

マグネトロンスパッタ法を用いた硫化亜鉛の低温成膜技術

菅原智明、下野 功、田谷嘉浩、福田 永*、
吉野正樹**、西野元一**

Zinc Sulfide Thin Films Formation at Low Temperature Using Magnetron Sputtering

Tomoaki Sugawara, Isao Shimono,
Yoshihiro Taya, Hisashi Fukuda*,
Masaki Yoshino** and Motokazu Nishino**

要 旨

マグネトロンスパッタ法を用い、室温の石英ガラス基板に硫化亜鉛薄膜を作製し、薄膜の構造と組成を評価した。X線回折の結果、アルゴンガス圧力(P)とターゲット-基板間距離(D)との積(P・D)が0.8 Torr・mm以上のとき、すなわちスパッタ粒子のエネルギーが熱平衡化する条件で(111)配向の結晶性薄膜が低温基板上に形成することが分かった。全ての試料について、亜鉛と硫黄の化学量論的組成比はほぼ1:1を示した。フォトルミネッセンス測定の結果、高配向試料は、波長620 nmに強いピークをもつブロードなスペクトルを示した。一方、結晶性が低い薄膜では、強い発光は見られなかった。カソードルミネッセンススペクトルから、硫化亜鉛薄膜の電子構造モデルが得られた。

1. はじめに

電子デバイス用薄膜を作製する場合、基板の加熱は、一般的に薄膜成長過程で生じる欠陥等を減少させる効果があり、薄膜の特性を向上させることが知られている。しかし、最近では基板や下地層の劣化を抑制するため、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(強磁場によって高密度のプラズマを発生させ、薄膜を作製する方法)は、他の成膜方法の分子線エピタキシャル法、化学気相成長法、レーザーアブレーション法と比較し、大面積に成膜可能という特徴があり、現在では透明電極、弾性表面波フィルタ、絶縁保護膜の作製に應用されている。また、高エネルギーのス

パッタ粒子が基板へ衝突しながら膜成長するため、低温基板にも結晶性の優れた薄膜が作製できると言われている。しかしながら、成膜プロセスの複雑さや薄膜評価の技術的困難さのため、詳細なデータは少ない。本研究では、低温成膜技術の開発を目的に、硫化亜鉛薄膜を作製し、アルゴンガス圧力およびターゲット-基板間距離の効果について検討した。

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。ターゲットには純度99.99%の硫化亜鉛(ZnS)焼結体を用い、高周波電力を25W一定、ターゲット-

* 室蘭工業大学

** 北海道職業能力開発大学校

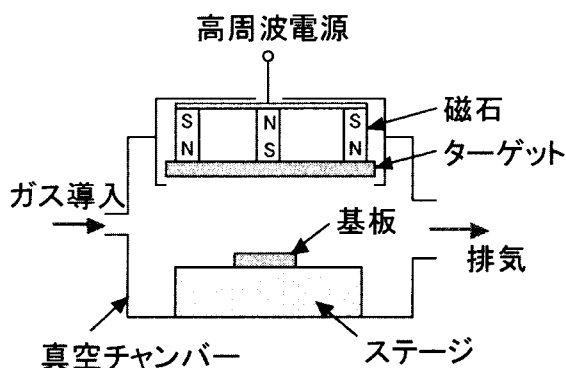


図1 マグネトロンスパッタ装置の概略図

基板間距離を35~85 mm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90~220 minスパッタ成膜した。

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エネルギー分散型X線分光 (EDS) 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。試料の表面観察および断面観察には、電界放射走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いた。薄膜の光学的特性は、紫外・可視分光分析装置を用いて、光透過率を測定した。試料の発光特性は、フォトルミネッセンス (PL) 測定、カソードルミネッセンス (CL) 測定により評価した。

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、あるいはターゲット-基板間距離が長いほど、低くなった。EDS分析結果から、ZnS薄膜の組成は、Znが50.5~52.6 at%、Sが47.4~49.5 at%とほぼ1:1であることが分かった。

表1 成膜条件、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)	50				35	60	85		
高周波電力 (W)	25								
スパッタ時間 (min)	100				90	100	220		
成膜速度 (nm/min)	10.9	9.5	10.0	8.8	6.6	10.6	4.9	2.7	
膜厚 (nm)	1089	947	996	876	661	950	489	584	
組成 (at%)	Zn	50.5	51.2	50.7	50.6	51.3	52.6	51.2	51.1
	S	49.5	48.8	49.3	49.4	48.7	47.4	48.8	48.9

3.2薄膜の構造

図2に、ターゲット-基板間距離を50 mm一定とし、種々のArガス圧力で作製した試料のX線回折結果を示す。Arガス圧力が1 mTorrと低いとき、回折強度は弱いですが、Arガス圧力が高くなるにしたがってウルツ鉱 (002) あるいは閃亜鉛鉱 (111) ピークが見られるようになり、16 mTorrで回折強度は急激に強くなった。薄膜の構造については、閃亜鉛鉱構造が1020°C以下で安定なこと、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¹⁾があることから、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、Arガス圧力を16 mTorr一定として、ターゲット-基板間距離を35~85 mmまで変化させたとき、ターゲット-基板間距離50 mm以上で閃亜鉛鉱 (111) ピークが強くなることも分かった。

Motohiroら^{2), 3)}は、ターゲットから10 eVのエネルギーのスパッタ粒子が放出されると仮定し、平均自由行程 (λ) とターゲット-基板間距離 (D) をパラメータとして、基板に到達するスパッタ粒子のエネルギーをモンテカルロシミュレーションによって調べた。実際の成膜では λ をパラメータとすることは難しいため、本実験においては、 λ と反比例関係にあるArガス圧力 (P) をパラメータとし、PとDの積 ($P \cdot D$) について検討した。図3に (111) 配向の $P \cdot D$ 依存性を示す。配向性はピーク強度を膜厚で割った値で評価した。P・Dが大きくなるとともに (111) 配向は徐々に強くなり、0.8 Torr・mm以上で急激に増加した。このときのD/ λ の値は、Motohiroらのシミュレーション結果によると、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

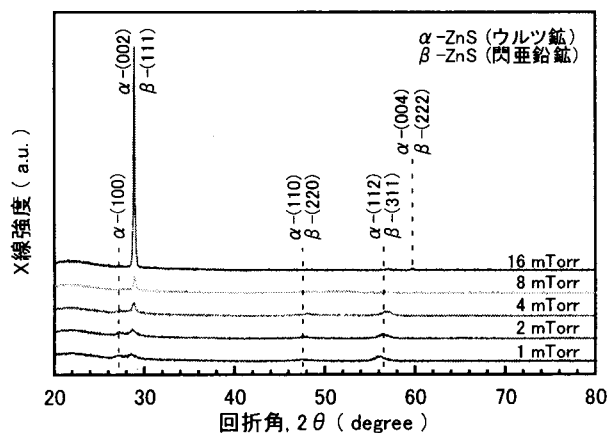


図2 X線解析結果

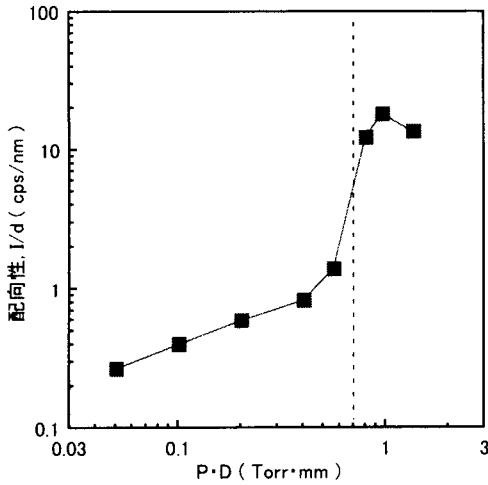


図3 (111)配向のP・D依存性

平衡化する領域であることが分かった。

図4に、試料表面のFE-SEM観察結果を示す。P・Dが0.05 Torr・mmと小さいとき、SEM像はコントラストが低く、表面の凹凸は小さいと考えられる。P・D= 0.4 Torr・mmでは結晶粒が明確に認められ、0.8 Torr・mmでは大きな結晶粒の間に微細な結晶粒が観察される。さらにP・Dが増えると、大きな結晶粒は消え、微細な結晶粒で埋め尽くされるようになる。また、試料の断面観察の結果から、0.8 Torr・mm以上のとき、微細な柱状構造となることが分かった⁴⁾。

室温基板へのZnS薄膜の形成については、基板へ到達するスパッタ粒子のエネルギーを適度に低くすることで、基板上でのスパッタ粒子の移動や拡散が十分なされ、高配向薄膜が成長したと考えられる。さらに、スパッタ粒子が基板に到達する途中でAr原子に散乱され、斜影効果が生じたため

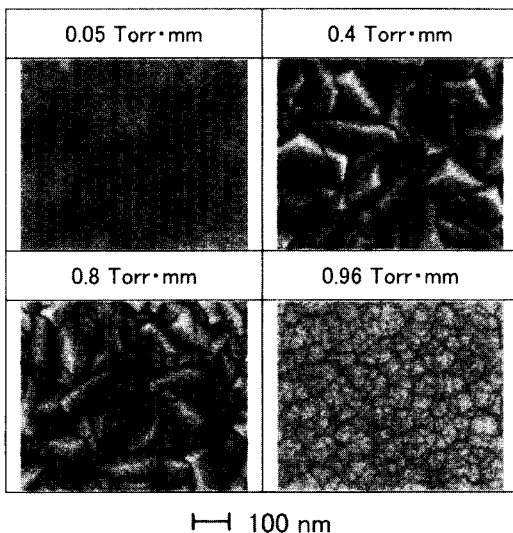


図4 薄膜表面のFE-SEM観察結果

に微細な柱状構造が形成し、その結果、結晶性のZnS薄膜が得られたものと考えられる。

3.3 薄膜の光学的特性

図5に、Arガス圧力が1 mTorr、ターゲット - 基板間距離が50 mmの試料の光透過率測定結果を示す。可視光である380~780 nmの波長では、多重反射のために透過率は70~90 %の間で増減を繰り返している。波長1000 nmから400 nm付近までは透過率が高いが、400 nmよりも短波長になると、透過率は減少し始め、約360 nmでほぼゼロとなっている。この図では、波長370 nmが基礎吸収端波長であり、光学的バンドギャップに相当する。また、Arガス圧力1~16 mTorrで作製した全ての試料において、可視光透過率は80 %以上となり、優れた特性を示した。

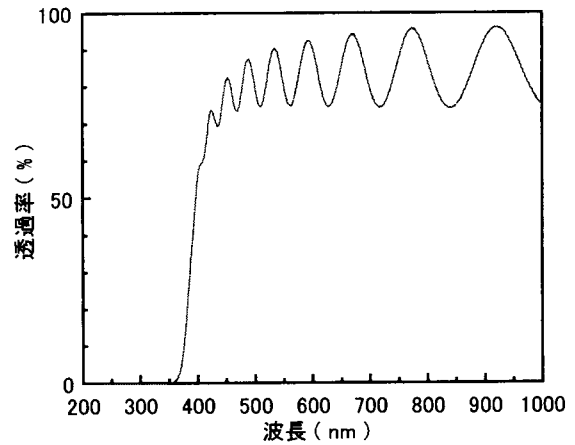


図5 光透過率測定結果

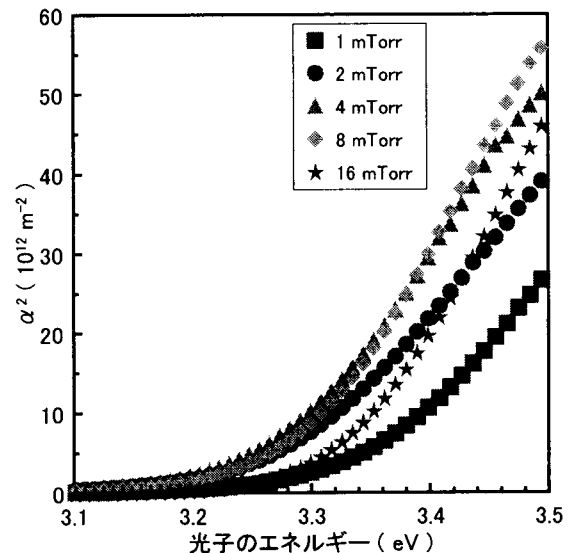


図6 基礎吸収端波長付近の吸収スペクトル

次に、ターゲット - 基板間距離を50 mm一定として、種々のArガス圧力で作製したZnS薄膜の吸収スペクトルを図6に示す。各スペクトルの直線部分の外挿から求めた光学的バンドギャップは、3.28~3.35 eVであり、Arガス圧力には依存しないことが分かった。一方、スペクトルの直線部分の傾きには、違いが若干見られた。Arガス圧力が低い場合、吸収スペクトルの立ち上がりの傾きが小さい理由としては、試料の電子構造において、バンド端付近に欠陥準位が広く分布したため、吸収されるフォトンのエネルギー分散が大きくなったことが考えられる。

3.4発光特性と電子構造

結晶性の異なる試料のPLスペクトルを図7に示す。図中の (a) は $P \cdot D = 0.96 \text{ Torr} \cdot \text{mm}$ ($P = 16 \text{ mTorr}$, $D = 60 \text{ mm}$) で作製した (111) 配向膜、(b) は $P \cdot D = 0.05 \text{ Torr} \cdot \text{mm}$ ($P = 1 \text{ mTorr}$, $D = 50 \text{ mm}$) で作製した配向性の低い薄膜である。なお、(b) の試料はPL強度が弱いため、感度を5倍に上げている。高配向の (a) の試料では、約620 nmの波長にピークをもった、500~800 nmにわたる幅の広いスペクトルが観測される。一方、(b) の配向性の低い薄膜については、スペクトルの最大ピーク波長が (a) と同じ約620 nmであるが、この他に500、550、700 nmの波長にサブピークが見られる。さらに、スペクトル全体は、500~900 nmに広がっている。したがって、どちらの試料につい

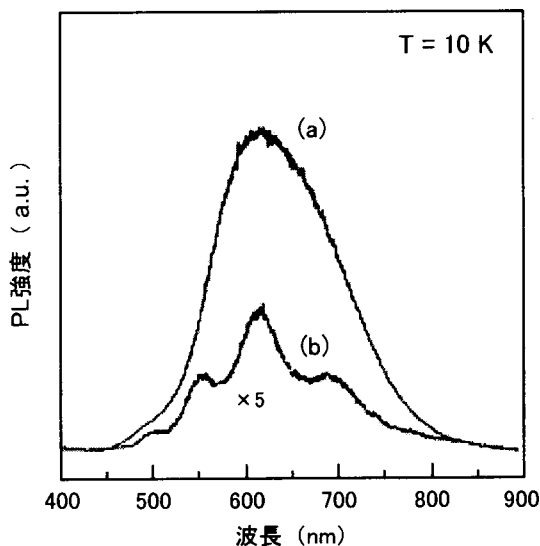


図7 フォトルミネッセンス測定結果
(a) (111) 配向膜 ($P = 16 \text{ mTorr}$, $D = 60 \text{ mm}$)
(b) 低配向膜 ($P = 1 \text{ mTorr}$, $D = 50 \text{ mm}$)

ても、PLスペクトルは幅の広いものとなることから、薄膜中には欠陥が存在し、その欠陥が様々な準位を形成しているものと考えられる。この欠陥としては、硫黄空孔や亜鉛空孔などが考えられる。結晶性の良い (a) の試料に複数のピークが見られない理由としては、サブピークを形成する準位が減ったこと、あるいはメインのピークが強くなったためサブピークが見えなくなったことが考えられる。また配向性、結晶性が低い薄膜のPL強度が弱かった原因として、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、結晶に強い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かったことが考えられる。

図8(a)および(b)に、それぞれ $P \cdot D = 0.05 \text{ Torr} \cdot \text{mm}$ ($P = 1 \text{ mTorr}$, $D = 50 \text{ mm}$) および $P \cdot D = 0.96 \text{ Torr} \cdot \text{mm}$ ($P = 16 \text{ mTorr}$, $D = 60 \text{ mm}$) で作製した薄膜のCLスペクトルを示す。 $P \cdot D$ が $0.05 \text{ Torr} \cdot \text{mm}$ の低配向膜のCLスペクトルは、波長501 nm、547 nm、601 nm、678 nmにピークが見られる。そ

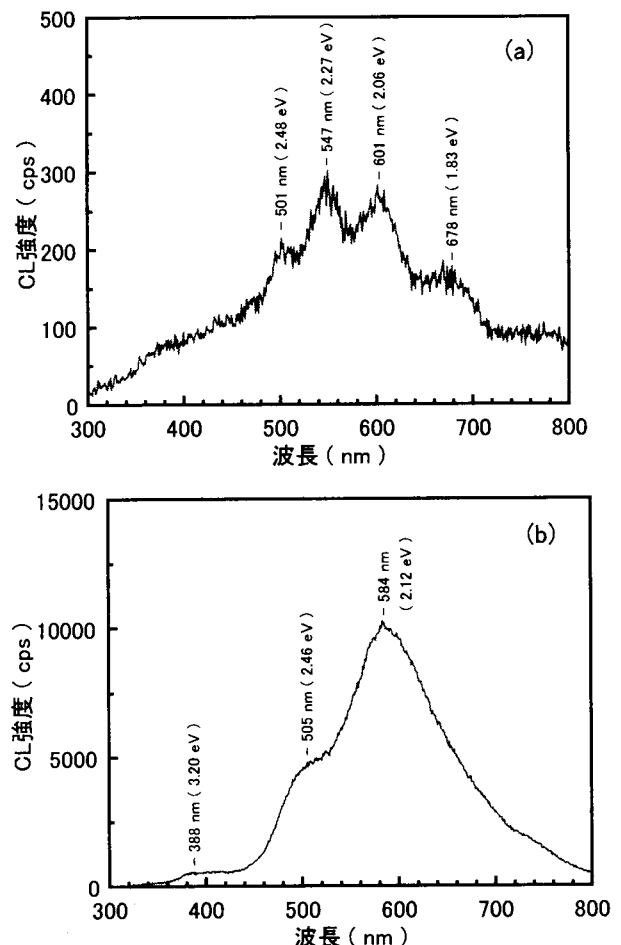


図8 カソードルミネッセンス測定結果
(a) $P \cdot D = 0.05 \text{ Torr} \cdot \text{mm}$ ($P = 1 \text{ mTorr}$, $D = 50 \text{ mm}$)
(b) $P \cdot D = 0.96 \text{ Torr} \cdot \text{mm}$ ($P = 16 \text{ mTorr}$, $D = 60 \text{ mm}$)

それぞれのピークの強度比は、図7(b)のPLスペクトルと比較して若干異なるが、ピーク波長はほぼ一致する。一方、0.96 Torr・mmの高配向薄膜については、388 nm、505 nm、584 nmにピークが認められ、スペクトル全体としては図7(a)のPLスペクトルとよく似ている。また、種々の条件で作製した試料をCL測定した結果、P・Dが大きくなって配向性が強くなるとともに、CL強度も大きくなることが分かった。CL強度が高くなった理由として、薄膜の結晶性が向上し、非発光遷移を生じる欠陥が減少したことが考えられる。

無添加のZnS薄膜のCLスペクトルの起源については、ほとんど報告例がない。一般的に硫化亜鉛は硫黄が不足して空孔を形成しやすいが、それと同時に補償によって亜鉛空孔も生成することが知られている。硫黄空孔はドナー準位を形成し、亜鉛空孔はアクセプタ準位となるが、n型やp型の導電性が得られるほど浅い準位ではなく、どちらの準位も深いものと考えられる。また酸化亜鉛のCLについては、Bylander⁵⁾がバンドギャップを3.26 eVとして、伝導帯から2.0 eV下がった位置に酸素空孔の準位、2.55 eVおよび0.22 eV下がった位置にそれぞれ亜鉛空孔と格子間亜鉛の準位が形成しているモデルを用いて、発光スペクトルを説明している。図9に、CLスペクトルから得られたZnS薄膜の電子構造モデルを示す。バンドギャップは3.32 eVとし、伝導帯から2.1 eV下がった位置に硫黄空孔の準位が形成しており、伝導帯から硫黄

空孔への遷移によって強い発光が生じる。さらに、伝導帯から2.48 eVおよび0.21 eV下がった位置にそれぞれ亜鉛空孔と格子間亜鉛の準位が存在しており、伝導帯から亜鉛空孔への遷移および格子間亜鉛から価電子帯への遷移によって発光する。この電子構造モデルは、他のスパッタ条件で作製したZnS薄膜についてもCLスペクトルをよく説明できることから、適切なモデルであると考えられる。

4. まとめ

マグネトロンスパッタ法を用いた低温成膜において、Arガス圧力(P)およびターゲット-基板間距離(D)を変化させることにより、ZnS薄膜の配向性を制御できることが分かった。また、P・Dを0.8 Torr・mm以上とし、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したとき、柱状構造の結晶性薄膜が形成することを明らかにした。試料の亜鉛と硫黄の化学量論的組成比はほぼ1:1を示した。高配向薄膜のPLスペクトルは、波長620 nmに強いピークをもつブロードなものとなった。一方、結晶性が低い試料では、強い発光は見られなかった。提案したZnS薄膜の電子構造モデルは、CLスペクトルのピークエネルギーをよく説明でき、妥当なものと考えられる。

今後は発光特性や電気伝導性など、薄膜の機能面に注目し、不純物添加(ドーピング)技術の向上を図る予定である。

参考文献

- 1) H. Xian, P. Benalloul, C. Barthou and J. Benoit : Thin Solid Films, Vol. 248, No. 2(1994), pp. 193~198
- 2) T. Motohiro and Y. Taga : Surface Science, Vol. 134, No. 1(1983), pp. L494-L499
- 3) T. Motohiro and Y. Taga : Thin Solid Films, Vol. 112, No. 2(1984), pp. 161-173
- 4) 菅原智明、下野 功、福田 永、西野元一、吉野正樹、野村 滋 : 電気学会論文誌A, Vol. 120-A, No. 4(2000), pp. 470~477
- 5) E. G. Bylander : J. Appl. Phys., Vol. 49, No. 3(1978), pp. 1188-1195

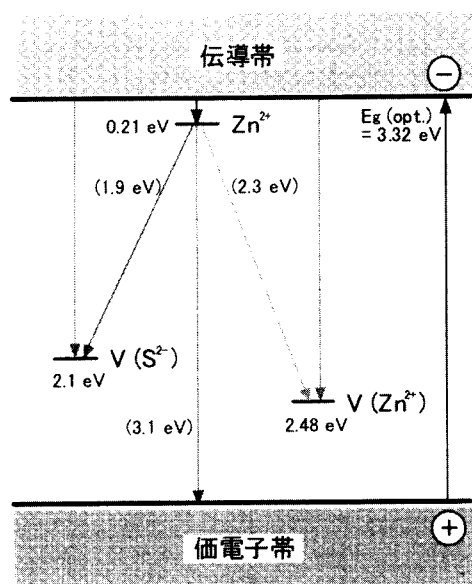


図9 ZnS薄膜の電子構造モデル