

マグネトロンスパッタ法を用いたマンガン添加硫化亜鉛の低温成膜に関する研究

菅原智明、下野 功、田谷嘉浩、福田 永*、吉野正樹**、西野元一**

A Study of Manganese Doped Zinc Sulfide Films Formation at Low Temperature Using Magnetron Sputtering

Tomoaki Sugawara, Isao Shiono, 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、マンガン添加硫化亜鉛薄膜を石英ガラス基板に低温成膜し、薄膜の構造と光学的特性について評価した。X線回折測定の結果、試料の構造はアルゴンガス圧力に強く依存し、アルゴンガス圧力が8 mTorrを超えると、(111) 配向が強くなった。このときのスパッタ条件は、アルゴンガス圧力とターゲット - 基板間距離との積が0.56 Torr・mmであり、スパッタ粒子がエネルギーを失い、熱平衡化する条件であることが分かった。光学的特性については、全ての試料で可視光透過率は80 %以上となり、優れた透明性を示した。また、結晶性が向上するほど、薄膜の光学的バンドギャップは大きくなり、同時にカソードルミネッセンス強度も増加した。結晶性薄膜を用いた薄膜エレクトロルミネッセント素子は、オレンジ色に発光し、実用上十分な発光特性を示した。

1. はじめに

薄膜エレクトロルミネッセント素子は、次世代の発光素子として注目されている。硫化亜鉛 (ZnS) は代表的なエレクトロルミネッセンス材料の一つであり、成膜方法としては、スパッタリング法、分子線エピタキシー法、有機金属気相成長法、電子ビーム蒸着法、レーザーアブレーション法などが知られている。

一般的に、薄膜の特性を向上させるためには、成膜温度を上げて結晶性を高めることが有効とされるが、最近では基板や下地層のダメージを低減するために、成膜温度の低温化が要望されている。成膜法の中でもスパッタリング法は、高エネルギーのスパッタ粒子によって薄膜成長するため、200℃以下の低温でも結晶性薄膜が作製できると言われている。また、大面積に成膜することも容易で

あり、研究開発に適した成膜方法である。その一方で、成膜メカニズムの複雑さや薄膜の欠陥に起因する解析の困難さのため、スパッタリング法は確立した技術とは言い難く、スパッタ薄膜の光学的特性や電気的特性の制御は十分なされていない。以上のことから、成膜条件によって薄膜の構造と物性などがどのように変化するかを詳細に調査し、スパッタリングに関する知見を得ることは重要と考えられる。

本研究では、マグネトロンスパッタ法を用い、マンガン (Mn) を添加したZnS薄膜を作製し、薄膜の構造と光学的特性について評価した。その結果、スパッタ粒子のエネルギーを制御することによって、低温基板上に結晶性の優れた薄膜を作製でき、発光特性の制御が可能であることを示した。

* 室蘭工業大学

** 北海道職業能力開発大学校

2. 実験方法

2.1 試料の作製

高周波マグネトロンスパッタ装置の概略を図1に示す。成膜は、硫化マンガンを2 mol%添加したZnS焼結体をターゲットとして、高周波電力25 Wで石英ガラス基板に120~300 minスパッタした。ターゲット-基板間距離は70 mm一定とし、スパッタ用ガスには純度99.999 %のアルゴン (Ar) ガスを使用した。成膜時のArガス圧力は、1~16 mTorrとした。基板加熱は特に行っていないが、プラズマからのイオン衝撃や電子衝撃によって基板温度は100 °C程度にまで上昇した。

2.2 試料の分析と評価

膜厚測定は、基板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き、触針式表面形状測定器で測定した。試料の組成は、オージェ電子分光 (AES) 分析装置を用い、相対感度係数法によって求めた。X線光電子分光 (XPS) 分析により、試料の化学結合状態を解析した。試料の配向性と結晶構造は、X線回折 (XRD) によって評価した。薄膜表面および断面の観察には電界放射走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いた。光学的特性については、紫外・可視分光分析装置で光透過率を測定し、吸収スペクトルにより光学的バンドギャップを算出した。フォトルミネッセンス (PL) 測定は、励起光源にHe-Cdレーザーを使用し、試料温度14 Kで測定を行った。カソードルミネッセンス (CL) とエレクトロルミネッセンス (EL) については、格子周波数1200 本/mm、ブレイズ波長が500 nmの回折格子を用い、室温で発光スペクトルを測定した。

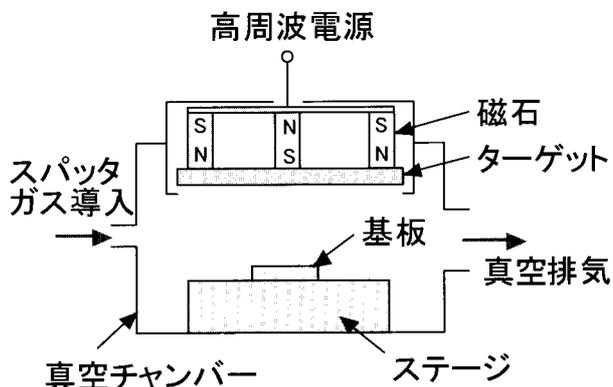


図1 高周波マグネトロンスパッタ装置の概略

3. 実験結果

3.1 試料の成膜速度、組成および化学結合状態

表1にスパッタ条件、成膜速度および組成を示す。Arガス圧力が高くなると、成膜速度は減少する。この原因は、Arガス圧力が高くなると、ターゲットから放出されたスパッタ粒子が飛行する途中でAr原子に衝突し、散乱することによって基板へ到達するスパッタ粒子の数が減少するためと考えられる。AES分析の結果、全ての試料についてZnとSの組成はほぼ1:1となり、化学量論的組成を示した。またMn濃度はスパッタ条件に関わらず、0.4~0.5 at%を示し、ターゲットのMn濃度と一致した。

Arガス圧力1 mTorrと16 mTorrの試料についてXPS分析を行い、Zn 2p_{3/2}ピークとZn L₃M₄₅M₄₅オージェピークのエネルギー値を加算し、オージェパラメータを評価した。オージェパラメータは物質の化学結合状態によって変化することが知られている。試料の状態分析結果を表2に示す。オー

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

表2 XPS分析による状態分析結果
オージェパラメータ=XPSピーク+AESピーク

Ar ガス圧力 (mTorr)	1	16
Zn 2p _{3/2} (eV)	1022.96	1022.62
Zn L ₃ M ₄₅ M ₄₅ (eV)	988.64	988.98
オージェパラメータ (eV)	2011.60	2011.60

Ref. ZnS:2011.3 eV, ZnO:2009.8 eV

ジェパラメータは、Arガス圧力1 mTorrの試料では2011.60 eV、16 mTorrのときも2011.60 eVと計算され、両者のオージェパラメータは一致した。さらにZnSのオージェパラメータは2011.3eVである¹⁾ことから、本実験で作製した試料はZnSであることが分かった。

3.2 薄膜の構造

図2に、試料のXRD測定結果を示す。Arガス圧力が1 mTorrと低いときは、ウルツ鉱構造 (110) ピークと閃亜鉛鉱構造 (220) ピークが僅かに見られた。Arガス圧力が8 mTorrを超えると、閃亜鉛鉱構造 (111) ピークとウルツ鉱構造 (002) ピークが急激に強くなった。ZnSは1020 °C以下では閃亜鉛鉱構造が安定であることが知られている。また、100 °C以下の基板に成膜したZnSスパッタ膜が閃亜鉛鉱構造であるという報告²⁾もある。本実験の基板温度は100 °C前後であることから、図2の主な回折線は閃亜鉛鉱構造に起因するものと考えられる。以上のことから、Arガス圧力を8 mTorrより高くすると、Mn添加ZnS薄膜は閃亜鉛鉱構造 (111) 配向が強くなることが分かった。

Motohiroら^{3), 4)}は、スパッタ粒子の初期エネルギーを10 eV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についてモンテカルロシミュレーションを行っている。その結果、 $D/\lambda = 0.1$ のときは平均自由行程が十

分長いため、スパッタ粒子は初期のエネルギーを失うことなく基板まで到達するが、 $D/\lambda = 1 \sim 2$ のときは高エネルギー粒子が減少し、1 eV以下の低エネルギー粒子の割合が増える。さらに $D/\lambda = 5 \sim 10$ になると、スパッタ粒子の大部分が1 eV以下の低エネルギー粒子になると報告している。そして、基板へ到達するスパッタ粒子のエネルギーが膜特性に影響を与えると述べている。

実際の成膜では、 λ を成膜パラメータとすることは難しいため、 λ の代わりにArガス圧力 (P) をパラメータとした。気体分子運動論によると λ (mm) はP (Torr) に反比例し、 $\lambda = 0.1/P$ である⁵⁾ことから、 $P \cdot D$ を大きくすると D/λ が大きくなり、スパッタ粒子のエネルギーは小さくなる。したがって、 $P \cdot D$ をパラメータとして成膜実験することにより、膜特性へ及ぼすスパッタ粒子のエネルギーの効果を明らかにすることができる。

試料断面のFE-SEM観察結果を図3に示す。Arガス圧力が1 mTorrと4 mTorrの薄膜の断面はなめらかで、柱状構造は見られない。一方、Arガス圧力を8 mTorrまで高くすると、断面には微細な柱状構造が明瞭に認められるようになる。Thornton⁶⁾の構造モデルでは基板温度が低く、Arガス圧力も低いときはZONE-Tと呼ばれる緻密な繊維状の柱状構造となるが、本研究ではArガス圧力が比較的高い8 mTorr以上で柱状構造となることが分かった。また、このときのArガス圧力

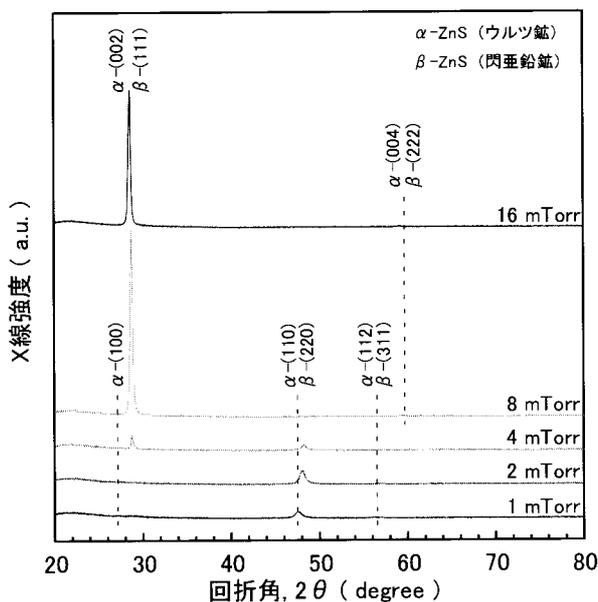


図2 X線回折結果

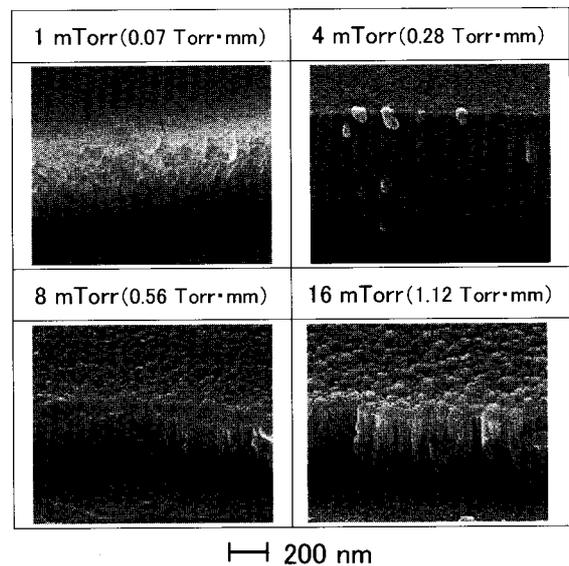


図3 薄膜断面のFE-SEM観察結果

(P) とターゲット - 基板間距離(D)との積 $P \cdot D$ は、 $0.56 \text{ Torr} \cdot \text{mm}$ と算出され、ターゲットから放出された高エネルギーのスパッタ粒子がAr原子と衝突し、 1eV 以下の低エネルギー粒子となる条件である。したがって、基板に到達するスパッタ粒子を熱平衡化させることで、基板上でのスパッタ粒子の移動と拡散が十分なされ、高配向薄膜が成長したと考えられる。さらに、神戸ら⁷⁾のスパッタシミュレーション結果と合わせると、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に微細な柱状構造が成長し⁵⁾、結晶性の薄膜が得られたものと考えられる。以上のことから、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にまで低下させることによって、柱状構造を持つ結晶性のMn添加ZnS薄膜を作製できることが分かった。

3.3 光学的特性

紫外・可視光透過率測定の結果、全ての試料について可視光透過率は80 %以上となり、優れた透明性を示した。光学的バンドギャップはスパッタ条件に依存し、 3.1 eV から 3.4 eV まで変化した。図4に、光学的バンドギャップの $P \cdot D$ 依存性を示す。 $P \cdot D$ が $0.56 \text{ Torr} \cdot \text{mm}$ 以上になると、光学的バンドギャップは大きくなる。 $P \cdot D$ が小さいときは高エネルギーのスパッタ粒子が基板へ衝突し、薄膜にダメージが与えられるため、光吸収の要因となる欠陥が生成し、その結果、吸収スペクトルが

低エネルギー側へシフトするため、光学的バンドギャップが小さくなったと考えられる。一方、 $P \cdot D$ が $0.56 \text{ Torr} \cdot \text{mm}$ まで大きくなってスパッタ粒子のエネルギーが低くなると、試料の結晶性が向上し、エネルギーバンド端付近の欠陥準位が減少することにより、Mn添加ZnS薄膜の光学的バンドギャップは、無添加ZnS薄膜の値にまで増大したと考えられる。

図5に、 $P \cdot D = 1.12 \text{ Torr} \cdot \text{mm}$ ($P = 16 \text{ mTorr}$ 、 $D = 70 \text{ mm}$) で作製した(111)配向膜および $P \cdot D = 0.07 \text{ Torr} \cdot \text{mm}$ ($P = 1 \text{ mTorr}$ 、 $D = 70 \text{ mm}$) で作製した低配向膜のフォトルミネッセンス(PL)スペクトルを示す。一般にMnイオンの発光は、ピーク波長が $580 \sim 600 \text{ nm}$ で半値幅の広いスペクトルとなることから、図5(a)の(111)配向膜に見られる波長 600 nm 付近の強い発光は、Mnからの発光と考えられる。一方、 $P \cdot D = 0.07 \text{ Torr} \cdot \text{mm}$ で成膜した低配向膜は、スパッタ粒子のエネルギーが大きく、結晶にダメージが与えられたため、非発光遷移を生じる欠陥が多くなり、発光が弱くなったものと考えられる。

カソードルミネッセンス(CL)測定の結果、全ての試料について、 605 nm 付近にピークを持つオレンジ色の強い発光が観測された。波長 400 nm には青色の弱い発光も見られた。オレンジ色の発光は、PLスペクトルと同様に、Mnに起因した発光と考えられる。一方、 400 nm 付近の青色

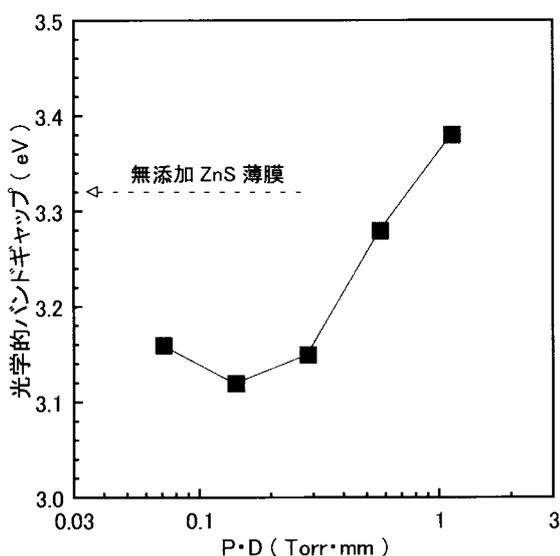


図4 光学的バンドギャップの $P \cdot D$ 依存性

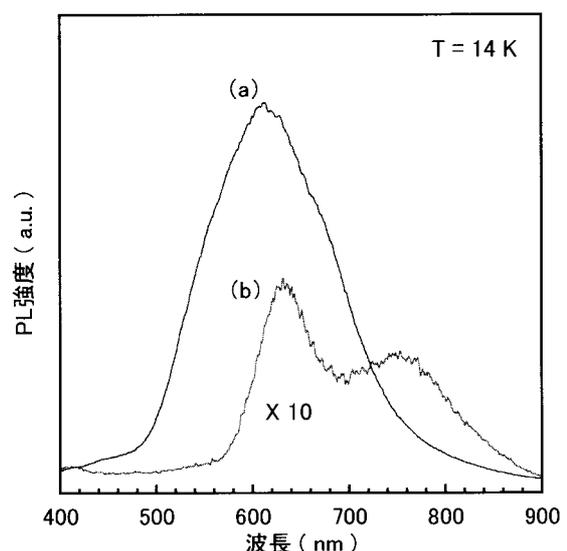


図5 フォトルミネッセンス測定結果
(a) (111)配向膜 ($P \cdot D = 1.12 \text{ Torr} \cdot \text{mm}$)
(b) 低配向膜 ($P \cdot D = 0.07 \text{ Torr} \cdot \text{mm}$)

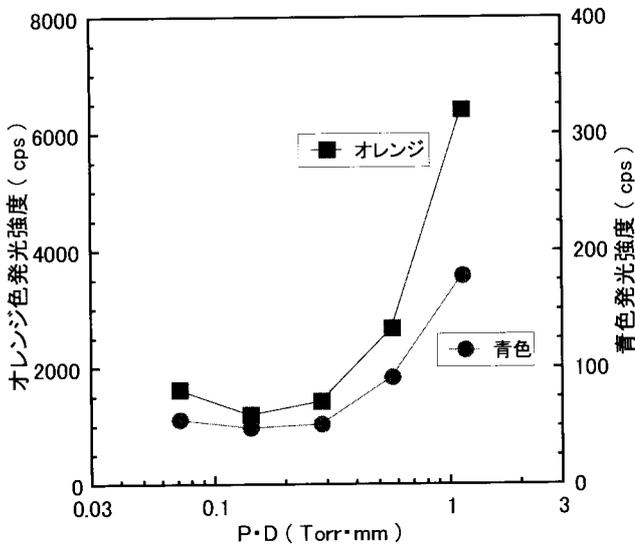


図6 カソードルミネッセンス強度のP・D依存性

発光は、無添加ZnS薄膜のバンド構造モデル⁸⁾によると、励起した電子が、伝導帯から0.21 eV下がった位置にある格子間亜鉛のエネルギー準位から、価電子帯へと遷移したことで生じたものと考えられる。CL強度のP・D依存性を図6に示す。オレンジ色発光と青色発光のCL強度はどちらも、P・Dが小さいときは低いが、P・Dが0.56 Torr・mm以上になると強くなる。この理由としては、P・Dが0.56 Torr・mmを超えると、基板へ到達するスパッタ粒子が熱平衡化することで高結晶性の薄膜が形成し、その結果、非発光遷移の要因となる欠陥が少なくなり、オレンジ色と青色の両方の発光が強くなったものと考えられる。

3.4 薄膜エレクトロルミネッセント素子への応用

アルミニウム/チタン酸バリウム/Mn添加ZnS/インジウム・スズ酸化物の積層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。周波数1 kHzの交流電圧をMn添加ZnS薄膜に印加すると、100 V_{rms}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7にELスペクトルを示す。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のバンド構造に起因しており、格子間亜鉛のエネルギー準位から価電子帯への遷移に伴う発光と考えられる。今後は、Mn添加ZnS薄膜の発光特性とチタン酸バリウムの誘電特性とを高めて、EL特性をさらに向上させる所存である。

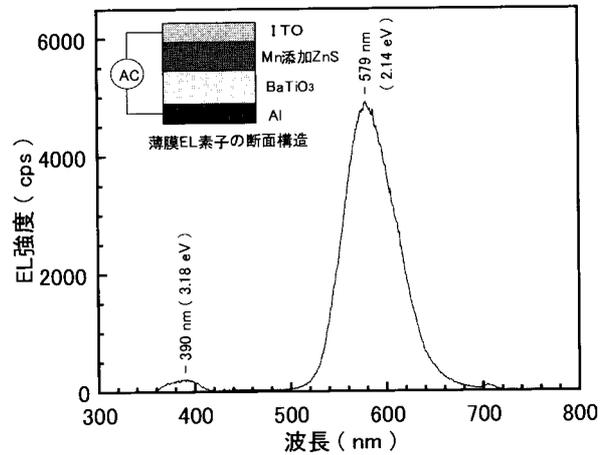


図7 エレクトロルミネッセンス測定結果

4. まとめ

マグネトロンスパッタ法を用いてMn添加ZnS薄膜を室温の石英ガラス基板に成膜した。XRD測定結果から、Arガス圧力を8 mTorr以上に高くすると、(111) 配向した結晶性の薄膜が形成することが分かった。試料断面のFE-SEM観察結果から、基板に衝突するスパッタ粒子のエネルギーが表面マイグレーションエネルギーにまで低下したとき、薄膜は柱状構造となることが明らかとなった。全ての試料について可視光透過率は80 %以上と測定され、優れた透明性を示した。光学的バンドギャップとCL強度については、P・Dが0.56 Torr・mmを超えると増加した。これは、P・Dの増加によってスパッタ粒子のエネルギーが低下した結果、薄膜の結晶性が向上し、エネルギーバンド端付近の欠陥濃度が減少したため、吸収スペクトルが高エネルギー側へシフトすると同時に、非発光遷移を生じる欠陥が減少したことが原因と考えられる。Mn添加ZnS薄膜の応用として、薄膜EL素子を作製し、発光特性を評価した結果、Mnに起因するオレンジ色の強い発光が観測され、実用上十分な特性を示した。

謝 辞

本研究のオージェ電子分光分析は、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。

参考文献

- 1) S.W.Gaarenstroom and N.Winograd : J.Chem.P
hys., Vol.67 (1977) , p.3500
- 2) H.Xian, P.Benalloul, C.Barthou and J.Benoit :
Thin Solid Films, Vol.248, No.2 (1994) ,
pp.193-198
- 3) T.Motohiro and Y.Taga : Surface Science,
Vol.134, No.1 (1983) , pp.L494-L499
- 4) T.Motohiro and Y.Taga : Thin Solid Films,
Vol.112, No.2 (1984) , pp.161-173
- 5) 金原 粲 : スパタリング現象 (東京大学出版
会)、(1991)、pp.180~181
- 6) J.A.Thornton : J.Vac.Sci.Technol., Vol.11
(1974) , p.666
- 7) 神戸明宏、星 陽一、鈴木英佐 : 東京工芸大
学工学部紀要、 Vol.19、 No.1 (1997)、
pp.72~77
- 8) 菅原智明、下野 功、田谷嘉浩、福田 永、
吉野正樹、西野元一 : 北海道立工業技術セン
ター研究報告、No.9 (2006)、pp.40~44