

RF スパッタ法による ZnS 薄膜の 作製に関する基礎的検討

菅原 智明, 下野 功

Preparation of ZnS Thin Films by RF Sputtering

Tomoaki Sugawara and Isao Shimono

要 旨

ZnS はワイドギャップ半導体であり, 青色発光素子や紫外線レーザーなどへの応用が期待されている。本研究では, 汎用性の高い成膜プロセスである RF スパッタ法を用いて, 非晶質石英基板に ZnS 薄膜を作製し, その作製条件について基礎的検討を行った。最初に作製した薄膜は, 不透明で黒色であった。この黒色薄膜は基板界面に近づくほど O 濃度が増加していることが分かった。薄膜中の O 濃度を減少させるために, 成膜前にターゲットとその周辺部材をプラズマによって加熱してガス出しを行った。その結果, 基板と平行に (111) 面が配向した透明薄膜が得られた。この薄膜にはほとんど O が検出されないことから, ZnS 薄膜の黒色の原因はターゲットやその周辺部材から放出した O が薄膜中に取り込まれたためと考えられる。

ZnS はブラウン管やエレクトロルミネッセントランプなどの蛍光体として広く実用化されている。また最近では, ZnS がワイドギャップ半導体であることから, 青色発光素子や紫外線レーザーなどへの応用も期待されている。ところで, 上述した光学素子を作製するには材料の薄膜化が必要である。ZnS についてもこれまでに分子線エピタキシー法¹⁾や有機金属化学成長法²⁾などによる薄膜の作製法に関する研究が報告されている。我々は, 昨今の電子部品に対する軽薄短小化の要望に応えるために, 安価で汎用性の高い RF スパッタ法を用いた機能性薄膜の作製に関する研究開発を行っている。この様な研究開発の一環として, 本研究では RF スパッタ法を用いた ZnS 薄膜の作製について基礎的検討を行った。

ZnS 薄膜の作製は, RF スパッタ装置 (日本真空技術(株)製 SH-350C) を用いた。ターゲットには純度が 99.99% で 4 インチの ZnS ターゲットを, 基板には 10×20×厚さ 0.6mm の非晶質石英基板を用い, ターゲットと基板との距離は 60mm とした。

成膜前に, チャンバー内を 5×10^{-6} Torr まで排気した後, 99.999% の高純度 Ar をチャンバー内にフローし, 16mTorr の圧力になるようにメインバルブを閉じた。成膜は RF 電力 25W として, プリスパッタを 20min 行った後, 非晶質石英基板に 100min スパッタした。

ZnS 薄膜の表面および深さ方向の分析には, オージェ電子分光分析法 (AES, 日本電子(株)製 JAMP-7100E) を用いた。分析前処理として, 試料表面の汚れを除去するために分析室内で Ar スパッタエッチングを 10 s 行った。試料へ照射する電子線の加速電圧は 3 kV, プローブ径は 50~100 μ m, 照射電流密度は 10^{-4} A/ mm^2 として電子線照射による試料のダメージをできるだけ小さくした。深さ方向の分析の際, Ar スパッタエッチングは加速電圧が 3 kV, スパッタレートは SiO₂ 換算で 10nm/min とした。薄膜の光透過率は紫外・可視分光分析装置 (PERKIN ELMER 製 Lambda 19) を用いて測定した。測定はダブルビーム法で, リファレンスには非晶質石英基板を

使用した。薄膜の結晶性はX線回折測定 (XRD, 日本電子(株)製 JDX-8020) によって評価した。管球のターゲットにはCuを用い, 管電圧および管電流はそれぞれ40 kV, 25mAとした。測定は1ステップが 0.04° , 計測時間は1ステップあたり3 sとした。

ZnS 薄膜はワイドギャップ半導体であるので本来は透明であるが, 我々が最初に作製した薄膜は黒色であった。この原因を明らかにするために, 薄膜組成を AES 分析によって調べた。図1に,

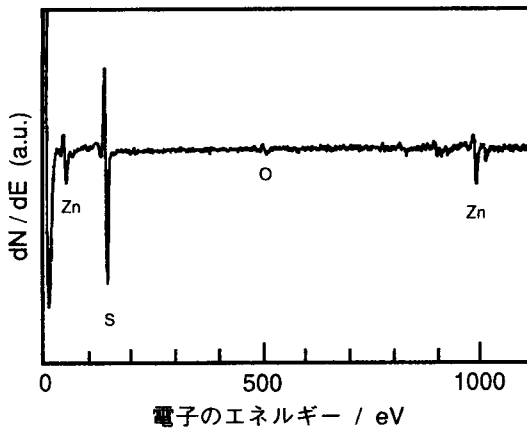


図1 黒色化したZnS 薄膜表面の AES 分析結果

ZnS 薄膜の AES 分析結果を示す。Zn と S 以外に僅かながら O が検出されることが分かる。O はターゲット材には含まれていないことから, ZnS 薄膜の黒色化に関連していると考えられる。

そこで次に O, Zn, S について AES による深さ方向の分析を行い, 各元素の濃度分布を調べた。図2に, ZnS 薄膜の AES 深さ方向分析結果を示

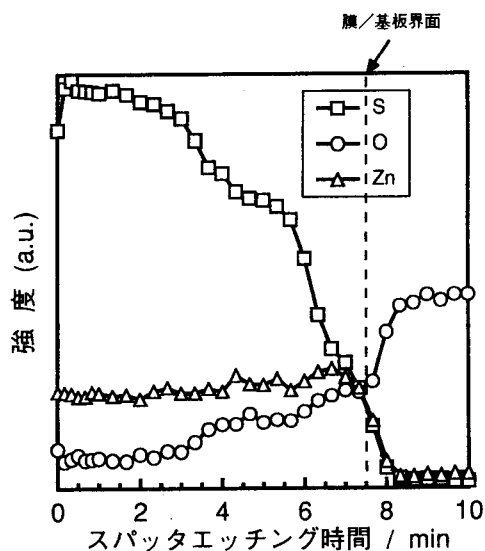


図2 黒色化したZnS 薄膜表面の AES による深さ方向分析結果

す。O の強度はスパッタエッチング時間が 2 min を越えたあたりから徐々に上昇して, 薄膜/基板界面に近づくほど大きくなっている。一方, S は O の挙動と反するように表面から深くなればなるほどその強度は減少する。Zn については, 深さ方向の強度に変化は見られない。相対感度係数によると, O の検出感度は S と比較して $1/3$ 以下と低い。このことを考慮すると, 薄膜/基板界面付近の薄膜中の O 濃度は, S と同程度にまで高くなっていることが分かる。また, 相対感度係数法を用いて求めた定量計算結果から, Zn : (S + O) は深さに無関係にほぼ 1 : 1 と化学量論組成に近い値を示した。

一般に, H_2O , O_2 , N_2 , CO_2 などの残留ガスは基板表面に吸着してスパッタ原子の表面拡散を妨害し, そのために結晶性, 光学的特性, 及び電気的特性などの薄膜特性を変化させることが知られている³⁾。ここまでの分析結果と併せると, ZnS 薄膜が黒色であった理由は, 以下のように考えられる。スパッタ成膜中に残留ガスである O_2 が薄膜中に取り込まれ, O が S と置換する。同時に欠陥の多い薄膜となり, 欠陥に伴う種々の深さの準位が形成され, 黒くなったと推察された。

さらに図2から, 薄膜中の O 濃度は成膜開始直後に最も大きく, 以後減少していることが分かる。この原因として, プラズマを発生させることによってターゲットやその周辺部材が加熱されて脱ガスが生じ, 一旦急激に残留ガス濃度が上がり, その後徐々に脱ガス量が減少する。そのため, 薄膜中の O 濃度も薄膜表面に近いほど小さくなったと考えられる。そこで O の混入を防ぐために一度プラズマを発生させ, ターゲットとその周辺部材を加熱し, 脱ガス処理した後, 成膜を行うこととした。脱ガスのための処理条件は成膜条件と同じで, Ar 圧力16mTorr, RF 電力25W, プリスパッタ20min, スパッタ100minとした。

図3に ZnS 薄膜の脱ガス処理の有無による透過率の違いを示す。脱ガス処理によって, 380~780nmの可視光において透明度の高い薄膜が得られることが分かった。一方, 基礎吸収端波長に大きな変化は見られないことから, バンドギャップに変化はないと考えられる。

図4に, 脱ガス処理後に成膜した ZnS 薄膜の AES 深さ方向分析結果を示す。O の強度は低レ

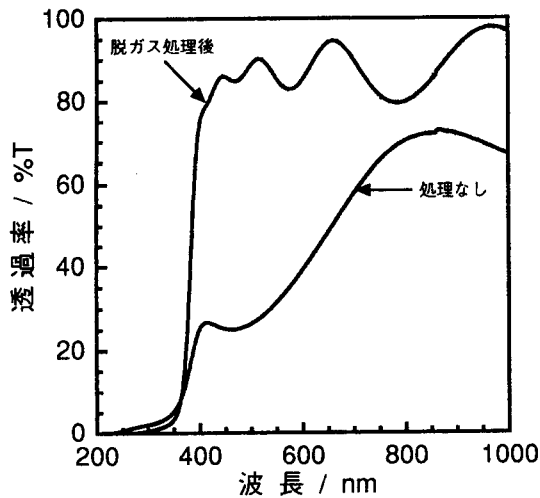


図3 ZnS 薄膜の透過率測定結果

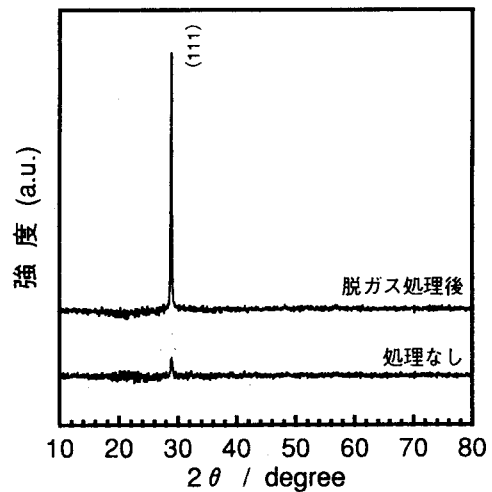


図5 ZnS 薄膜のXRD 測定結果

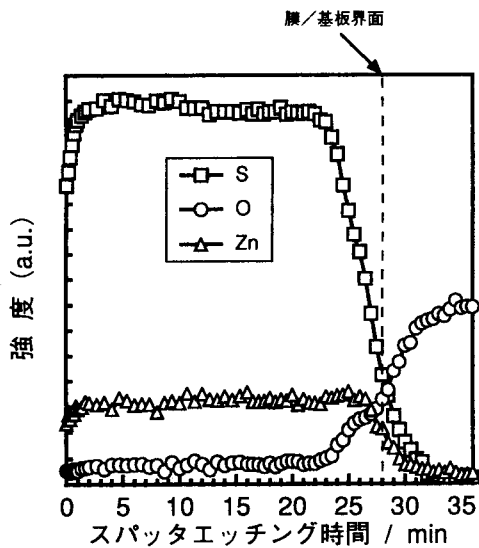


図4 透明 ZnS 薄膜の AES による深さ方向分析結果

ベルであり、薄膜/基板界面に近くなっても、その強度は増加しないことが分かる。SとZnについても深さ方向の強度に変化は見られない。また、相対感度係数法から組成比を求めると Zn : S はほぼ 1 : 1 となっていることが分かった。これら AES 分析結果から、脱ガス処理によって成膜中の残留ガス量が低減し、ZnS 薄膜への O の混入が抑えられたと考えられる。

図5に、XRD 測定結果を示す。脱ガス処理後作製した薄膜は基板と平行に (111) 面が配向していることが分かる。脱ガス処理せずに作製した薄膜も (111) 面の回折ピークは見られるが、配向性はほとんど見られない。配向性の向上は結晶性が向上したためと仮定すると、脱ガス処理によって残留ガスの少ない状態で成膜することで薄膜中

への O の混入量が減少し、欠陥の少ない薄膜が得られたことで光の吸収が減少し、透明性が向上したと考えられる。

本研究では、汎用性の高い RF スパッタ法を用いて非晶質石英基板に ZnS 薄膜を作製した。ターゲットとその周辺部材をプラズマの発生によって加熱してガス出しを行い、脱ガス後成膜を行うプロセスによって、基板と平行に (111) 面が配向した透明な薄膜が得られることが分かった。AES 分析、透過率測定、XRD 測定の結果から、薄膜中に取り込まれる O を減少させることで欠陥の少ない薄膜が得られ、透明度が増したと考えられた。今後は ZnS 薄膜の電気的特性に着目したプロセスの検討を行う所存である。

謝 辞

本研究を推進するにあたり御指導御鞭撻下さいました室蘭工大教授野村 滋先生、助教授福田永先生、北海道職業能力開発短期大学校講師西野元一先生、吉野正樹先生に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) M. Yokoyama, K. Kashiro and S. Ohta : J. Cryst. Growth, Vol. 81, No.1 / 4 (1987), p.73~78
- 2) C. W. Wang, T. J. Sheu, Y. K. Su and M. Yokoyama : Appl. Surface Science, Vol. 113/114 (1997), p.709~713
- 3) 小林春洋 : スパッタ薄膜-基礎と応用- (日刊工業新聞社), (1993), p.81