

## 2. 白色面発光素子の開発に向けた低温スパッタ成膜技術

装置技術科 ○菅原智明、田谷嘉浩

工業材料開発科 下野 功

室蘭工業大学 福田 永

(株)エルフィン 川島真一、黒川仁士、金子真実

北海道職業能力開発大学校 吉野正樹、西野元一

### 1.はじめに

近年、プラスチック等の低融点基板への成膜や下地層の劣化抑制といった観点から、基板温度を低く抑えた室温下(低温)での成膜が求められている。マグネトロンスパッタ法(磁場によって高密度のプラズマを発生させ、薄膜を形成する方法)は、高エネルギー粒子が基板へ衝突しながら薄膜成長するため、他の成膜方法の分子線エピタキシャル法、レーザーアブレーション法と比較し、低温基板への成膜に有利であると考えられる。

白色面発光素子は、電飾看板、表示パネル、ディスプレイなどに应用可能であり、将来大変有望な素子である。低温成膜したオレンジ色発光素子を従来型の青色発光素子へ組み入れることで、次世代の白色面発光素子を実現できると考えている。本研究では、白色面発光素子の作製に不可欠な低温スパッタ成膜技術の開発を目的として、オレンジ色発光用マンガン添加硫化亜鉛薄膜を作製し、成膜中のアルゴンガス圧力の効果について検討した。また、電場発光(エレクトロルミネッセント)素子を試作し、発光特性も評価した。

### 2.実験方法

#### 2.1 薄膜の作製

マグネトロンスパッタ装置の概略を図1に示す。ターゲットには硫化マンガン(MnS)を0.2 mol%添加した硫化亜鉛(ZnS)焼結体を用い、高周波電力を25W一定、ターゲット-基板間距離を70mm一定とし、アルゴン(Ar)ガス圧力を1~16 mTorrまで変化させ、非加熱の石英ガラス基板へ120~300 minスパッタした。

#### 2.2 薄膜の分析と評価

膜厚は、基板表面の一部をカバーガラスで覆って成膜した後、カバーガラスを取り除いて段差を形成し、表面形状測定器で測定した。試料の組成分析にはオージェ電子分光(AES)分析装置を用いた。薄膜の結晶性および配向性は、X線回折(XRD)測定により評価した。試料の発光特性は、低温フォトルミネッセンス(PL)測定とエレクトロルミネッセンス(EL)測定により評価した。

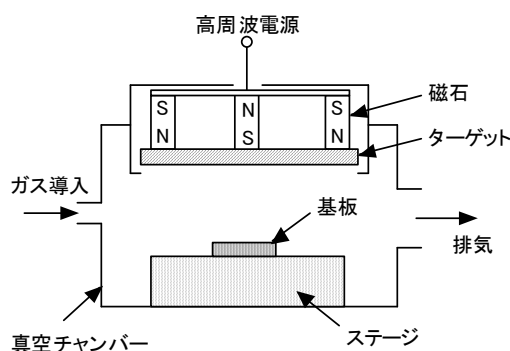


図1 マグネトロンスパッタ装置の概略図

表1 スパッタ条件、成膜速度および組成

| Ar ガス圧力 (mTorr)  | 1    | 2    | 4    | 8    | 16   |      |
|------------------|------|------|------|------|------|------|
| ターゲット-基板間距離 (mm) | 70   |      |      |      |      |      |
| 高周波電力 (W)        | 25   |      |      |      |      |      |
| スパッタ時間 (min)     | 120  |      |      | 150  | 300  |      |
| 成膜速度 (nm/min)    | 5.43 | 4.20 | 2.92 | 2.21 | 1.17 |      |
| 膜厚 (nm)          | 651  | 504  | 350  | 332  | 352  |      |
| 組成 (at%)         | Zn   | 49.7 | 50.9 | 50.9 | 51.3 | 49.8 |
|                  | S    | 49.9 | 48.7 | 48.6 | 48.3 | 49.8 |
|                  | Mn   | 0.4  | 0.4  | 0.5  | 0.4  | 0.4  |

### 3.実験結果

#### 3.1 成膜速度と組成

表1に成膜速度と組成を示す。成膜速度は、Arガス圧力が高いほど低くなる傾向が見られた。AES分析の結果、全てのZnS薄膜の組成は、Znが49.7~51.3 at%、Sが48.3~49.9 at%であり、ZnとSの組成比は1:1であることが分かった。Mn濃度については0.4~0.5 at%であり、ターゲットの組成とほぼ一致した。また、X線光電子分光分析により、光電子スペクトル  $Zn2p_{3/2}$  とオージェ電子ス

ペクトル ZnLMM からオージェパラメータを算出した結果、2011.6 eV となり、標準的な ZnS の値 (2011.3 eV) と一致した。

### 3.2 薄膜の構造

ターゲット-基板間距離を 70 mm とし、種々の Ar ガス圧力で作製した試料の X 線回折結果を図 2 に示す。Ar ガス圧力が 1~2 mTorr と低いとき、回折強度は弱いですが、Ar ガス圧力が 4 mTorr になると、ウルツ鉱 (002) あるいは閃亜鉛鉱 (111) ピークが見られるようになり、8 mTorr 以上で回折強度は急激に強くなった。結晶構造としては、基板温度 100°C で作製した ZnS 薄膜が閃亜鉛鉱構造という報告などから、本実験の試料は主に閃亜鉛鉱構造であると考えられる。また、Motohiro らのスパッタ粒子のシミュレーションから、ターゲットから放出されたスパッタ粒子が気体原子に衝突してエネルギーを失い、熱平衡化する条件のとき、(111) 配向膜が形成することが分かった。

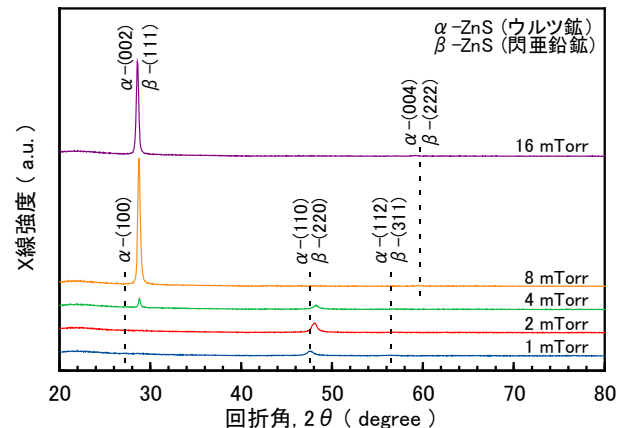


図 2 X 線回折結果

### 3.3 フォトルミネッセンス特性とエレクトロルミネッセント素子への応用

図 3 に、結晶性の異なる試料の PL スペクトルを示す。高配向の (a) の試料では、610 nm にピークを持った、500~750 nm にわたる幅の広いスペクトルが観測される。配向性の低い (b) の試料については、630 nm と 755 nm に弱いピークが見られ、スペクトル全体は 550~850 nm に広がっている。配向性が低い (b) の試料の PL 強度が弱かった原因としては、成膜中に基板へ到達するスパッタ粒子のエネルギーが大きく、結晶にダメージを与えられたため、非発光遷移を生じさせる欠陥が多くなったことが考えられる。

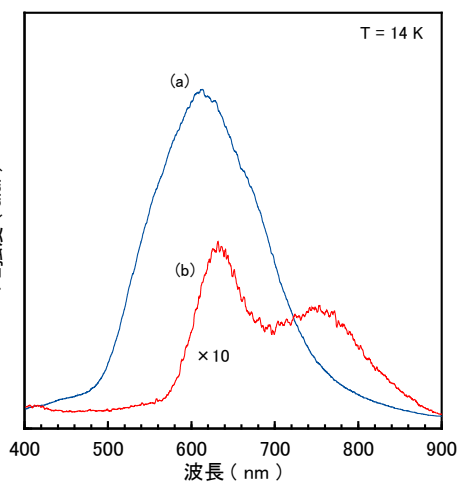


図 3 PL 測定結果

- (a) (111) 配向膜
- (b) 低配向膜

Al/BaTiO<sub>3</sub>/Mn 添加 ZnS/ITO 構造の薄膜エレクトロルミネッセント素子を作製し、発光特性を評価した。図 4 に EL スペクトルを示す。周波数 1 kHz の交流電圧を印加すると、100 Vrms 以上でオレンジ色のエレクトロルミネッセンス (EL) が観測された。図中のピーク波長 579 nm の強い発光は Mn イオンからの発光と考えられる。一方、390 nm の弱い発光は ZnS 結晶のバンド構造に起因し、格子間 Zn から価電子帯への遷移による発光と考えられる。

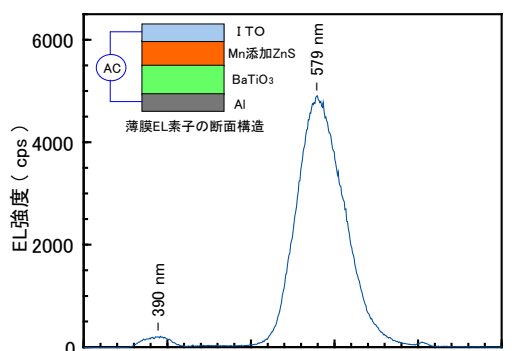


図 4 EL 測定結果

### 4.まとめ

低温スパッタ成膜において、Ar ガス圧力を変化させることにより、Mn 添加 ZnS 薄膜の配向性を制御できることが分かった。スパッタ粒子のエネルギーを表面マイグレーションエネルギーまで低くすると、配向した結晶性薄膜が形成し、発光特性が大きく向上することを明らかにした。今後は EL 特性をさらに高めて、白色面発光素子への応用を目指す予定である。

【謝辞】 本研究のオージェ電子スペクトル測定は、平成 17 年度日本自転車振興会補助事業で整備したオージェデータシステムを使用して実施しました。関係各位に感謝申し上げます。