

MgO薄膜の高速成膜に向けたホットカソードRFスパッタリング用の 高熱応力耐性ターゲットの提案

Proposal of hot cathode RF sputtering target with high thermal stress tolerance for high rate deposition of MgO thin film

宮崎 大輝^{a)†}・廣川 祐生^{a)}・Seong-Jae Jeon^{a)}・清水 章弘^{a)}・岩谷 幸作^{b)}
日向 慎太郎^{a)}・小川 智之^{a)}・斉藤 伸^{a)}

^{a)} 東北大学大学院工学研究科, 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-05 (〒980-8579)

^{b)} 株式会社豊島製作所, 東松島市下野本 1414 (〒355-0036)

Daiki Miyazaki^{a)†}, Yuki Hirokawa^{a)}, Seong-Jae Jeon^{a)}, Akihiro Shimizu^{a)}, Kosaku Iwatani^{b)},
Shintaro Hinata^{a)}, Tomoyuki Ogawa^{a)}, and Shin Saito^{a)}

^{a)} Graduate School of Engineering, Tohoku University, 6-6-05 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan

^{b)} TOSHIMA Manufacturing Co., Ltd., 1414 Shimonomoto, Higashimatushima 355-0036, Japan

A high thermal stress tolerant target for hot cathode RF sputtering is proposed for high rate deposition of MgO thin film. Porous structure is proposed that mitigates thermal stress at various locations in the target. Targets were prepared by mixing MgO powder with pore forming material, first baking off the resin in air to secure vacancies, and then sintering the MgO by raising the temperature to 1600°C. By appropriately selecting the material, diameter of the pore forming material, and sintering temperature, it was possible to leave vacancies in the target after sintering. Furthermore, the deposition rate of the hot cathode sputtering with the porous MgO target that had a pore diameter of 150 μm was 0.71 nm/s, which was 3.6 times faster than the normal cold cathode sputtering with the MgO target with Cu backing plate.

Key words: RF sputtering, hot cathode, MgO thin film, high rate deposition, pore forming material, porous structure target, high thermal stress tolerant

1. はじめに

酸化物の絶縁体薄膜は、半導体メモリ¹⁾、磁気記録媒体^{2,3)}、スピントロニクスデバイス⁴⁾等の先端電子デバイスに応用されている。特に高い耐熱性、熱伝導特性、電気絶縁性、2次電子放出能を有するMgO⁵⁻⁶⁾はその特長を活かしてプラズマディスプレイ内の誘電体の保護層として実用化された材料であり⁷⁻⁸⁾、この例に限らず、高い性能をデバイスに付与しつつ実生産に供するためには作製法は極めて重要である。MgOの成膜技術としてはスパッタリング法が有用であり、中でもRFマグネトロンスパッタ法はリアクティブスパッタ法やパルスDCスパッタ法と比べて組成制御が容易な点で好適であり、成膜速度を一般の金属材料程度まで高速化することが実用上期待されている。一般にRFスパッタリングにおいて成膜速度を向上させるにはカソードへの投入電力を増加させればよいが、その場合Arイオンの衝撃エネルギーによってターゲットの温度が上昇し、① ターゲットと銅製のバックングプレート (BP) とを接着しているIn (融点: 157 °C) が溶けてBPが外れてしまうこと、② ターゲット素材内の厚み方向や面内方向に温度分布が生じ熱応力が蓄積して破断してしまうことが問題となり現実的には投入電力を高められない。一方でMgOは粉末状にするなどの工夫により素材を高

温にしてRFスパッタすると著しく成膜速度が速くなることが知られている⁹⁾。そこで高電力を投入して素材が高温になっても不具合を生じない高熱耐性MgOターゲットの開発に取り組んだので報告する。

2. 実験方法

実験にはプレーナー配置式 RF マグネトロンスパッタリング装置を用いた。Fig. 1 にカソード断面の模式図を示す。ターゲット素材の断熱のため、ターゲットには銅製の BP を用いず素材のみとし、水冷カソードプレートとターゲットとの間に厚さ 2 mm の SiO₂ プレート挿入した。プレートおよびターゲットの形状は直径 4 インチ円盤、ターゲット-基板間距離は 60 mm、マグネロン用の磁石には中心と外周の 2 極の一般的なサマリウムコバルト磁石を用いた。薄膜はガラス基板上に成膜した。

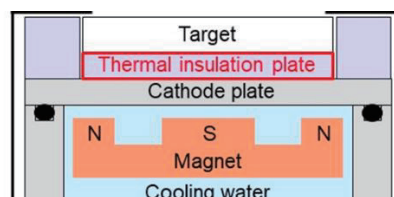


Fig. 1 Schematics of cathode with thermal insulation plate inserted between cathode plate and target.

Corresponding author: D. Miyazaki
(e-mail: miyazaki.daiki.t3@dc.tohoku.ac.jp).

プラズマの発光スペクトルは分光光度計,膜厚測定は楕円偏光解析法を用いて測定した。

3. ホットカソード RF スパッタリングにおける MgO の高速成膜とその課題

3.1 ホットカソード RF スパッタリングの概要

MgO は通常の金属材料と異なり, 素材を高温化することによりスパッタ成膜速度を高められることが知られている。2008年にパナソニック社がプラズマディスプレイを開発していた際の論文によると, MgO ターゲットの冷却を可能な限り抑制し, スパッタ時の Ar イオンの衝撃エネルギーを有効に素材高温化に活用すると成膜速度を高速化できることが報告されている⁹⁾。具体的には通常の Cu 製 BP の冷却 MgO ターゲットでは成膜速度は 0.15 nm/s であるのに対し, BP を SiO₂ とし粉末の MgO を敷き詰めてターゲットとした場合には 4.7 nm/s となり, 約 30 倍も高速化されている。この成膜速度は冷却した一般的な金属ターゲットの場合と同程度, もしくはそれより速い成膜速度である。水冷カソードを断熱して素材を高温化させる手法であるため, 彼らはこの成膜方法をホットカソード法と呼んでいる。粉状の素材では実生産用のターゲットにはそぐわないため, 我々はホットカソード法による MgO の成膜を板状のターゲットで実施する方法を模索した。

我々の成膜装置 (Fig. 1 参照) を用いてホットカソード法の検証実験を行った結果を説明する。Fig. 2 にプロセスフローと放電時のプラズマ状態および放電直後のターゲットの赤熱状態を示す。この実験ではターゲットに BP 無しの円盤状高密度 MgO を使い, カソードの投入電力を 5 分ごとに 250 W ずつ上げ, 1000 W になったところで 30 分間放電を継続した。まず, 放電時のプラズマの状態に注目すると, 投入電力の増加にともない, 徐々に赤紫色 (Ar の発光) から緑色 (Mg の発光) に変化していくことがわかる。Fig. 3 には投入電力を変化させた際の放電スペクトルを Ar の発光強度で規格化して示す。投入

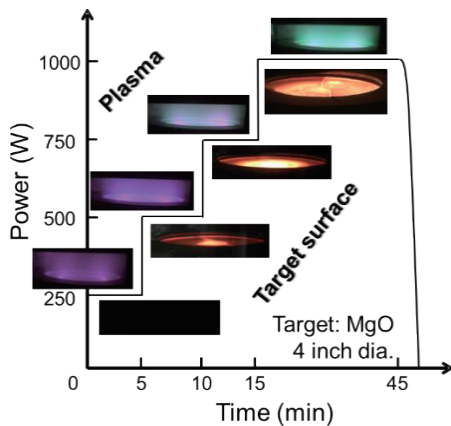


Fig. 2 Process flow of hot cathodic RF sputtering with plasma emission and red-heat state of MgO target just after discharge.

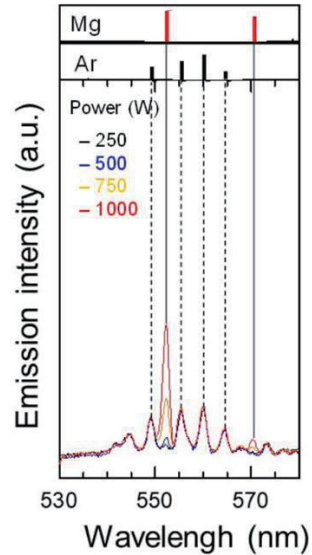


Fig. 3 Emission spectra during discharge under Ar gas atmosphere of 4 Pa with MgO target at various RF powers.

電力の増加にともない Ar の発光線の強度に対する Mg の発光線の強度比は著しく増加している。このことは, 投入電力増加にともなう Ar イオン密度の増加比以上に, 空間にスパッタされている Mg の量比が増えていること, つまり成膜速度は投入電力増に対して比例以上に著しく速くなっていることを示唆している。次に放電直後のターゲット表面の状態に注目すると, 投入電力 500 W 以上では投入電力の増加につれてターゲットの中心から赤熱領域が拡張していく様子が確認された。本報告では触れていないが, 多くの絶縁体でホットカソード RF スパッタを試したところ, ターゲットのエロージョン部分がリング状に赤熱した。このことも考え併せると, MgO ターゲットの場合の中心から赤熱する現象は, 素材の熱伝導率が高いためにエロージョン

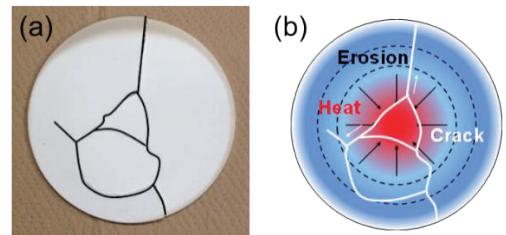


Fig. 4 (a) Cracked target after discharge and (b) schematics of red-heat state of target with cracking.

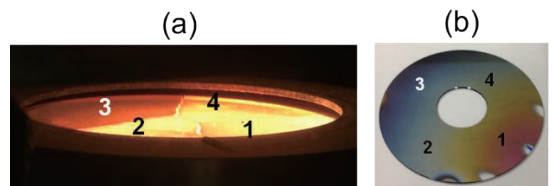


Fig. 5 (a) Red-heat target just after discharge, and (b) thickness distribution of thin film on glass substrate placed in front of target (a).

部分で受けた Ar イオンからの衝撃による熱エネルギーが周囲に伝搬する結果、散逸しづらい中心部が高温化してもらえたと考えられる。

3.2 ホットカソード用ターゲットの課題

ホットカソード法で放電を行った後の MgO ターゲットを確認したところ、亀裂や破断が生じてしまうことがわかった (Fig. 4 の (a)). 破断状態に注目すると 120°方向や円弧上に亀裂が入る特徴があり、面内径方向の応力により破断が発生したと推察される。ターゲットの赤熱状態と亀裂・破断状況を重ね合わせると比較的よく対応するため (Fig. 4 の (b)), 120°方向亀裂は中心付近の温度上昇による径方向への等方的な体積膨張により、円弧状亀裂は径方向の低温部と高温部での熱応力差により生じたものと推察される。ホットカソードプロセスの場合、ターゲットの破断は薄膜形成にも甚大な影響をもたらす。Fig. 5 (a) に破断した MgO ターゲットの放電直後の赤熱状態 (a) と、そのターゲット上に設置したガラスディスク基板の着膜状態の写真 (b) を示す。ターゲットは各々異なる面積の小片に割れており、小片体積が小さいほど赤熱される結果、小片体積に応じた温度分布が発生している。この温度分布は基板上的着膜の干渉色分布とよく対応していることから、膜厚分布をもたらしていることが自明である。したがって、熱応力差による破断をもたらすターゲット素材内の温度分布として、特に面内方向の分布への対策が必要である。

4. 高熱応力耐性を有するターゲット構造とその作製方法の提案

4.1 熱応力を分散させるターゲットの構造

ターゲットに高い熱応力耐性を付与するためには熱膨張によ

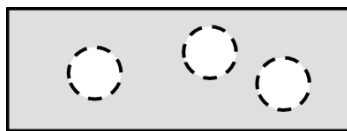


Fig. 6 Porous structure to relieve thermal stress.

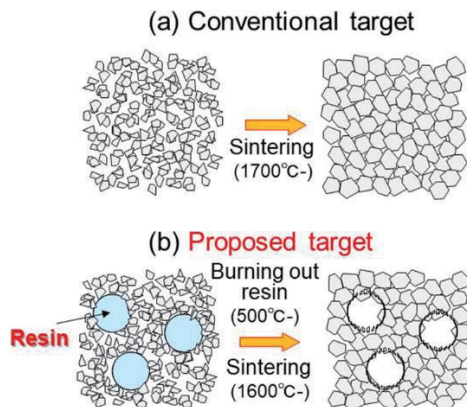


Fig. 7 (a) Conventional target fabrication methods and (b) specific fabrication methods for porous structure targets.

る応力をターゲット内各所に分散させて緩和することが有用である。これを実現するためには、ターゲット内に空孔を多数設けることが有効ではないかと考え、Fig. 6 に示すポーラス構造ターゲットを提案する。

4.2 ポーラスターゲットの作製方法

Fig. 7 に今回提案するMgOポーラスターゲットの具体的な作製方法を示す。まず原料のMgO粉と造孔材の球状樹脂、結合剤樹脂とを均一に混ぜ込み型に詰める。これらの樹脂は炭素・酸素・水素から構成されるカーボン、アクリル、フェノール系材料である。次に大気中での昇温により結合剤と造孔材を焼き飛ばし (CO₂, H₂Oとして気化させ) 1500 °Cで仮焼結して空孔を確保する。さらに再度1600 °Cに昇温し、保持時間を適度に変化させることによりMgOを徐々に焼結させポーラス架橋構造を安定化させるという方法を採用した。技術的には、造孔材を添加した混合原料粉を昇温させ造孔材を完全に焼散させてMgOを焼結させながらも空孔を残すことが課題であり、実際には造孔材の寸法・添加量に応じた保持時間の最適化が必要となる。尚、一般的な高密度MgOターゲットは原料粉を1700 °C以上で焼結させて作製されている。

Table 1 Porous MgO targets fabricated by varying amount of porous material to be mixed in.

Resin content (wt%)	5	15
Resin size (μm)	230	230
Sintering temperature (°C)	1600	1600
Density (g/cm ³)	2.45	2.09
Target surface		

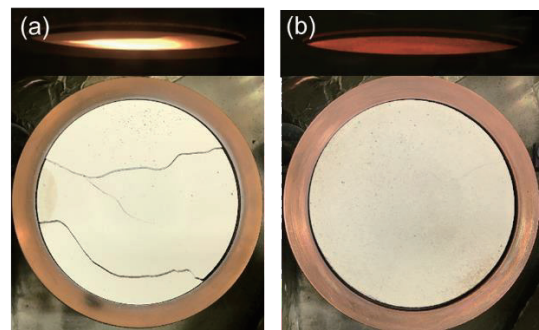


Fig. 8 Red-heat state and surface condition of porous MgO target after discharge [(a) 5 wt% addition, (b) 15 wt% addition].

5. 開発したポーラスターゲットとその熱応力

5.1 造孔材添加量の効果

まず、混ぜ込む造孔材の添加量を検討した。添加量は 5, 15 wt% の 2 種類とし、造孔材サイズ・焼結温度は 230 μm 、1600 $^{\circ}\text{C}$ 一定とした (Table 1)。作製したターゲットの密度を測定したところ、造孔材 5 wt% が 2.45 g/cm^3 、15 wt% が 2.09 g/cm^3 と MgO の理論値の 3.58 g/cm^3 よりも密度が低下していることから、空孔が形成されていることが予想される。そこで実際に放電を行い、熱応力耐性の確認を行った。

Fig. 8 に放電直後の赤熱状態とターゲットの破損状況を示す。造孔材の添加量が 5 wt% のポーラスターゲット (Fig. 8(a)) はいびつな形状で赤熱化しており、放電後のターゲットは 120 $^{\circ}$ 方向や円弧上に破断していた。一方 Fig. 8 (b) に示す造孔材の添加量が 15 wt% のポーラスターゲットでは、放電直後のターゲットに不均一な赤熱は認められず破断しなかった。熱応力耐性が高いことが伺える。

5.2 空孔寸法の効果

次に空孔寸法の効果を調べるために、造孔材添加量を 15 wt% 一定とし、混ぜ込む造孔材の大きさを検討した。一例として Fig. 9 に造孔材の直径を 10 μm 、焼結温度を 1600 $^{\circ}\text{C}$ とした場合の MgO ポーラスターゲット表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。ターゲットに多数の空孔が形成されていることがわかる。Table 2 に造孔材の直径を 230 - 10 μm と変化させて作製した MgO ポーラスターゲットの諸元を示す。焼結温度は 1600 $^{\circ}\text{C}$ 一定とし、密度はおおよそ一定になるように作製した。SEM 像によると、焼結後の空孔径は造孔材寸法よりも縮小するが、焼結後でもターゲット内に空孔を残していることが確認できる。そこでこちらも熱応力耐性の確認するために実際に放電を行った。

Table 3 に MgO ポーラスターゲットの諸元、1000 W 投入放電後のターゲットの状況、ならびに成膜速度を示す。まず放電

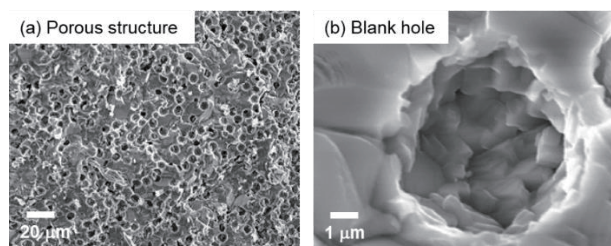


Fig. 9 SEM images of (a) porous structure and (b) blank hole for MgO porous target sintered with pore forming material of 10 μm in diameter under temperature of 1600 $^{\circ}\text{C}$.

後の赤熱状況については空孔径を 150 μm から縮小していくほど、不均一に赤熱化していくことがわかった。そこで放電後のターゲットを確認すると、空孔径が 100 μm の段階ですでに破断しており、5 μm では破断が複雑化していることがわかった。破断の仕方に注目すると、前節で示した造孔材の添加量 5 wt% のターゲットの割れ方とは全く異なり、特定の起点から亀裂が広がっているように見受けられる。破断面を見ると茶色の変色を確認された。このことは造孔材の主成分である C がポーラスターゲット中に残存していたことを示唆している。したがって、添加量を固定して空孔寸法を縮小した場合に見られるターゲットの破断は、ターゲット中に残存した造孔材がガス化する際に体積膨張するためにもたらされるものと推察している。

破断しなかった空孔径が 150 μm のポーラスターゲットで作製された MgO 薄膜の成膜速度 (1000 W 投入) を評価したところ、0.71 nm/s であった。これは同一成膜装置で冷却カソード上の銅製裏板上に In ボンディングした一般的な MgO ターゲットを用いた場合の限界投入電力 500 W の条件で作製した試料の成膜速度 0.20 nm/s に比して 3.6 倍高速であった。今回の実験では手持ちの RF 電源の都合で投入電力 1000 W までしか検証できなかったが、本ターゲットは熱応力耐性が高くさらに高電力を投入が可能であるため、実際はより高速な成膜が実施できると考えられる。

Table 2 Porous MgO targets sintered with pore forming material of 230 - 10 μm in diameter under 1600 $^{\circ}\text{C}$.

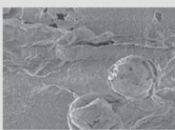
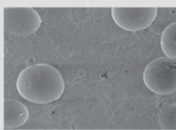
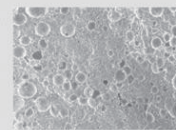
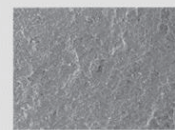
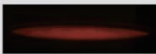

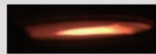

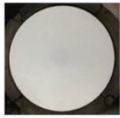
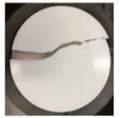

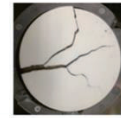



Resin size (μm)	230	180	55	10
Sintering temperature ($^{\circ}\text{C}$)	1600	1600	1600	1600
Density (g/cm^3)	2.09	2.29	2.52	2.67
Microstructure ($\times 200$)				
Pore size (μm)	~150	~100	~50	~5

Table 3 Thermal stress tolerance and deposition rate of porous MgO targets with different pore sizes discharge with RF power of 1000 W/4 inch^φ.

Pore size (μm)	150	100	50	5
Red heat state				
Damage state				
Cross-section	×			
Discoloration	×	×	Brown	Brown
Deposition rate (nm/s)	0.71	1.58	1.87	2.35

5.3 熱応力耐性向上のためのポーラスターゲットの設計指針

本研究では造孔材の添加量や空孔の寸法を変化させてポーラスターゲットを作製し、その熱応力耐性を検討した。その結果、添加量を 15 wt%，造孔材径 230 μm（空孔径 150 μm）としたポーラスターゲットが最も高い熱応力耐性を有していた。造孔材については、熱応力の緩和と焼き飛ばしの際のガス抜きのため、適切な添加量と造孔材径の組み合わせ最適条件が存在するものと考えられる。素材粉と造孔材の均一な混合技術、均一温度下での焼結技術を追求することにより、ポーラス MgO ターゲットの熱応力耐性をさらに高められると考えられる。

6. まとめ

MgO の RF スパッタリングでは、Ar イオンの衝撃エネルギーにより素材温度を高温度化して放電する方法であるホットカソード法により著しく成膜速度を速くできることが知られている。本研究では高電力を投入してターゲット素材が高温度になっても破断を生じないホットカソード法用の高熱応力耐性を有する板状の MgO ターゲットを開発した。ターゲットに高熱応力耐性を付与するためには熱膨張による応力をターゲット内各所に分散させて緩和することが有用であると考え、ターゲット内に多数の空孔を設けたポーラス構造ターゲットを提案した。具体的な作製方法として、① 原料の MgO 粉と造孔材の球状樹脂、結合剤樹脂とを均一に混ぜ込み型に詰める。② 大気中での昇温により結合剤と造孔材とを焼き飛ばし 1500 °C で仮焼結して空孔を確保する。③ 再度 1600 °C に昇温し、温度保持時間を適度に変化させることにより、徐々に MgO を焼結させてポーラス架橋構造を安定させるという方法を採用した。作製したポーラス MgO ターゲットにおいては、造孔材の添加量が 15 wt%，空孔径が 150 μm のポーラスターゲットが最も高い熱応力耐性を有していた。また、成膜速度は同一成膜装置で冷却カソード上の

銅製 BP 上に In ボンディングした一般的な MgO ターゲットを用いた場合に比べて 3.6 倍も高速化されていた。本研究では RF 電源の都合で投入電力 1000 W までしか検証できなかったが、本ターゲットは熱応力耐性が高くさらに高電力を投入しても破断しないため、実際はさらに高速な成膜が可能である。

謝辞 本研究の一部は、JST 研究成果展開事業マッチングプランナープログラム「企業ニーズ解決試験」（課題番号：J160001046）ならびに情報ストレージ研究推進機構（Advanced Storage Research Consortium: ASRC）からの研究助成を受けて実施された。

References

- 1) M. Okuyama: *J. Surf. Sic. Soc. Jan.*, **17**, 648 (1996).
- 2) B. Xu, Z. Cen, J. H. Goh, J. Li, K. Ye, J. Zhang, H. Yang, Y. T. Toh, and C. Quan: *IEEE Trans. Magn.*, **49**, 2559 (2013).
- 3) J. Hu, K. M. Cher, B. Varghese, B. Xu, C. Lim, J. Shi, Y. Chen, K. Ye, J. Zhang, C. An, and W. Tsai: *IEEE Trans. Magn.*, **52**, 3200306 (2016).
- 4) D. D. Djayaprawira, K. Tsunekawa, M. Nagai, H. Mashara, S. Yamagawa, and N. Watanabe: *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 092502 (2005).
- 5) E. H. Choi, J. Y. Lim, Y. C. Kim, J. J. Ko, D. I. Kim, C. W. Lee, and C. S. Cho: *J. Appl. Phys.*, **86**, 6525 (1999).
- 6) G. Aday, P. Guillot, and J. Galy: *J. Appl. Phys.*, **88**, 4871 (2000).
- 7) K. Uetani, H. Kajiyama, A. Kato, A. Takagi, I. Tokomoto, Y. Koizumi, K. Nose, Y. Ihara, and T. Minemura: *Mater. Trans.* **42**, 411 (2001).
- 8) K. Uetani, H. Kajiyama, A. Kato, A. Takagi, T. Hori, I. Tokomoto, K. Nose, Y. Ihara, and T. Minemura: *Mater. Trans.* **42**, 1870 (2001).
- 9) M. Terauchi, J. Hashimoto, H. Nishitani, Y. Fukui, M. Okafuji, H. Yamashita, H. Hayata, T. Okuma, H. Yamanishi, M. Nishitani, and M. Kitagawa: *J. SID*, **16/12**, 1195 (2008).

2022年11月14日受理, 2023年1月14日採録