSUDA**
and Hiroshi FUJIYAMA**

Magnesium oxide thin films are now of great concern as electrode protection layer with very high secondary electron emission coefficient in the application such as plasma display panel (PDP). For the high-rate deposition of this material, we propose a new reactive sputtering process in which conventional planar magnetron discharges are assisted by the inductively coupled plasma. In this paper, the current status of the development of this facility is described. Experimental results of plasma diagnostics and thin film analysis are presented.

1. はじめに

プラズマディスプレイパネル (PDP) などの電極保護膜として使われている酸化マグネシウム (MgO) は2次電子放出係数が高く, PDP の消費電力低下に大きな役割を担っている. その成膜法としては電子ビーム蒸着法が現在主流であるが, 本研究では, よりいっそうのコスト低減と膜質向上を目指して, スパッタリングをベースにした MgO 薄膜の新たな高速成膜プロセス技術開発を行っている [1].

これまでに, 我々は Mg ターゲットを用いたコンベンショナルなプレーナマグネトロン放電での反応性スパッタリング成膜過程を調査し, 以下のことを明らかにしてきた [2-4]. 1) 導入酸素流量に依存して, 放電とスパッタ過程が, 金属モードと酸化物モードに分かれる. 2) 導入酸素流量が少ない金属モードでは, ターゲット表面から主に Mg 原子が高収量でスパッタされ, 供給した O₂ はターゲットや壁に急速に吸着し, 空間内には殆んど残存しない. 3) 他方, 導入酸素流量が多い酸化物モードでは, ターゲット表面が酸化された状態で酸化物が低収量でスパッタされ, 空間内の残留酸

素圧力は極端に低下することがない. 4) ターゲットでのスパッタプロセスと基板表面での酸化膜形成プロセスは密接に連動しており, その独立制御は困難である. 5) 結果的に, 通常方式の反応性スパッタでは MgO の高速成膜は困難である.

以上の研究結果をもとに, 我々は誘導結合プラズマ (ICP) とプレーナマグネトロンを併用し, 金属ターゲットから金属モードで高速にスパッタされた粒子を再度電離・励起させ, 基板上で酸素と高効率で反応させて高品質酸化物薄膜の高速成膜を行うこと (反応性 IPVD 法) を提案し, 研究を進めている. 本報告では, 現在までに得られている ICP の電子密度, 電子温度のプロープ測定結果, ICP 単体動作時および ICP 併用プレーナマグネトロン放電動作時における発光スペクトル計測結果を示し, 最後に実際に反応性 IPVD 装置を用いて MgO 薄膜を成膜した結果を示す.

2. ICP の生成

実験装置図を図1に示す. 放電用真空容器は直径 30cm, 高さ 30cm の円筒形ステンレス製容器であり, 10⁻⁷Torr

平成15年4月18日受理

* 大学院生産科学研究科 (Graduate School of Science and Technology)

**電気電子工学科 (Department of Electrical and Electronic Engineering)

台の到達圧力まで排気可能である。1つの水平ポートに3インチプレーナマグネトロンを設置し、真空容器中央上部からICPアンテナを挿入した。アンテナは1/4インチ銅管を直径10cmに一巻したもので、絶縁物で被覆した。マグネトロンとRFアンテナは水冷される。高周波電力(13.56MHz)は、7~1000pFの真空バリコン2個で構成した整合器を経由して給電した。アンテナの直流自己バイアスを小さく保ち、アンテナ自体がスパッタを受けるのをできる限り低く押さえるため、2000pFのブロッキングコンデンサ[5]をアンテナ接地側に直列に挿入した。動作ガスはアルゴンである。容量結合プラズマ(CCP)と比べてICPではプラズマ空間電位の変動が非常に小さい[6]ので、プラズマ中の電子密度と電子温度計測は、直径0.8mm、長さ2mmのタンガステン製円筒ラングミュアプローブを用いて行った。RF投入電力を100~800W、Arガス圧を5~50mTorrの範囲で変化させ、アンテナの中心軸上を軸方向-7cm~+7cmの位置で測定した。

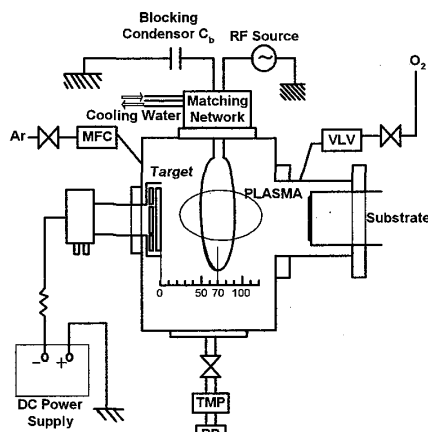


図1. 実験装置図

RF投入電力200W一定での、アンテナ中心軸上アンテナ直下($r=0, z=0\text{mm}$)での電子密度と電子温度の動作アルゴン圧力に対する変化を図2に示す。電子密度は圧力増加にほぼ比例して増加し、電子温度は圧力増加とともに逆に低下することがわかる。ICPでは 10^{11}cm^{-3} 台の電子密度が容易に得られることがわかる。プレーナマグネトロン放電とおおまかに比較すると、基板位置で電子密度は約2桁以上高く、電子温度は数倍高い[5]。

動作Ar圧力20mTorr一定での、アンテナ中心軸上アンテナ直下($r=0, z=0\text{mm}$)での電子密度と電子温度のRF投入電力に対する変化を図3に示す。電子密度は400WまではRF投入電力にほぼ比例して増加し、それ以上の投入電力では飽和する傾向にある。一方、電子温度ではRF投入電力依存性がそれほどはっきりしないが、高パワー領域で上昇する傾向にある。電子エ

ネルギー分布関数のRFパワー依存性を今後詳細に調査する必要がある。ちなみに、後述するように、アルゴンの発光強度はRFパワーにほぼ比例して増加する。

投入RF電力200Wにおけるアンテナ中心軸上の電子密度の軸方向空間分布を動作圧力20, 40mTorrについてプロットしたものを図4に示す。電子密度の軸方向プロファイルは、ほぼ一次元拡散的なプロファイルを示している。以上のプローブ計測結果は、ICPのRF投入電力と動作圧力、アンテナ-基板間距離をうまく制御することで、実際の成膜プロセスにおける基板入射プラズマイオン束をかなりの自由度で制御できることを示している。

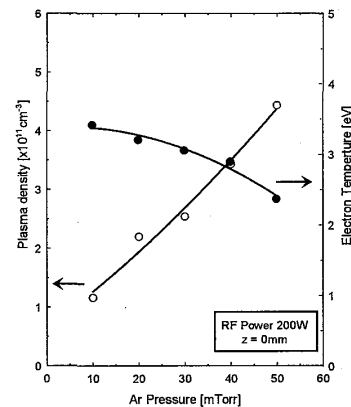


図2. 電子密度, 電子温度のAr気圧依存性

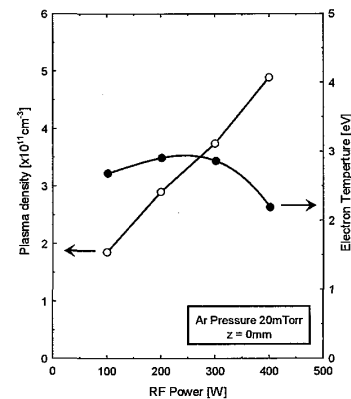


図3. 電子密度, 電子温度のRF電力依存性

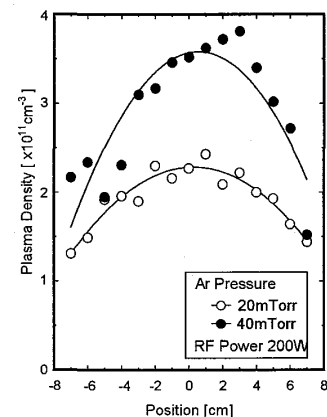


図4. 電子密度の軸方向分布

3. ICP がスパッタ Mg 原子に与える影響

次に、分光測定装置を用いて ICP とプレーナマグネトロン放電併用時の Mg 励起原子、励起イオンからのスペクトルの発光強度を調べた。発光スペクトル計測は、ICP アンテナの横の光学窓を通して発光をレンズで集光し、光ファイバーを經由して回折格子分光器に導き、スペクトル分解計測した。集光レンズは水平方向に可動で、マグネトロン陰極の前方約 4cm から 8cm の範囲を観測可能である (ICP アンテナはマグネトロン陰極から約 7cm に設置)。

図 5 にプレーナマグネトロン単独動作時の、図 6 にプレーナマグネトロンと ICP を併用したときのターゲットとアンテナの中間位置で観測される Ar 圧力 20mTorr 一定でのプラズマ発光スペクトル (Ar の 4s - 5p 遷移領域を含む 440nm ~ 500nm 領域) を示す。両図において、マグネトロン放電電流は 300mA 一定であるが、マグネトロン放電電圧は図 5 で約 400V、図 6 で約 250V である。ICP を併用するとプラズマイオン密度が増大するので、ターゲット電圧が低下する。図 5 から、プレーナマグネトロン単独動作時の発光では Ar 発光に比べて Mg 原子線発光が極めて強い。目視では放電色は青色を示す。これに対しプレーナマグネトロンと ICP を併用すると (図 6)、Ar 原子発光が急激に増加し、Mg 原子励起種の発光と Mg イオン励起種の発光が両方観測されるようになる。Mg 原子と Mg イオンのスペクトルの発光強度の比をとったものを図 7 に示す。このときは Ar 気圧と RF 電力を変化させて測定した。これらの図を見ると、気圧や RF 電力を増加させて密度の高い ICP を生成することでよりスパッタ粒子を活性化できることがわかる。

吸収分光法を用いて基底状態の Mg 原子密度を測定した結果を図 8 に示す。中空陰極 (HCD) ランプより放出された光は $f = 100\text{mm}$ のレンズを通ることにより平行ビームに変換され、石英窓を通してプラズマ中を通過し、レンズで集光される。また、集光された光は光ファイバーによって分光器に取り込まれ、フォトマルチプライヤー (PMT) によって電気信号に変換された後オシロスコープに送られる。測定時は HCD ランプからの光をオプティカルチョップによって ON, OFF した。HCD ランプからの信号は放電の有無について検出し、発光強度の差を用いて原子密度を算出する。測定は気圧 10, 20 そして 30mTorr について行い、それぞれの場合で RF 電力を 0 ~ 200W まで変化させた。図からわかるとおり、どの気圧においても RF 電力を増加させていくと、ある RF 電力でピークをむかえてそれから徐々に減少している。発光分光測定の結果を考慮すると、

これは ICP を併用することによってスパッタ粒子が励起、電離され、より高いエネルギーをもった粒子が増加するためと考えられる。また、気圧が高いほどより高密度の ICP を生成することが出来るので、30mTorr のときの方がより低 RF 電力で基底状態の Mg の密度減少が生じる。しかし、基板バイアスを用いずに高い密着性をもつ緻密な MgO 薄膜を成膜しようとするとき、低い気圧を選択することが望ましいと思われる。

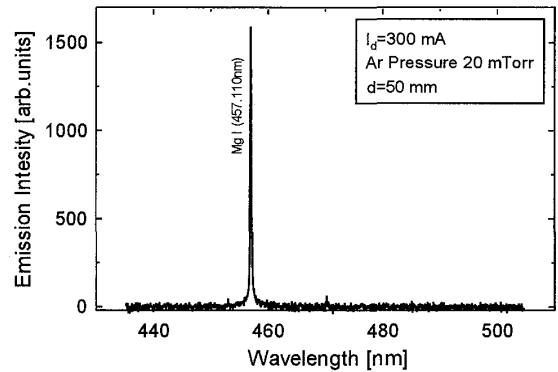


図 5. 発光スペクトル特性
(プレーナマグネトロン放電単独動作時)

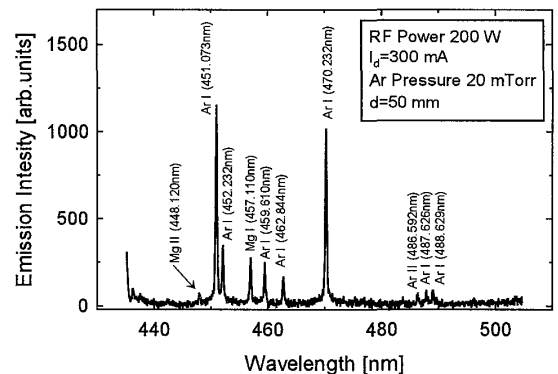


図 6. 発光スペクトル特性
(プレーナマグネトロンと ICP の同時動作時)

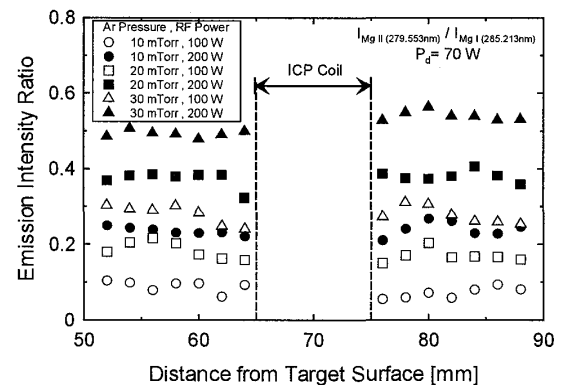


図 7. Mg 原子、Mg イオンスペクトル発光強度比の放電軸方向空間分布

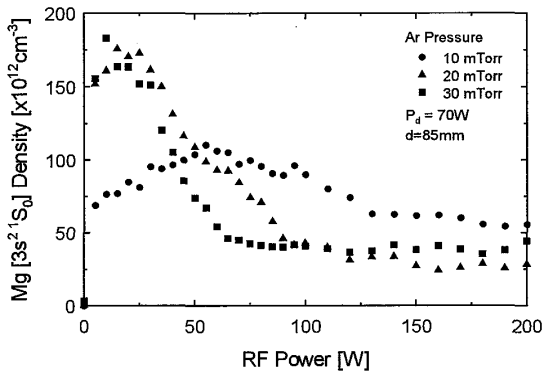


図8. 基底状態 Mg 原子密度の RF 電力依存性

4. ヒステリシス特性

以前の従来型の反応性スパッタリングに関する研究 [3, 4] では、チャンパー中への酸素導入によって Mg ターゲットを一旦酸化し、そのターゲット表面から MgO をスパッタリングし、基板に堆積させるプロセスであった。したがって、高速に MgO 薄膜を成膜することができなかった。そこで我々は、この Mg ターゲットの酸化を回避するためにターゲット表面を金属モード放電で金属状態に維持しつつ、一方で酸素を基板近傍に供給することで基板表面には MgO 薄膜を高速成膜することができるのではないかと考えた。

マグネトロン放電動作中に雰囲気ガスに混ぜる酸素の流量を増加させていくとある酸素流量値でターゲットが完全に MgO となる。金属モードから酸化物モードへ放電の遷移がおこると、ターゲット表面に生成される MgO の 2 次電子放出係数が Mg よりも大きいことに起因する放電電圧の低下がおこる。よって、モードの遷移を放電電圧が劇的に変化することで確認できる。成膜を行う前にまずこの放電電圧の変化を観測し、マグネトロン放電と ICP を併用することで、また、酸素の導入法を換えることでどのように変化するか、反応性スパッタリングの特徴であるヒステリシス特性を測定した。以前との比較を行うために、ターゲット側から酸素を供給した場合の特性を図 9、基板付近に酸素を供給した場合の特性を図 10 に示す。

まず図 9 を見ると、酸素流量を増加させながら測定した場合、マグネトロン単体では 0.06sccm 酸素を流した時点でそれぞれモードの遷移が起こっているが、ICP を併用することにより、より大きな酸素流量値でも金属モードの放電を維持できている。これはスパッタされた Mg 原子が ICP によってイオン化され、ターゲットにもう一度引き込まれて Mg ターゲットをスパッタする自己スパッタリングの影響であると考えられる。つまり、Ar イオンで Mg ターゲットをスパッタする場

合よりも Mg イオンスパッタした場合のほうがスパッタ率が大きい [6] ためにターゲットの金属モードでの放電の維持が容易になっている。また、グラフより、酸素流量を減少させながら測定した場合は流量を 0.06, 0.02sccm 以下に設定しないとそれぞれ金属モードの放電に戻らないこともわかる。これは MgO のスパッタ率が非常に小さいことに起因しておこる現象である。

次に、図 10 を見ると ICP を併用した場合は基板付近に酸素を供給すると約 2 倍の酸素流量値まで金属モードの放電を維持できることがわかる。この原因として考えられることは以下である。マグネトロンのみの場合は酸素の導入法に関わらず基板付近に存在する酸素のほとんどが O₂ 状態であるが、ICP を併用した場合はそれによって O₂ の解離や電離が促進され、活性な O 原子や O²⁺ などのイオンが生成される。基板付近に酸素を供給するとこれらが高効率で基板に堆積した Mg と反応するために実効的にターゲット付近の酸素分圧が下がり、より金属モードの放電を維持しやすくなっていると考えられる。

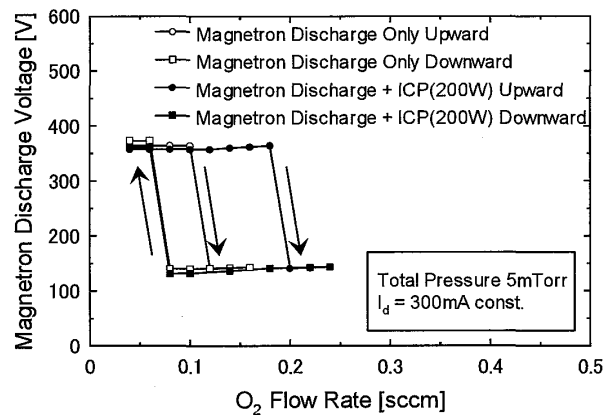


図9. 放電電圧の酸素流量依存性
(酸素はターゲット側から導入)

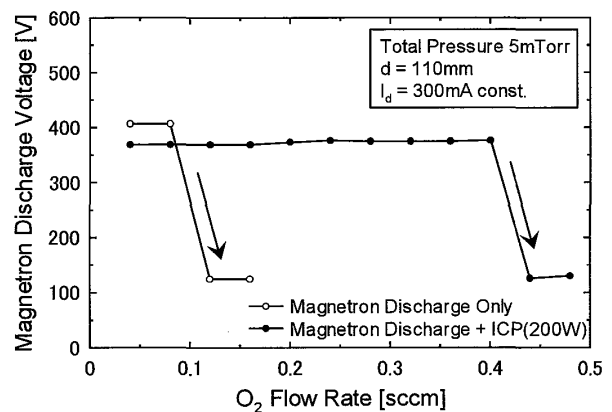


図10. 放電電圧の酸素流量依存性
(酸素は基板付近に導入)

5. MgO 薄膜の成膜

マグネトロン放電と ICP を併用し、酸素を基板付近に供給するようにしたことで図 10 (黒丸) のような特性が得られたが、この図の酸素流量 0.2sccm (Sample. 1) と 0.36sccm (Sample. 2) の条件で成膜実験を行った。成膜条件と成膜速度を表 1 に、X 線回折装置 (XRD) を用いて結晶配向性を測定した結果を図 11 と図 12 にそれぞれ示す。

表 1 成膜条件と成膜速度

	Sample.1	Sample.2
放電	マグネトロン+ICP	
全圧	5mTorr	
酸素流量	0.2sccm	0.36sccm
マグネトロン放電電流	300mA	
マグネトロン放電電圧	365V	348V
ICP RF 電力	200W	
成膜時間	60min	90min
膜厚	16000 Å	18000 Å
成膜速度	4.4 Å/s	3.3 Å/s

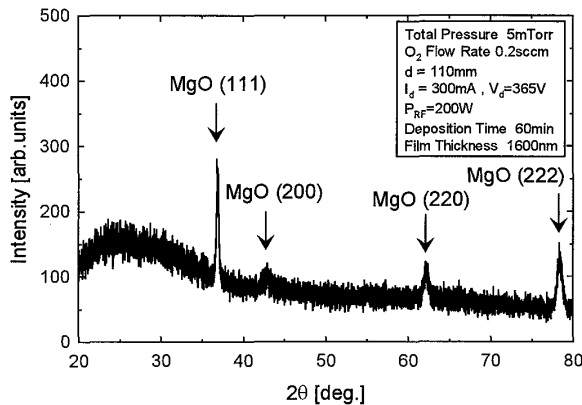


図 11. MgO 薄膜の配向性 (酸素流量 0.2sccm)

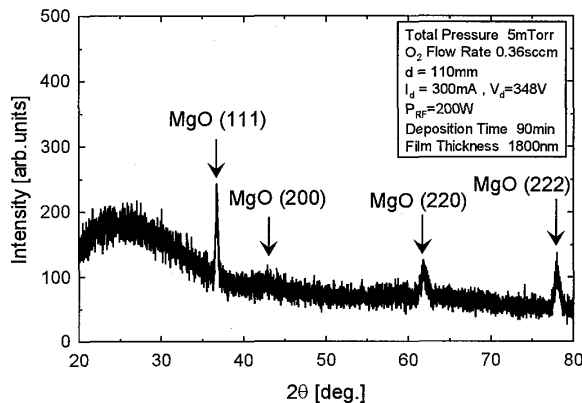


図 12. MgO 薄膜の配向性 (酸素流量 0.36sccm)

図 11 と図 12 は、いずれの条件でも MgO 薄膜が成膜できていることを示している。測定した成膜速度 (表 1 中に示す) は、Mg 薄膜成膜時と同等の数 Å/s であった。現在 PDP の電極保護膜として使用されている MgO 薄膜は (111) 面に強く配向したものがほとんどであるが、ICP を併用しない以前の成膜実験 [4] では確認できなかったこの (111) 面も今回確認された。薄膜の結晶配向性が変化する原因については今後詳細に調査する必要があるが、成膜速度が向上したこと、励起状態の Mg 原子や原子状酸素の基板入射束が増加したこと、さらに ICP によって基板温度が上昇することなどが原因であると考えられる。

図 13 に RF 電力を 0, 25, 50, 100, 200W と増加させたときの MgO 薄膜の配向性変化を示す。マグネトロン放電電力は 100W 一定である。低 RF 電力では (111) 面に配向した薄膜が得られているが、100W 以上の RF 電力を供給すると (200) 面や (220) 面への配向も生じている。成膜速度は、ICP を併用すると増加していることがわかる。これは前述した Mg イオンが Mg ターゲットを自己スパッタリングすることによる影響であると考えられる。

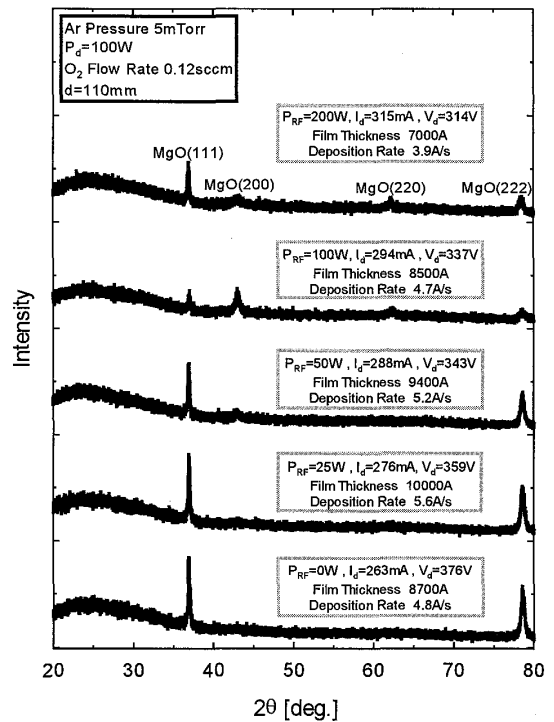


図 13. MgO 薄膜配向性の RF 電力依存性

6. まとめ

本研究では MgO 薄膜高速成膜のための反応性 IPVD 法の開発を目的として、まずスパッタ粒子を励起、電離するための ICP を生成し、そのプラズマパラメータをラングミュアプローブを用いて測定した。その結果、RF 電力 100 ~ 400W, Ar 気圧 10 ~ 50mTorr において、電子密度 10^{11}cm^{-3} 台、電子温度 2 ~ 3eV の典型的な ICP が生成されていることがわかった。

次に研究の第二段階としてプレーナマグネトロンと ICP の同時動作時に発光分光法、吸収分光法を用いてスパッタ粒子の挙動を観測した結果、以下の知見を得た。

- プレーナマグネトロン放電と ICP を併用させることによって、プレーナマグネトロン放電単独動作時には観測できなかった Mg 励起イオンスペクトルを観測できるようになり、Mg 励起原子発光に対する Mg 励起イオン発光の発光強度比は RF 電力の増加に伴って増加する。
- マグネトロンターゲットの放電電圧を一定として ICP の電力を増加させていくと、ICP がターゲット前面に生成することによってターゲットに流れ込むイオン電流が増加し、放電電流が増加する。
- マグネトロンの放電電力を一定としても RF 電力を増加することで、基底状態 Mg 原子密度が増加し、より大きな RF では減少する。

さらに、反応性 IPVD 装置での MgO 薄膜の成膜実験によって以下のことを明らかにした。

- 酸化物薄膜成膜時特有の酸素導入量とターゲット電圧の間に生じるヒステリシス特性を測定した結果、プレーナマグネトロン放電と ICP を併用した場合にはプレーナマグネトロン放電単独動作時と比較して、より多い酸素流量値までターゲットを金属モードの放電で維持できる。
- ターゲット側から導入していた酸素を基板付近に導入することでヒステリシスの幅はさらに拡大し、プレーナマグネトロン単独動作時でも (111) 面に配向した MgO 薄膜を数 Å/s の成膜速度で成膜することができる(ターゲットを金属モードの放電で維持しつつ基板だけで MgO 薄膜を成膜することが可能となった)。
- マグネトロン放電電力を一定として RF 電力を増加させていくと、ICP コイルに 100W の RF 電力を供給した時点でプレーナマグネトロン単独動作時には確認されなかった (200) 面や、(220) 面にも配向した薄膜が得られた。

以上より、本研究で提案している反応性 IPVD 法を用いると、以前の反応性スパッタリング法のデメリットである成膜速度が遅いという問題を解決できることが明らかになった。また、ICP によってスパッタ粒子を活性化することによって耐スパッタ性に優れているといわれる (220) 面にも配向した MgO 薄膜を成膜することも可能となった。今後は最適なターゲット - 基板間距離、マグネトロン放電電力、ICP に供給する RF 電力を決定していくことが必要である。また、基板ホルダーに RF バイアス機構を加える、ターゲット基板間距離の最適化するなどにより、更なる成膜速度、膜質の改善が必要であり、それと同時に MgO 薄膜の結晶配向性を決定する要因をさらに詳しく解明することが求められる。

謝 辞

実験と実験機器製作に協力いただいた森田優技官と平成 15 年度電気電子工学科卒論生の木下智史君に感謝します。

参考文献

- [1] 松田良信, 田代 佳, 小山 悠, 藤山 寛, “IPVD による MgO の高速反応性スパッタプロセス法の開発”, 第 48 回応用物理学関係連合講演会, 東京, 29aE2, No. 1, p. 109, March 2001.
- [2] Y.Matsuda, K. Tashiro, Y.Koyama and H.Fujiyama, Relation between Residual Oxygen Pressure and Film Crystallization in Reactive Sputtering of Mg Target, Proc. of the 25th Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, July 17-22 Nagoya, Vol. 2, 18a54, pp. 127-128, July 2001.
- [3] Y.Matsuda, K. Otomo and H. Fujiyama, Quantitative modeling of reactive sputtering process for MgO thin film deposition, Thin Solid Films, vol. 390, pp. 59-63, August 2001.
- [4] Y. Matsuda, K. Tashiro, K. Otomo, and H. Fujiyama, New Reactive Sputtering Model Considering the Effect of the Electron Emission Coefficiency for MgO Deposition, IEICE Trans. Electron. , vol. E84-C, no. 11, pp. 1667-1672, November 2001.
- [5] M. Yamashita, Y. Setsuhara, S. Kumagai, M. Kumagai, T. Shoji and J. Musil, Jpn. J. Appl. Phys. vol. 38 pp. 4291-4295, July 1999.
- [6] 株式会社 アルバック, 新版 真空ハンドブック (オーム社, 2002.)