

## MgO スパッタ薄膜の構造特性：絶縁破壊およびスクラッチ損傷

江上 傑\*<sup>1</sup>, 村瀬 史弥\*<sup>2</sup>, 田端 美咲\*<sup>3</sup>, 小曾根 良介\*<sup>4</sup>, 中野 武雄\*<sup>5</sup>, 馬場 茂\*<sup>6</sup>

### Structural Properties of Sputtered MgO Films: Dielectric Breakdown and Scratch Failure

Takashi EGAMI\*<sup>1</sup>, Fumiya MURASE\*<sup>2</sup>, Misaki TABATA\*<sup>3</sup>, Ryosuke KOSONE\*<sup>4</sup>,  
Takeo NAKANO\*<sup>5</sup>, and Shigeru BABA\*<sup>6</sup>

**ABSTRACT** : Structural properties of magnesium oxide (MgO) thin films are discussed from the dielectric breakdown measurement. Films of MgO of about 80 nm in thickness were prepared by rf-sputtering in an argon atmosphere at pressures of 0.24, 1.32 and 2.85 Pa. The breakdown took place suddenly in a staircase voltage-elevation measurement. Films sputtered at low pressures had a high breakdown strength. We observed a slow breakdown by employing the current-limitation mode, and a characteristic behavior appeared in the  $I$ - $V$  profiles. As the current increased, the voltage was apt to decrease in films sputtered at 0.24 Pa, but it increased in films prepared at high pressures. The difference also appeared in the surface morphology of the breakdown points and the mechanical damage of the films in the scratch test. The correlation suggests that the grain boundary structure of MgO films plays an important role on these fracture properties.

**Keywords** : MgO; Dielectric breakdown;  $\gamma$ -effect; Scratch failure

(Received October 3, 2013)

### 1. 研究の背景・目的

酸化マグネシウム (MgO) は、塩化ナトリウム結晶構造をもつ高融点の絶縁体である。電気抵抗率が高く、イオン衝撃にともなう二次電子放出率 ( $\gamma$  効果) が大きく、耐スパッタ性に優れ、可視波長域の光学透過率が高いことなどから、プラズマ表示セル内壁で電極保護膜として利用されている。ただし、MgO膜に正イオンが入射して電子が出ていく  $\gamma$  効果では、絶縁体のMgO膜に正電荷が溜まるばかりで定常的な二次電子放出は期待できないはずである。しかし実際には、二次電子は捕集電極に一定の電位をかけることで安定な電流として観測できる。われわれもこれまで、Si基板上に製膜したMgO膜にイオン

ビームを照射しながら、試料面に対向して配置したコレクター電極に電位  $V_c$  を与えて二次電子電流  $I_s$  を測定している<sup>1)</sup>。  $V_c=0$  (=基板の電位) では全く電流が流れないが、ある程度の正電位になると電流が流れ始め、さらに電位上昇とともに増え、やがて飽和する (Fig. 1)。こ

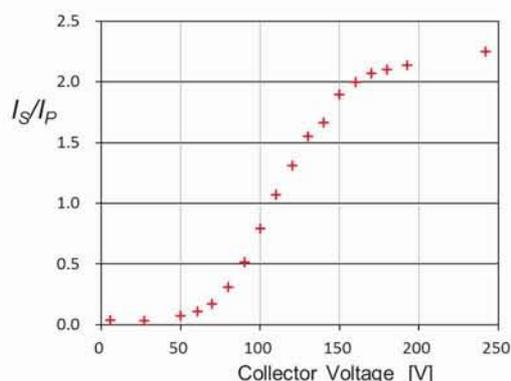


Fig.1 The secondary electron current  $I_s$  from a MgO film (78 nm-thick, sputter-deposited at 0.24 Pa) as a function of collector voltage. The ratio of  $I_s$  to the primary ion current  $I_p$  at the saturation level gives the secondary electron emission coefficient.

\*1: 大学院理工学研究科博士前期課程

\*2: 物質生命理工学科 2012 年度卒研究生

\*3: 物質生命理工学科 2007 年度卒研究生

\*4: 大学院理工学研究科修士 (現在: キヤノンファインテック (株))

\*5: 物質生命理工学科助教

\*6: 物質生命理工学科教授 (baba@st.seikei.ac.jp)

ここで、電流の飽和する電極電位はMgO膜表面に生じている最大の表面電位に相当し、表面から速度ゼロで飛び出した電子が捕集電極に流れ込んでいる状態にあると推測できる。この電流-電圧 ( $I_s-V_c$ ) 特性における横軸の電圧を膜厚で除して膜厚方向の電場とするグラフに直してみると、膜厚の異なるMgO試料の結果がおおむね一本の  $I_s-V_c$  曲線となり、二次電子電流は薄膜の表面-基板間に形成された電場によって支配されていることが判明した。

この電子流がMgO膜を通して基板側から膜表面に向かって絶縁破壊的に流れていることは、金(Au)の細線を押し付けて厚み方向に電流を流すことで確かめられた。すなわち、0.3  $\mu\text{A}$  の電流を流すために必要な電圧は、電場値として 0.5~0.8 GV/m であった<sup>1,2)</sup>。

絶縁破壊の発生する電圧はバラつきが大きく、変動係数 (=標準偏差÷平均値) が 10~20%にも達するが、低圧で製膜したMgO膜ほど高い電場値を示し (Fig. 2), 絶縁破壊が起きにくい傾向にあった<sup>3)</sup>。この傾向に対応して、イオン線照射時に生じる二次電子の測定でも、同じ電流を得るのに必要なコレクター電位は、(電場に換算して)、低圧で製膜した試料はやや大きい値を示した。

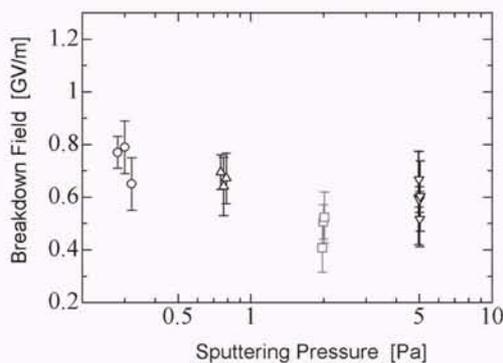


Fig. 2 The effect of sputtering pressure on the breakdown field of MgO films<sup>3)</sup>.

今回の研究では、絶縁破壊電圧だけでなく、破壊にいたる直前にMgO膜が示す電圧と電流の関係 ( $I-V$ 特性) に注目した。また、絶縁破壊した個所の構造的特徴を走査電子顕微鏡で観察した。これらの間に、製膜圧力による薄膜構造の違いに関連するとみられる興味深い特徴が認められたので以下に報告する。

## 2. 実験

525  $\mu\text{m}$ 厚のP添加低抵抗n型Si(100)ウェハから切り出した  $13 \times 26 \text{ mm}^2$  の基板を希フッ酸処理により酸化膜を除去し、乾燥後に真空槽にセットした。ターボ+油回転ポンプで  $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ まで排気して、 $100^\circ\text{C} \times 2$  時間のベ

ーキングを行った。冷却後に流量 7.5 sccmのアルゴンガスを流し、排気バルブを絞って  $P_{\text{Ar}} = 0.24, 1.32, 2.85 \text{ Pa}$ の圧力 (Brooks Instruments, CDLD型静電容量マノメータによる) とした。焼結成形した直径 80 mmのMgO円板をターゲットとして用い、13.56 MHzの高周波マグネトロンスパッタリングを行った。ターゲットの真上で60 mm離れてターゲットに平行に並べた基板上に、高周波電力 100 W のもと 18~25 分で膜厚 76~82 nmのMgO薄膜が堆積した。Si基板と並べて石英ガラス基板も置き、光学スペクトルを測定して膜厚と屈折率を求めた<sup>4)</sup>。

絶縁破壊の測定は、直径 80  $\mu\text{m}$ で先端を半径 1 mm程度にカールさせたAu線をプローブとして、軽くたわむ程度にMgO膜表面に押し付け、電圧/電流発生器Advantest (現ADC<sup>®</sup>) R6243により電圧/電流を流した。 $15 \times 26 \text{ mm}^2$ の試料面上で2 mm間隔の正方マス目に並んだ55個の測定点で絶縁破壊を測定し、一回の製膜で得た試料2枚、都合110点で破壊電場値の分布を調べた。

絶縁破壊の傷跡を走査電子顕微鏡 (SEM: JEOL JSM-6510) で観察した。また、先端半径 15  $\mu\text{m}$ のダイヤモンド針を用いて振動式マイクロクラッチ試験を行い付着強度 (密着性) および膜質の特徴を調べるとともに、生じたクラッチ痕をSEM観察した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 絶縁破壊

まず、これまで行ってきた測定法を踏襲して、定電圧モードに設定した電源R6243から、Au線プローブに毎秒 1.0 Vずつ階段状に増える正電圧を加え、制限電流 (今回は 0.3  $\mu\text{A}$ ) が流れた電圧値をもって絶縁破壊とした。この絶縁破壊電圧値を試料膜厚で除して電場に直し、この値 110個を昇順に並べて累積度数分布とした。グラフを Fig. 3-(a), (b), (c) に示す。どの分布も高電場側で少し間延びした形状になっている。そこで、高電場側に別の機構による絶縁破壊が起きているとして、得られた累積度数分布を二つのガウス分布の和:

$$F(x) = a_p G_p(x, \mu_p, \sigma_p) + (1 - a_p) G_s(x, \mu_s, \sigma_s)$$

Table.1 Separation of two Gaussian distributions  $G_p$  and  $G_s$  of breakdown events

Sputtering Pressure	0.24 Pa	1.32 Pa	2.85 Pa
ratio of $G_p$ : $a_p$	0.82	0.90	0.80
mean $\mu_p$ [GV/m]	0.68	0.56	0.53
std. dev. $\sigma_p$ [GV/m]	0.09	0.04	0.08
mean $\mu_s$ [GV/m]	0.89	0.67	0.77
std. dev. $\sigma_s$ [GV/m]	0.12	0.02	0.07

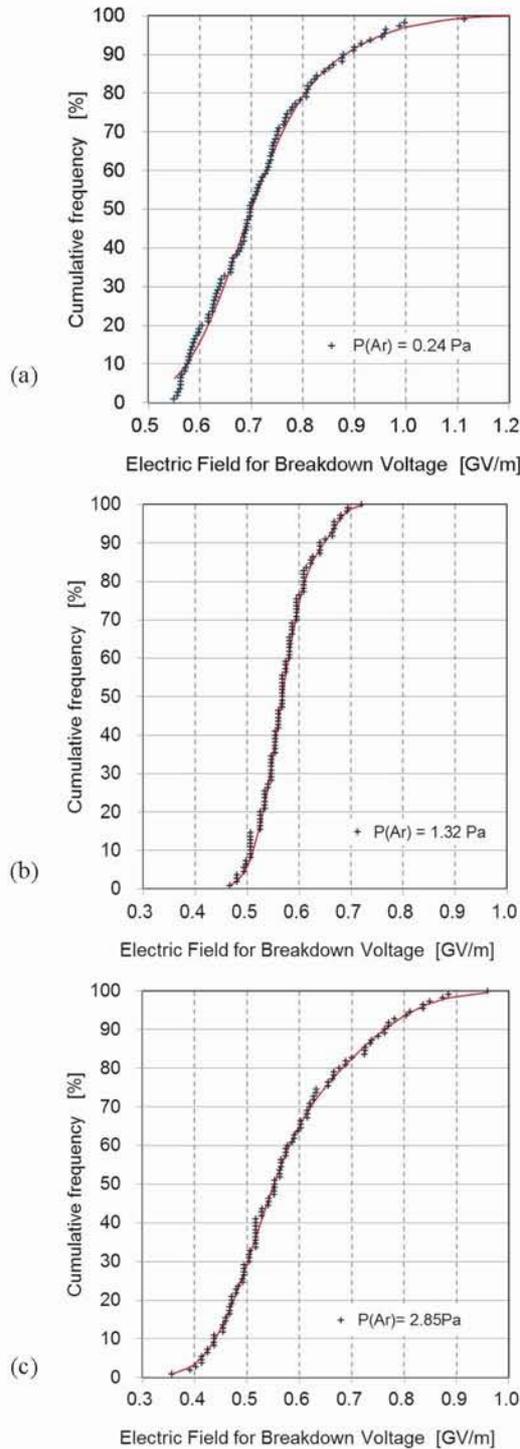


Fig.3 Cumulative frequency of breakdown field in MgO films sputtered at 0.24 Pa (a), at 1.32 Pa (b), and 2.85 Pa (c). Each distribution could well be approximated by the sum of a primary Gaussian and a secondary Gaussian at high electric fields.

でフィットさせると、Fig. 3 の連続曲線で示すように比較的きれいに分離できた。いずれも低電場側で起きる絶縁破壊が全体の 80~90% を占めるような分布である。これを主および副の分布として、その平均値  $\mu_P, \mu_S$  と

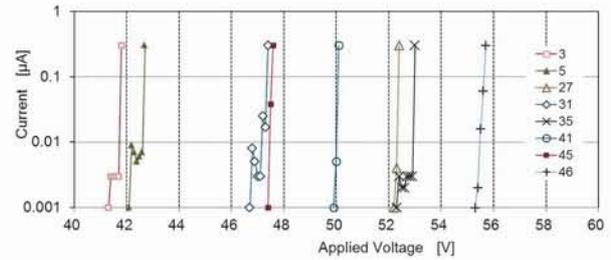


Fig.4 Some observations on the current blow-up before the breakdown takes place in 0.24 Pa films.

標準偏差  $\sigma_P, \sigma_S$  を Table1 にまとめた。このような 2 山のガウス分布になったのは提示した試料だけではなく、製造単位 (ロット) 毎に見られた特徴である。しかしその主分布および副分布の平均値は、ロット間でやはりバラつきがみられ、全体の傾向として Fig.2 に示す特性とほとんど変わらない結果であった。また、Fig.3(b) に示す 1.32 Pa の試料で分散が小さいが、同圧力のもとで大きな分散を示す測定例もあった。ただし、これまでに取得した、さまざまな成膜条件や実験条件のもとの実験結果を総合すると、低圧スパッタした試料ほど変動係数が小さくなる傾向にある。この傾向は、透過スペクトルあるいは原子間力顕微鏡AFMで測定したMgO膜の表面粗さは低圧で製膜するほど小さくなるという結果と一致するので、局所的な膜厚のバラつきが絶縁破壊に必要な電場を生むために必要な印加電圧のバラつきをもたらしていると考察することもできる。

以上で行った 1 Vステップの電圧印加では、ある電圧に達すると急に制限電流が流れて絶縁破壊が生じたが、電圧ステップを毎秒 0.1 V に設定したところ、測定点の一部で 0.001  $\mu\text{A}$  から 0.3  $\mu\text{A}$  までの範囲で、電圧-電流のデータを取得できるものがあった ( Fig. 4 )。

そこで、電源R6243 の動作を定電流モードとして、まず最小値 1 nA に設定し、出力電圧を制限 (主として 10.0 V ) したうえで、出力ボタン[operate]を押して試料に電圧を加えることにした。通常はここで出力電圧が制限電圧になったことを示す Limit を表示するので、ただちに出力を切る。制限電圧を 1 V増やしたのち、再度出力ボタンを押す。この作業を繰り返すうちに、多くの場合は、突然に電圧表示がLimitではなく 1 V以下 (導通状態) になる。これは絶縁破壊が起きたことを意味し、この時点で測定は終了となる。しかし、一部の測定点では、1 nA の電流が流れて数 10Vの出力電圧値が表示されることがある。これは安定に電流が流れているので、電流出力の値を増やして電圧を測定する。この作業を繰り返しながら、最終的に導通状態 (絶縁破壊) に至るまで、

電流-電圧の値を記録した。1 nA以上の電流を流すことができた測定点は、0.24~1.32 Pa で製膜した試料で全体の1/9~1/8の程度であったが、高圧 2.85 Pa 試料では 1/3 ほどもあった。絶縁破壊に至らない範囲で流すことのできた電流の最大値やその観測頻度を、最大電流値と測定点数の分布としてFig. 5 のヒストグラムに示す。縦軸は1 試料上の 55 測定点に対する観測個数をあらわしている。なお、1 nA 以下で絶縁破壊した測定点は多いので約1/7に圧縮してある。すぐに見てとれる特徴は、高圧でスパッタしたMgO膜では大きな電流が流れたことである。とくに 10  $\mu$ A 以上も流すことのできた測定点は、低圧スパッタ膜の数倍以上もある。

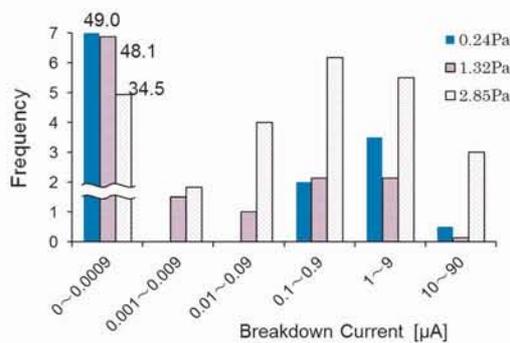


Fig.5 Critical current for the breakdown and the observation frequency.

次に定電流モードで観測された、絶縁破壊直前の電流-電圧特性の例を Fig. 6 (a), (b), (c) に示す。低圧で製膜したMgO膜では、電流の増加にともなう電圧の変化がどちらかと言えば減少する傾向を示しているのに対し、高圧で製膜した試料は、電流増加とともに電圧が増える傾向を示している。すなわち低圧で作製した試料では、絶縁破壊に移行する過程で抵抗の減少する速度が非常に大きい。各測定点で横に延びた点線は、定電流通電時の数~10秒間に印加電圧が低下する様子を示している。

定電流測定はもちろん絶縁破壊の標準的な測定法<sup>5)</sup>のひとつであるが、MgO膜では膜質の違いを大きく反映する評価法となることがわかった。

### 3. 2 SEMによる構造観察

MgO膜で絶縁破壊を生じた個所の損傷状況をSEM観察した。観測されたI-V 特性の結果と比較したが、電流値と損傷の大きさや形状とはほとんど相関がなかった。一方、製膜圧力による違いは顕著であった。典型的な傷跡をFig. 7 (a), (b), (c) に示す。低圧製膜したMgO膜ではバターを塗りつけたような傷となっているのに対し、高圧製膜したMgO膜では溶けて破裂したような傷跡がみられた。

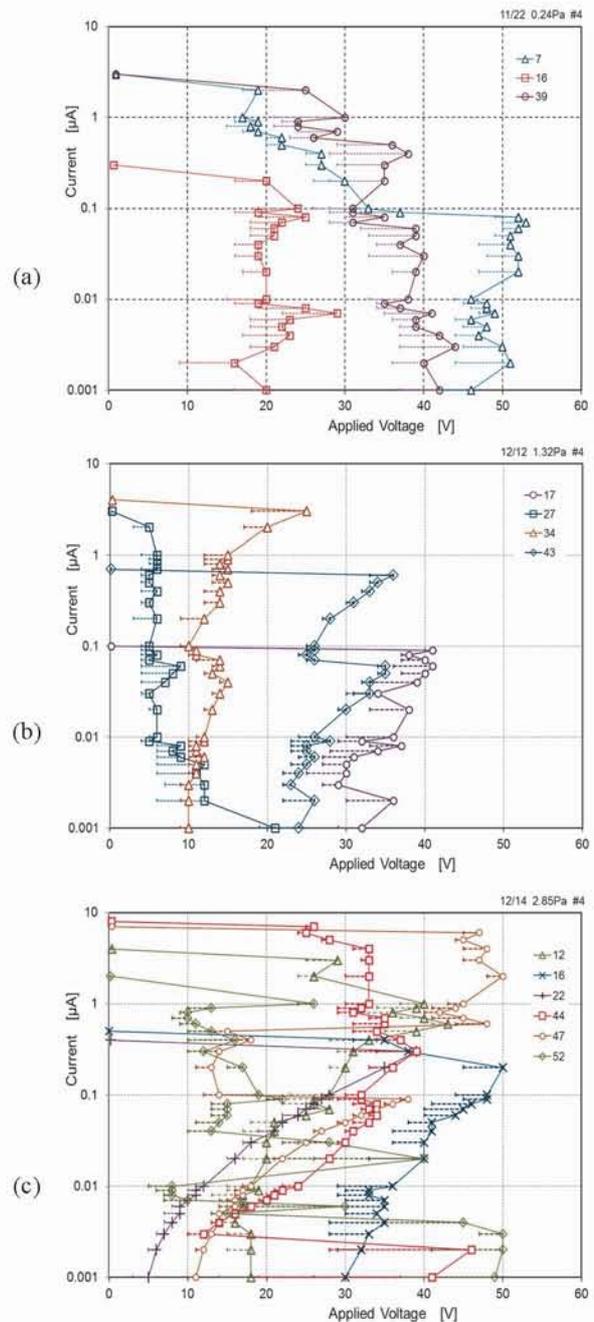


Fig.6 Breakdown processes in constant current mode observed in MgO films sputtered at 0.24 Pa (a), at 1.32 Pa (b), and 2.85 Pa (c). Films sputtered at low pressures do not show voltage elevation with the current increase.

MgO薄膜の基板に対する付着強度を調べるためにマイクロクラッチ試験<sup>9)</sup>を行った。先端半径 15  $\mu$ m のダイヤモンド針を用い、励振振幅(全幅)100  $\mu$ m として、30 Hzで試料面に平行に振動させながら、荷重を漸増させたが、はく離などの臨界現象はとくに観察されず、どの試料も、荷重負荷とともに徐々に摩耗が進行した。また、摩擦信号の交流平均電圧値には大きな違いはなく、2.85 Pa の膜の走査するときの速度信号には、数mNの荷重以

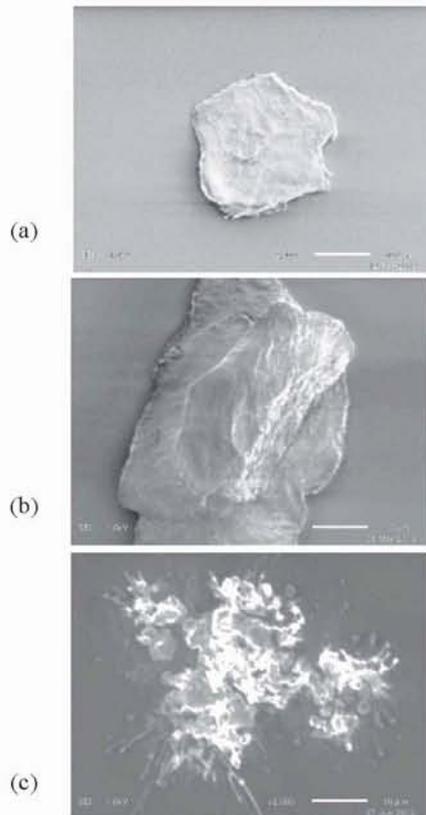


Fig.7 SEM micrographs of breakdown points in MgO films sputtered at 0.24 Pa (a), at 1.32 Pa (b), and 2.85 Pa (c). The scale indicates 10  $\mu$ m.

上で数 100 Hz のスクラッチノイズ (Fig. 8 (b) ○部) が発生するようになった。そこで、スクラッチの傷跡を SEM 観察すると (Fig. 9), 2.85 Pa の膜の表面には低圧膜と比べ、10 倍ほどの大きさの黒い擦過痕が認められた。絶縁破壊特性の違いも含めて膜構造を考察すると、高圧でスパッタした MgO 膜は、欠陥を多く含んだ大きな粒状構造をしていると推測される。なお、どの試料も XPS による組成測定では差がほとんどなかった。

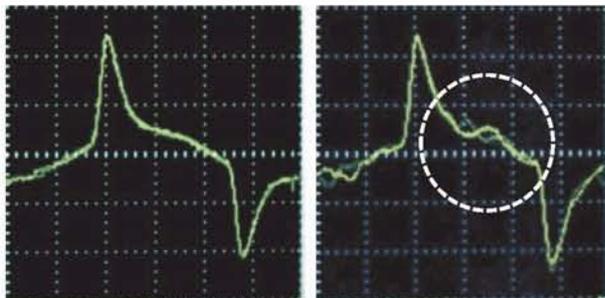


Fig.8 Difference in the frictional response of MgO films sputtered at 0.24 Pa (a) and at 2.85 Pa (b) in the microscratch test. Films prepared at 1.32 Pa showed the same response as that of (a).

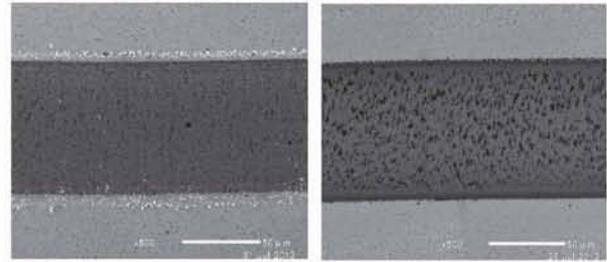


Fig.9 SEM micrographs of the scratched channel of MgO films sputtered at 0.24 Pa (a), and at 2.85 Pa (b). The scale indicates 50  $\mu$ m.

#### 4. 結論

高周波スパッタで作製した MgO 膜は製膜時の圧力によって微視的構造が大きく変化する。その構造特性は、定電流モードの絶縁破壊における抵抗変化の激しさの違いとして現れると同時に、その破壊痕の形状やスクラッチ試験で観測される摩擦特性および力学的損傷痕と強い相関を示すことがわかった。

#### 参考文献

- 1) T. Nakano, T. Fujimoto, D. Nakada, S. Baba, "Dielectric breakdown phenomena during secondary electron emission measurement of sputter-deposited MgO films," *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) pp. 7875-7878.
- 2) R. Kosone, T. Nakano, S. Baba, "Electrical breakdown characteristics of MgO films deposited by rf-magnetron sputtering and its dependence on process gas pressure," 15th Int'l Conf. on Thin Films, P-S17-05 (Kyoto Terra, Japan) Nov. 10, 2011.
- 3) K. Arai, T. Sekiya, T. Nakano, S. Baba, "Secondary electron emission and electrical breakdown properties of sputtered MgO films at low gas pressures," 18th Int'l Vacuum Congress P3-TF1-4, 17ff6e2d-e, Beijing 2010.
- 4) S. Baba, I. Mori, T. Nakano, "Precise determination of the refractive index of sputtered MgO thin films in the visible light range," *Vacuum* **59** (2000) pp. 531-537.
- 5) 犬石嘉雄, 中島達二, 家田正之 他, 電気学会編 "誘電体現象論" 電気学会 (オーム社, 1973) .
- 6) S. Baba, M. Ogawa, Y. Yamaguchi, T. Nakano, "Two critical events observed on Cu films on glass substrate in the microscratch test," *Adhesion Aspects of Thin Films: vol. 2* (2005) pp. 203-213.