

[研究論文] RF マグネトロンスパッタ法により
製作した MgO 薄膜の結晶性に及ぼす基板温度の影響
--材料分析室利用研究成果、その XXIX(2)--

後藤みき¹・今井雄貴²・光高諒³・中山玄⁴・三栖貴行⁵・荒井俊彦⁶

- ¹ 電気電子情報工学科
- ² 電気電子情報工学科卒業(現・富士通コンポーネント株式会社)
- ³ 電気電子情報工学科卒業(現・財団法人若葉台まちづくりセンター)
- ⁴ 電気電子情報工学科卒業(現・中日本ハイウェイ・エンジニアリング 東京株式会社)
- ⁵ ホームエレクトロニクス開発学科
- ⁶ 元電気電子情報工学科

Effect of substrate temperature on the crystalline of MgO thin films
by RF magnetron sputtering
--Research works accomplished by using materials analysis facilities: XXIX(2)--

Miki GOTO¹, Yuki IMAI², Ryo MITSUTAKA³, Hikaru YAMANAKA⁴, Takayuki MISU⁵
and Toshihiko ARAI⁶

Abstract

Magnesium oxide (MgO) thin films are great concern as electrode protection layer with very high secondary emission coefficient (γ) in the application such as plasma display panel (PDP). We have studied the effect of the substrate temperature on the crystalline structure and the secondary emission coefficient γ of MgO films. The MgO thin films have been fabricated by RF magnetron sputtering technique with various substrate temperatures of growth parameters. The secondary emission coefficient γ were estimated the breakdown voltage in Ne gas. The crystalline structure of the films was confirmed by X-ray diffraction (XRD) analysis.

As a result, the preferred orientation of MgO thin films was observed in the [200] plane at substrate temperature between room temperature and 700°C. For temperatures above 500 °C, [111] plane peak was observed. The secondary emission coefficient γ had a maximum at the substrate temperature of about 500°C.

Keywords : MgO thin films, substrate temperature, RF magnetron sputtering, XRD, secondary emission coefficient γ

1. まえがき

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) は二次電子放出係数 γ が高く, PDP の動作電圧の低下に寄与することが知られている^{1,2)}. MgO 薄膜の膜質は, 耐スパッタ性及び二次電子放出係数 γ に影響を与える. この二次電子放出係数 γ が高いほど放電開始電圧が低下する. MgO 焼結体ターゲットとアルゴンと酸素

(Ar/O₂) の混合ガスを用いた RF マグネトロンスパッタリングにより堆積させた MgO 薄膜の γ 係数測定が行われている. ネオン (Ne) 放電の場合の γ 係数は 0.1~0.3 が得られている^{3,4)}. MgO 薄膜の高い電子放出を冷陰極管などの高い放電開始電圧を必要とする光源に応用した例として, ニッケル円筒電極の内壁に MgO 薄膜を形成する試みがなされている. この電極を用いた細管ランプの駆動電圧が市販に用いられているニッケル電極のそれと比べ著しく低減できることが報告されている⁵⁾.

一方, 基板温度 150°C一定としてスパッタリングガス Ar に少

量の N_2 を添加することによりチャンパー内に残留している H_2O と N_2 が反応し、水素除去の効果が得られ、 MgO 薄膜の $MgO[200]$ 面の配向性が良くなることが報告されている⁶⁾。 MgO 単結晶の γ 係数は結晶方向と関係があると指摘されている¹⁾。従って N_2 添加と基板加熱により MgO 薄膜の結晶性が良くなれば、この薄膜の γ 値は増加することが期待される。

本研究では Ar 単ガスと Ar/ N_2 スパッタガスを使用し MgO 薄膜を作製した。この MgO 薄膜の γ 係数に及ぼす配向性や結晶性と成膜時の基板温度の関係を調べたので報告する。

2. 実験装置および測定方法

Fig.1 は MgO を成膜した RF マグネトロンスパッタ装置の概略図である。陰極には $\phi 50 \times 3$ mm の MgO 焼結体のターゲットを用いて、陽極には 10×10 mm のガラス基板またはシリコン (Si) 基板を設置した。成膜条件として電極間距離を 50 mm、成膜ガスを Ar/ N_2 、総流量 15 sccm、ガス圧力を 0.5 Pa、RF 電力を 100 W、成膜時間を 120 min 一定にし、基板温度を加熱しない放電熱のみの $60^\circ C$ から $700^\circ C$ まで変化させた。次に基板温度により成膜速度が異なるため、膜厚が $0.45 \mu m$ になるように成膜時間を変えた。この場合の成膜ガスは Ar100% を使用し、ガス圧力を 2 Pa 一定とした。薄膜の厚さは触診式膜厚段差計を用いて測定した。結晶性の評価には X 線回折装置 (Cu $K\alpha$ 線) を用いて測定した。 γ 係数はネオン (Ne) ガス放電中の放電開始電圧を測定することにより算出した。

3. 実験結果および考察

3.1 N_2 ガスの混合割合と γ 係数

Fig.2 は MgO 薄膜の γ 係数と N_2 濃度との関係を示す。室温において、ガス圧力 0.5 Pa 一定とし、Ar ガスに N_2 を微量添加すると γ 係数は N_2 濃度 7% 付近まで急激に増加し、それ以上の N_2 濃度で飽和した。Ar 単ガスで成膜した MgO 薄膜の γ 係数は 0.21 となり、Ar/7% N_2 混合ガスで成膜した MgO 薄膜では約 0.27 であった。 N_2 ガス添加による MgO 薄膜の γ 係数は、Ar 単ガスのものより約 30% 増加した。

3.2 MgO 薄膜の γ 係数の温度特性

Fig.3 は Ar/7% N_2 で成膜した成膜レートと基板温度との関係を示す。基板温度を $60^\circ C$ から $700^\circ C$ に上昇させるとともに MgO 薄膜の成膜レートは 3 nm/min から 1.5 nm/min に減少した。従って膜厚は約 360 nm から 180 nm に減少した。

Fig.4 は Ar/7% N_2 で成膜した MgO 薄膜の γ 係数と基板温度との関係を示す。 γ 係数は基板温度の増加とともに緩やかに増加し、 $500^\circ C$ で最大を示し、 $600^\circ C$ で僅かに減少した。

3.3 MgO 薄膜の結晶性と基板温度

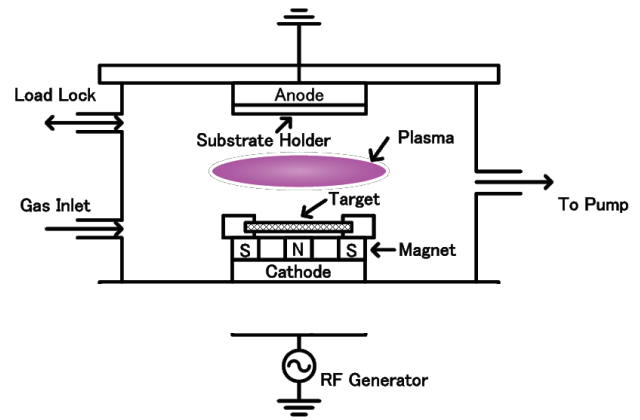


Fig. 1 RF マグネトロンスパッタ装置概略図

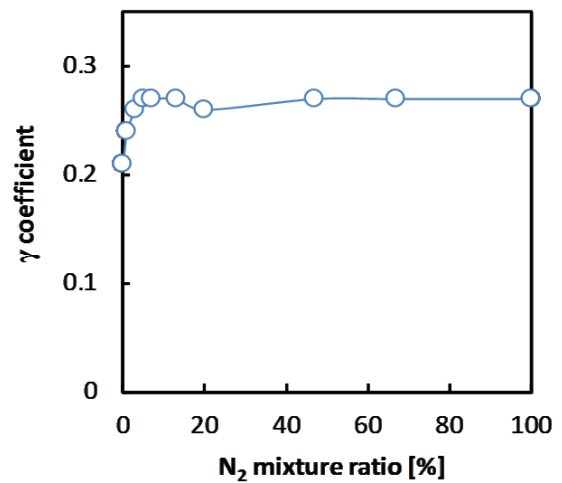


Fig. 2 γ 係数と N_2 濃度の関係

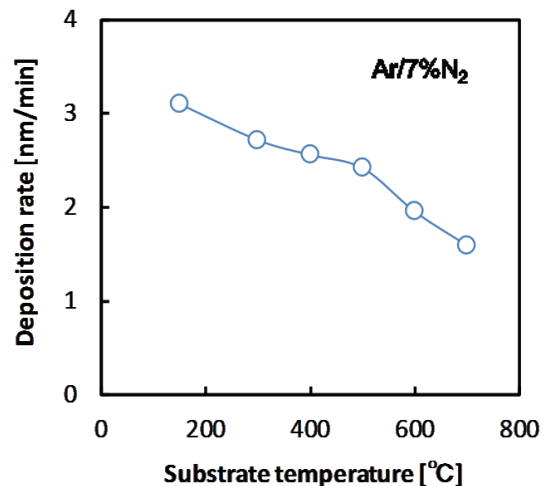
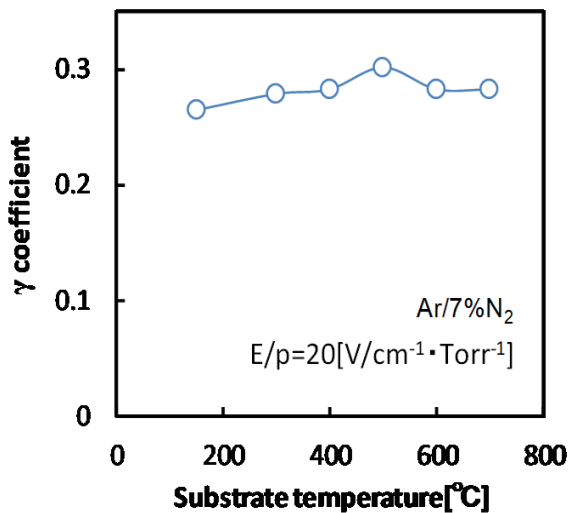


Fig. 3 成膜速度と基板温度の関係

Fig.5 はガス圧力 0.5 Pa、Ar/7% N_2 で 120 min 成膜した MgO 薄膜の各配向面の X 線回折強度と基板温度との関係を示す。 $MgO[200]$ 、 $[220]$ 配向面の回折強度は、基板温

Fig. 4 γ 係数と基板温度の関係

度の上昇とともに大きくなり、約 300~400°Cで最大を示した。MgO[111]配向面の回折強度は、基板温度 400°C以上で現れ始め 600°C以上で飽和の傾向を示した。X線回折強度はサンプルが厚くなればなるほど大きくなるため、300°C以上でMgO[200]、[220]配向面の回折強度が減少するのは、膜厚が温度上昇とともに薄くなることによることが考えられる。そこで成膜温度ごとの成膜速度から各基板温度で同じ膜厚約 0.45 μm になるように成膜時間を調節することにした。

Fig.6 はガス圧力 2 Pa, Ar100%で膜厚を約 0.45 μm になるように成膜した MgO 薄膜の X 線パターンを示す。しかし、膜厚は 0.41~0.51 μm となり 2 Pa でもなかなか同じ膜厚に成膜することは困難であった。MgO[200]配向面の回折強度は温度上昇とともに大きくシャープに現れた。ガス圧力 2 Pa では MgO[220]配向面や 500°Cでの MgO[111]配向面の回折強度は観測できなかった。基板温度 700°Cでは MgO[111]、[222]配向面の回折強度を観測できた。

次にガス圧力 2 Pa, Ar100%で膜厚を約 0.45 μm になるように成膜した MgO 薄膜の X 線パターンから求めた回折強度の半値幅と基板温度の関係を Fig.7 に示す。MgO[200]配向面の半値幅について 1 回目の測定と 2 回目の測定は□で、その平均を実線で、MgO[111]の半値幅は○で示している。基板温度の上昇とともに半値幅が狭くなり、高温にすると結晶性が良くなることが分かる。

Fig.8 はガス圧力 0.5Pa, 成膜時間 120min としたときの MgO 薄膜の各配向面の半値幅と基板温度との関係を示す。Ar/7%N₂ 混合ガスで成膜した各配向面の半値幅を実線で、基板温度 300°Cと 600°Cの Ar100%で成膜したものの半値幅を○△□◇で示している。各基板温度の Ar/7%N₂ 混合ガスで成膜した MgO[200]配向面の半値幅の値と Fig.7 で示した Ar100%の値が一致している。よって、基板温度が 300°C以上では N₂ ガスを添加しても MgO[200]配向面には

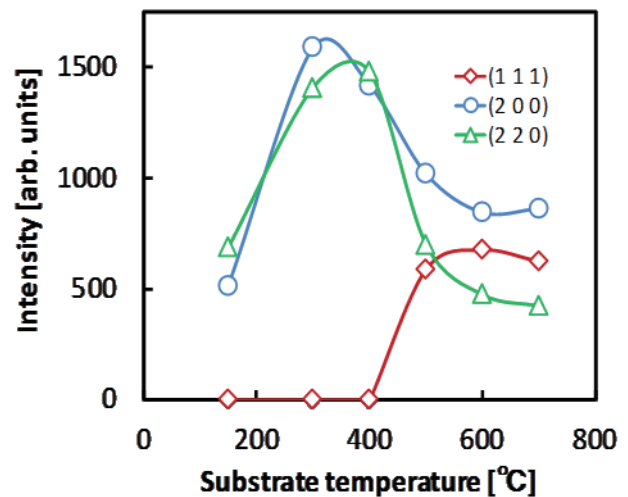


Fig. 5 各配向面の X 線ピーク強度と基板温度の関係

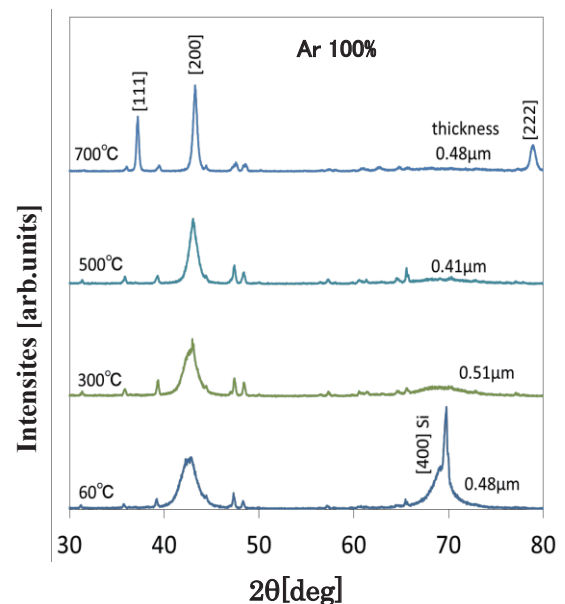


Fig. 6 基板温度の違いによる X 線パターン

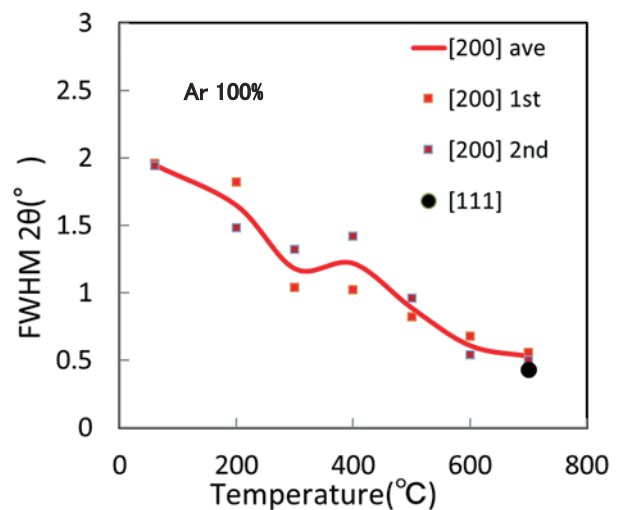


Fig. 7 Ar 単ガス成膜における X 線ピークの半値幅と基板温度の関係

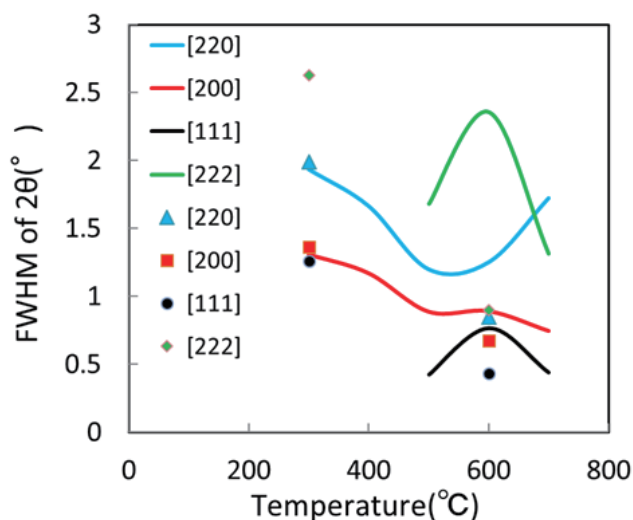


Fig. 8 X線ピークの半値幅と基板温度の関係

影響を及ぼさないように思われる。Ar/7%N₂混合ガスで成膜したMgO[111], [222]配向面の半値幅が600°Cでピークを示すことからN₂ガスがなんらかの影響を与えていると思われる。

Fig.4で γ 係数が基板温度500°Cまで増加したのはMgOの各配向面の半値幅が狭くなり結晶性が良くなっているためと考えられる。600°Cで γ 係数が僅かに減少しているのはMgO[111], [222]配向面の結晶性が悪くなるためと考えられる。MgOの各配向面での仕事関数の大きさは ϕ [220] > ϕ [200] > ϕ [111]となっているため¹⁾, MgO[111]配向面の結晶性の変化は電子放出には大きく影響すると考えられる。

3. まとめ

RFマグネトロンスパッタ装置で基板温度を変えてMgO薄膜を製作した。製作時の基板温度とMgO薄膜の γ 係数と結晶性を調べ、以下の結果を得た。

- (1) 基板加熱をしない60°Cでは、N₂ガスを7%以上添加することで、MgO薄膜の γ 係数が約30%増加した。
- (2) Ar/7%N₂混合ガス、基板温度500°Cで成膜したMgO薄膜の γ 係数が最も高く優れていた。
- (3) 基板温度60~700°Cでは、より高温で成膜したものがMgO[200]配向の結晶性が良くなり、300°C以上ではN₂添加の影響は見られない。
- (4) 仕事関数の小さいMgO[111]配向面の結晶性が γ 係数に及ぼす影響が大きい。

終わりにX線回折測定において、ご支援いただいた応用化学科の竹本稔教授に感謝いたします。

参考文献

- [1] E.H.A.Choi, J.Y.Lim, Y.G.Kim, J.J.Ko, D.L.Kim, C.W.Lee and G.S.Cho: Secondary electron emission coefficient of a MgO single crystal, J.Appl.Phys.,86,pp.6525-6527 (1999).
- [2] G.Auday, Ph.Guillot and J.Galy: Secondary emission of dielectrics used in plasma display panels, J.Appl.Phys., 88, pp.4871-4874(2000).
- [3] K.S.Moon, J.W.Lee and K.W.Whang: Electron ejection from MgO thin films by low energy noble gas ions: J.Appl.Phys.,86,pp.4049-4051 (1999).
- [4] T.Misu, M.Sugimoto, M.Namie, M.Goto and T.Arai: Discharge characteristics of MgO thin films deposited by sputtering, 28th ICPIG Prgue, Czech Republic, pp.1221-1223(2007).
- [5] 後藤みき, 中村有佑, 三栖貴行, 荒井俊彦: 細管冷陰極放電ランプ用MgO膜付Ni円筒電極の放電特性, 照学誌, 98, pp.225-227(2014).
- [6] Y.Misaki, M.Mikawa and K.Hamasaki: Effect of N₂ partial pressure on the structure of MgO thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering with single-crystal MgO target, J.Vac.Sci.Technol., A15,pp.48-51(1997).