マグネトロンスパッタ法により作製したZnS膜の構造と組成

正 員 菅原智明 (北海道立工業技術センター)

正 員 下野 功 (北海道立工業技術センター)

非会員 福田 永 (室蘭工業大学)

非会員 西野元一 (北海道職業能力開発短期大学校)

非会員 吉野正樹 (北海道職業能力開発短期大学校)

非会員 野村 滋 (室蘭工業大学)

Structure and Composition of ZnS Films Prepared by Radio-Frequency Magnetron Sputtering

Tomoaki Sugawara, Member (Hokkaido Industrial Technology Center)

Isao Shimono, Member (Hokkaido Industrial Technology Center)

Hisashi Fukuda, Non-member (Muroran Institute of Technology)

Motokazu Nishino, Non-member (Hokkaido Polytechnic College)

Masaki Yoshino, Non-member (Hokkaido Polytechnic College)

Shigeru Nomura, Non-member (Muroran Institute of Technology)

Zinc Sulfide (ZnS) films are deposited on a quartz-glass substrate using radio-frequency magnetron sputtering. The structure and composition of the films have been investigated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) measurements. The SEM and XRD results indicate that the crystallization of the films is strongly dependent on the sputtering conditions including argon (Ar) gas pressure and target-substrate distance. The pillar structure with preferential (111)-orientation is formed in the films prepared for higher Ar gas pressure during the sputtering. The EDX data indicate the film composition of $\text{Zn}_x\text{S}_{1-x}$ with zinc concentration ranging from $x=0.50$ to 0.53 . Photoluminescence spectrum with the peak at 620 nm is obtained for highly crystallized films. In contrast, non-crystalline films revealed the spectra with peaks at 500, 550, 620 and 700 nm. The band gap of 3.27-3.34 eV is observed in the optical absorption spectra of the films prepared all of the sputtering conditions. The highly crystallized ZnS films with (111)-orientation are obtained only for the sputtering conditions in which the product of Ar gas pressure and target-substrate distance is above 0.8 Torr·mm. The pillar structure could be formed when the impact energy of sputtered particles is decreasing to the surface migration energy.

キーワード：ZnS、薄膜、スパッタリング、アルゴンガス圧力、ターゲット-基板間距離、構造、配向性、組成

1. はじめに

ZnSは、直接遷移型のワイドギャップ化合物半導体であることから、既にブラウン管やエレクトロルミネッセントランプの蛍光体として実用化されている。近い将来には、青色LEDや紫外線レーザーなどのオプトエレクトロニクス関連への応用も期待されている。

ZnSをオプトエレクトロニクスへ応用展開するためには薄膜化技術が必要不可欠である。ZnS薄膜の形成方法には、スパッタリング法^{(1)~(5)}、分子線エピタキシー法⁽⁶⁾、有機金属気相成長法⁽⁷⁾、電子ビーム蒸着法⁽⁸⁾、レーザーアブレーション法⁽⁹⁾などを用いたものが報告されている。

中でもスパッタリング法は、酸化物や硫化物といった高融点物質の薄膜を比較的低い温度で作製できるという特徴を有している。現在、スパッタリング法は、保護膜、弾性表面波フィルタ、透明電極膜などの作製に用いられており、工業的に重要な薄膜作製プロセスの一つとなっている。

ところで、薄膜形成技術の確立は実用上不可欠であるが、薄膜形成特有の問題のため、その電気的特性、光学的特性の制御は十分なされていない。一般に膜の特性は、その構造に強く依存するので、所望の膜特性を得るためには構造の制御が重要となる。さらに、スパッタリング法をより広範囲に応用展開するには、基板温度を低温化し、熱による基板や下地層の特性劣化を防止しなければならない。

Thornton⁽¹⁰⁾ は、融点 T_m で規格化された基板温度 T_s/T_m とアルゴン (Ar) ガス圧力をパラメータとした場合、膜構造は4種類の形態 (ZONE-1、ZONE-T、ZONE-2、ZONE-3と称している) に分類できることを報告している。Motohiroら^{(11), (12)} はモンテカルロシミュレーション結果から、種々のターゲット-基板間距離と平均自由行程に依存して、基板に到達するスパッタ粒子のエネルギー分布が変化すると考えている。さらに通常のスパッタ成膜条件においては、エネルギーの高い粒子とエネルギーの低い粒子とが混在しており、これらが膜質に種々の影響を与えると述べている。また、神戸ら⁽¹³⁾ もモンテカルロ法に基づく計算機シミュレーションを行った結果、成膜時のArガス圧力を増加させると、Ar原子との衝突によって、基板へ入射するスパッタ粒子のエネルギーは低くなると報告している。

このような背景から、成膜時のArガス圧力およびターゲット-基板間距離をパラメータとして、ZnS膜の特性や構造を制御することが可能と考えた。また、実際の成膜プロセスにおいても、スパッタ粒子のエネルギーに注目し、特性や構造について系統的なデータの収集と解析を行った例はほとんどない。本研究では、RFマグネトロンスパッタ法を用い、石英ガラス基板上にZnS膜を作製し、それらの膜の評価を、X線回折、走査型電子顕微鏡観察、エネルギー分散X線分光、紫外・可視分光分析、フォトルミネッセンス測定によって行った。その結果、ZnS膜の構造は、Arガス圧力が低い場合表面はなめらかで非晶質であるが、Arガス圧力が高くなるにしたがって、表面に結晶粒が見られるようになった。さらにArガス圧力を高く、ターゲット-基板間距離を長くすると、ZnS膜の配向性は急激に向上し、それに応じて膜断面には微細な柱状構造が認められるようになった。また、ZnS膜の構造および配向性の変化によるバンドギャップの違いはほとんど見られないが、フォトルミネッセンス特性には顕著な差異が認められた。

本報告では、ZnS膜の構造と配向性が、Arガス圧力 (P) とターゲット-基板間距離 (D) の積 (P・D) をパラメータとして制御可能であることを示した。基板に到達するスパッタ粒子のエネルギーを最適化することで、微細な柱状構造が形成され、その結果、配向性、結晶性が向上すると考えられた。

2. 実験方法

(2・1) 試料の作製

試料は、高周波 (RF) マグネトロンスパッタ装置 (日本真空技術 (株) 製 SH-350C) を用いて作製した。図1に RF マグネトロンスパッタ装置の概略図を示す。ターゲットには、純度99.99 %のZnSディスク ((株) 高純度化学研究所製ターゲット、4インチφ)、基板には、10×20 mm、0.6 mmサイズの石英ガラス ((株) 金門コルツ製石英板) を用いた。基板は、前処理としてエタノールで洗浄した後、スパッタ装置のチャンバー内のステージに乗せた。ステージには、100 mm φのAl製の円柱を用いた。スパッタ成膜

図1 RFマグネトロンスパッタ装置の概略図

Fig.1. Schematic diagram of the RF magnetron sputtering.

の放電ガスには、純度99.999 %のArガスを使用した。成膜手順については、初めにチャンパー内を排気し、圧力が 5×10^{-6} Torrになった後、Arガスをチャンパー内に導入し、Arガス圧力が時間的に変動しないことを確認した。次に、ターゲットと基板との間にあるシャッターを閉じ、プリスパッタを20~30 min行った。その後、シャッターを開き、基板上に90~220 min成膜を行った。RF電力は25 Wとした。成膜中の基板温度については、プラズマによる温度上昇のみとした。成膜時のArガス圧力は、1~16 mTorr、ターゲット-基板間距離は、35~85 mmとした。

(2・2) 試料のキャラクタリゼーション

膜厚測定においては、あらかじめカバーガラスで基板表面の一部を覆い、成膜後にカバーガラスを取り除いて段差を形成し、この段差を膜厚とした。膜厚は、表面形状測定器 (日本真空技術 (株) 製Dektak-3030ST) により測定した。

試料の表面観察および断面観察には、走査型電子顕微鏡 (SEM、日本電子 (株) 製JSM-6320F) を用い、加速電圧10 kV、 $2 \times 2.5 \mu\text{m}$ を走査領域とした。

膜の結晶性および配向性は、X線回折装置 (XRD、日本電子 (株) 製JDX-8020) を用いて評価した。X線管のターゲットにはCuを用い、管電圧と管電流はそれぞれ40 kVと25 mAとした。測定は1ステップが0.04 degree、計測時間は1ステップあたり3 sとした。この条件で、 θ - 2θ 法によるXRDパターンを測定した。

試料の組成分析には、エネルギー分散X線分光分析装置 (EDX、オックスフォード・インストルメンツ (株) 製 Link ISIS) を用いた。電子線の加速電圧は20 kVとした。定量計算にはZAF補正法を用いた。但し、膜が薄いために測定中に石英ガラス基板から発生する酸素 (O) の特性X線も検出されるので、定量計算ではOを除いた。

光透過率測定には、紫外・可視分光分析装置 (PERKIN ELMER製Lambda 19) を用いた。膜の透過率は、ダブルビーム法によって、リファレンスに石英ガラス基板を用いて測定した。吸収係数は、厚さの異なる試料を用いて、それらの光透過率測定結果から計算した。

フォトルミネッセンス特性 (PL) は、光源にHe-Cdレーザー (ライコニクス製) を使い、分光器 (株) ニコン製 G500Ⅲ)、ロックインアンプ、フォトマルを組み合わせ測定した。測定は試料の温度が10 K、試料へ照射するレーザーは出力5 mW、ビーム径は2 mm ϕ とした。

3. 実験結果および検討

〈3・1〉 ZnS膜の組成分析および構造

表1にZnS膜の成膜条件と成膜速度およびEDX分析結果を示す。成膜速度は、Arガス圧力が高いほど、またはターゲット-基板間距離が長いほど遅くなる傾向が認められた。得られたZnS膜は、Znが50.5～52.6 at%、Sが47.4～49.5 at%であった。しかし、EDX分析においては、測定中にSが選択的に蒸発するため、本来の組成からずれていると考えられる。実際、分析データの標準偏差 σ は0.3～0.7 %のばらつきが見られた。したがって、試料および分析精度のばらつきを考慮すると試料の組成は1:1に近いと考えられる。

基板温度は、成膜中にプラズマからのイオン衝撃や電子衝撃のために70～110℃にまで温度上昇する。スパッタ粒子のエネルギーは5～10 eVであり、Ar原子に衝突してエネルギーを失い熱平衡化すると1 eV以下と予想される⁽¹³⁾。これらの値は基板の熱エネルギーと比較して大きいことから、膜成長過程において基板上をマイグレーションするスパッタ粒子のエネルギーは、基板に到達した時のエネルギーに依存し、イオン衝撃や電子衝撃による基板温度上昇の影響は小さいものと考えられる。

種々のArガス圧力で作製したZnS膜のXRD測定結果を図2に示す。ZnSには閃亜鉛鉱構造とウルツ鉱構造のものがあり、1020℃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℃の基板温度で作製したZnSスパッタ膜が閃亜鉛鉱構造であるという報告⁽¹⁾もある。本実験では、基板温度が70～110℃であることから、主な回折ピークは閃亜鉛鉱構造に起因するものと考えられる。Arガス圧力が1 mTorrでは、回折ピークは非常に小さく、しかもブロードであることから非晶質あるいは微結晶な膜と考えられる。Arガス圧力が高くなるにしたがって(111)ピークが見られるようになり、16 mTorrで急激に強くなって結晶性の高い(111)配向膜となった。これまでの報告によると、スパッタ圧力が10～100 mTorrの条件で配向するZnS薄膜が作製されており⁽¹⁾、我々の実験結果と一致している。また(111)回折線の半価幅は、Arガス圧力が16 mTorrでは0.20 degreeであるが、8 mTorrでは0.33 degree、4 mTorrでは0.40 degreeとArガス圧力の低下とともに広がることもわかった。16 mTorr以上の圧力については、さらに配向性の向上が期待されるが、成膜装置のArガス流量と排気速度とのバランスから実験不可能であった。

次に、ターゲット-基板間距離を変化させて作製したZnS膜のXRD測定結果を図3に示す。ターゲット-基板間距離が50 mm以下では配向性は低いが、50 mmよりも長くすると(111)ピーク強度は大きくなる傾向が見られる。さらに

表1 ZnS膜の成膜条件、成膜速度および組成
Table 1. Deposition conditions, deposition rates, thickness and composition of the ZnS films.

Ar Pressure (mTorr)	1	2	4	8	16			
T-S Distance (mm)	50				35	60	85	
RF Power (W)	25							
Deposition Rate (nm·min ⁻¹)	10.9	9.5	10.0	8.8	6.6	10.6	4.9	2.7
Thickness (nm)	1090	950	1000	880	660	950	490	580
Concentration (at%)	Zn	50.5	51.2	50.7	50.6	51.3	52.6	51.2
	S	49.5	48.8	49.3	49.4	48.7	47.4	48.9

図2 種々のArガス圧力で作製したZnS膜のXRD測定結果

Fig.2. XRD patterns of ZnS films prepared at various Ar gas pressure.

図3 種々のターゲット-基板間距離で作製したZnS膜のXRD測定結果

Fig.3. XRD patterns of ZnS films prepared at various target-substrate distance.

(111) 回折線の半価幅は、ターゲット-基板間距離が35 mmのとき0.27 degreeであるが、50 mm以上では0.20 degreeと狭くなっていることもわかった。このことから(111)ピーク強度の増加は、結晶性の向上によって(111)面間

隔が均一になったため、あるいは基板に対する(111)面の角度分布がより揃った状態になった結果と考えられる。

Motohiroら^{(11), (12)}は、基板に到達するスパッタ粒子のエネルギー分布を、ターゲット-基板間距離(D)と平均自由行程(λ)とをパラメータとして、モンテカルロシミュレーションによって解析した。その結果、スパッタ粒子がターゲットから10 eVで放出されると仮定して、 $D/\lambda=0.1$ の場合、初期のエネルギーをほとんど失うことはない。しかし、 $D/\lambda=1\sim2$ では、高エネルギー粒子は減少し、逆に1 eV以下の低エネルギー粒子が増える。さらに、 $D/\lambda=5\sim10$ となると、ほとんどが1 eV以下の熱平衡化した低エネルギー粒子に変化すると報告している。

実際のスパッタリング法による薄膜作製では λ を直接的なパラメータとすることは困難であるため、本報告ではArガス圧力(P)を平均自由行程の代りのパラメータとした。また λ (mm)はP (Torr)に反比例し、 $\lambda \propto 10^{-1}/P$ であることが知られている⁽¹⁴⁾。したがって、 $P \cdot D$ (Torr·mm)を10倍すると D/λ の値となる。例えば先に示した、 $D/\lambda=0.1$ は $P \cdot D=0.01$ Torr·mmに対応する。つまり $P \cdot D$ の変化は、基板に到達する高エネルギー粒子と低エネルギー粒子との割合を変化させることを意味し、 $P \cdot D$ が大きいほど、低エネルギー粒子の割合は多くなると考えられる。したがって、この $P \cdot D$ をパラメータとしてスパッタ粒子のエネルギーを変化させ、ZnS膜の配向性や特性を評価することで、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。さらに、Motohiroら⁽¹²⁾はスパッタ粒子が基板に到達する割合をモンテカルロ法で求めているが、この傾向は表1に示す成膜速度の $P \cdot D$ 依存性とほぼ一致する。本実験においては基板温度が100℃前後であったため、成膜速度が単位時間に基板に到達するスパッタ粒子の個数に比例したとすると、成膜速度は $P \cdot D$ を用いて説明できる。このことから $P \cdot D$ は有効なパラメータと考えられる。

ZnS膜の配向性の評価は、X線回折で得られた(111)ピーク強度をもとに行った。膜が薄い場合、入射X線はほとんど減衰せずに膜/基板界面まで達する。このとき生じる回折ピークの強度は、試料へのX線の照射面積が同じで

あれば膜厚に比例すると考えられる。ZnS膜では、厚さが100~1500 nm程度の場合(111)ピーク強度は膜厚に比例するため、(111)ピーク強度を膜厚で割った値によって配向性の評価が行われている^{(1), (2)}。図4に、ZnS膜の(111)配向の $P \cdot D$ 依存性を示す。この図から(111)配向は、 $P \cdot D$ が大きくなるにしたがって徐々に増加し、臨界値を越えると急激に上昇することがわかる。このときの臨界値は0.8 Torr·mmであった。前述したように、スパッタ成膜中の気体原子の平均自由行程は、1 Torrのときおよそ 10^{-1} mmであることが知られており、これから D/λ を計算すると6~8程度となる。この D/λ の値は、Motohiroら^{(11), (12)}による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、エネルギーを失い、熱平衡化する領域である。これらのことから、基板に到達するスパッタ粒子を熱平衡化させることによって、石英ガラス基板上に(111)配向するZnS膜が作製できることがわかった。

(3.2) 膜の微細構造とその要因

図5に、ターゲット-基板間距離を50 mm、パラメータをスパッタ成膜時のArガス圧力として作製した、ZnS膜の表面のSEM像を示す。Arガス圧力が2 mTorrの場合、コントラストがほとんど見られない。これは、膜の表面の凹凸が小さいためと考えられる。また、Arガス圧力を2 mTorr以下にすると、ZnS膜の表面の凹凸がさらに減少し、結晶粒も不明瞭になった。一方、Arガス圧力を4 mTorrと高くすると、結晶粒が認められるようになり、8 mTorrにおいては、結晶粒はより明確となる。このときの結晶粒サイズは100 nm程度であった。さらにArガス圧力を16 mTorrに上げると、前述した100 nm程度の結晶粒の間に、微細な結晶粒が観察される。SEM観察から、この微細組織は10 nm前後のサイズの結晶粒で構成されていることがわかった。

図6に、Arガス圧力を16 mTorr、ターゲット-基板間距離をパラメータとして作製したZnS膜の表面のSEM像を示す。ターゲット-基板間距離が50 mmでは、前述したように大きな結晶粒の間に微細な結晶粒が観察される。ターゲット-基板間距離を50 mmより長くすると、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。さらに、ターゲット-基板間距離を60 mm以上にしても、表面観察結果に大きな違いはなかった。逆にターゲット-基板間距離を短くすると、膜表面の微細組織は消失し、大きな結晶粒のみとなる。ターゲット-基板間距離が長くなるにしたがって結晶粒サイズは小さくなるが、図3に示す回折線の半価幅が狭くなっていることから、結晶性は向上しているものと考えられる。また、ターゲット-基板間距離が35 mmにおける結晶粒の大きさや形状は、図5に示すArガス圧力が8 mTorrのものと酷似している。これは、ターゲット-基板間距離を短くすることが、Arガス圧力を低くすることと同様な効果があるためと考えられる。前述のXRD測定結果とこれらのSEM像から、 $P \cdot D$ の違いによって微細構造が変化していることが明らかとなった。

図4 ZnS膜の(111)配向の $P \cdot D$ 依存性
Fig.4. The dependence of parameter, $P \cdot D$ on the (111)-orientation.

図5 種々のArガス圧力で作製したZnS膜表面のSEM像 D=50 mm

Fig.5. The surface SEM images of ZnS films prepared at various Ar gas pressure.

D=50 mm.

図6 種々のターゲット-基板間距離で作製したZnS膜表面のSEM像 P=16 mTorr

Fig.6. The surface SEM images of ZnS films prepared at various target-substrate distance.

P=16 mTorr.

次に、膜成長の様子を調べるため、試料を45 degree傾けて膜断面の観察を行った。図7に、ZnS膜断面のSEM像を示す。P・D=0.1 Torr・mm (P=2 mTorr, D=50 mm) と小さいときには、断面はなめらかで柱状構造も見られないが、P・D=0.4 Torr・mm (P=8 mTorr, D=50 mm) と大きくなると柱状構造が認められる。さらにP・Dを大きくすると、一部に微細な柱状構造も現れ、P・D=1.0 Torr・mm (P=16 mTorr, D=60 mm) では全て微細な柱状構造となることが

図7 種々のP・D条件で作製したZnS膜断面のSEM像

Fig.7. The cross-sectional SEM images of ZnS films prepared at various P・D conditions.

わかる。また、P・Dが1.0 Torr・mmでは全体が柱状構造となっているが、P・D=0.4 Torr・mmでは、基板近傍で一度微細な組織が形成した後、柱状構造が表面方向に現れている。さらに、その結晶粒のサイズは表面に近づくほど大きくなっていることもわかった。

Thornton⁽¹⁰⁾の構造モデルによると、基板温度が低い場合、Arガス圧力が高いときはZONE-1の微小柱状でカラム間に空隙や孔が存在する欠陥膜となり、またArガス圧力が低いときはZONE-Tの緻密な繊維状の柱状構造となる。しかし本研究のZnS膜の場合は、比較的Arガス圧力が高い16 mTorrでZONE-Tの緻密な繊維状の柱状構造が形成されることが明らかとなった。シミュレーションによる神戸⁽¹³⁾の報告と考え合わせると、柱状構造が形成した要因として、Arガス圧力が高いとスパッタ粒子は適度に散乱され、基板への入射方向がランダムになったこととスパッタ粒子のエネルギーが低くなったことが考えられる。一方、Arガス圧力が低いときには、高エネルギーのスパッタ粒子が基板にほぼ垂直に入射するため、基板の表面へ向かう結晶成長が阻害され、柱状構造が形成されなかったものと考えられる。

以上のことからZnS膜形成において、基板へ到達するスパッタ粒子のエネルギーを低くすることで、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に微細な柱状構造が形成し^{(13), (14)}、その結果、高配向膜が得られたものと考えられる。また、図7のP・D=0.4 Torr・mmに見られるように、高エネルギー粒子には結晶粒同士を合体させ、面内方向の成長を促進させる能力もあると考えられ、これら低エネルギー粒子と高エネルギー粒子の割合を変化させることによって、所望の構造のZnS膜が作製可能で

あることが明らかとなった。

(3・3) 膜の吸収スペクトルとPL特性

ZnS膜の光透過率を測定し、膜厚の異なる試料の光透過率によって吸収係数 α を計算した。二つの試料の膜厚を d_1 、 d_2 、それぞれの光透過率を I_{T1} 、 I_{T2} とすると、表面反射の影響を消去した式が得られ、これより吸収係数 α は、 $\alpha = (d_1 - d_2)^{-1} \cdot \ln(I_{T2}/I_{T1})$ と表される。また、ZnSは直接遷移型であるため、その吸収係数の2乗が光子のエネルギーに比例することが知られている。図8に、基礎吸収端付近の吸収スペクトルを示す。各スペクトルの直線部分の外挿から求められる光学的バンドギャップは、3.27~3.34 eVであり、作製条件、膜構造が異なっても光学的バンドギャップにはほとんど違いが認められなかった。また高配向膜の光学的バンドギャップは3.32 eVとなり、この値はKimijimaら⁽¹⁵⁾によるZnSスパッタ膜の光学的バンドギャップの値とほぼ一致していた。それぞれの吸収スペクトルには裾が見られることから、膜中には欠陥が生じているものと考えられる。欠陥は禁止帯中に準位を形成し、そのことが、本実験の光学的バンドギャップがバルクのバンドギャップ3.7 eVよりも小さくなった原因の一つと考えられる。

結晶性の異なる試料のPLスペクトルを図9に示す。図中の(a)は $P \cdot D = 1.0 \text{ Torr} \cdot \text{mm}$ ($P = 16 \text{ mTorr}$, $D = 60 \text{ mm}$)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。高配向性の(a)の膜では約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)の配向性の低い膜については、スペクトルの最大ピーク波長が(a)と同じく約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

図8 ZnS膜の基礎吸収端波長付近の吸収スペクトル

Fig.8. The absorption edge spectra of the ZnS films.

に広がっている。したがって、どちらの膜についても、PLスペクトルは幅の広いものとなることから、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、ZnあるいはSの空孔や膜に取り込まれたArによるものが考えられる。しかし、このArは微量なために蛍光X線分析では検出不可能であった。また、ZnS膜のPLスペクトルの報告例も少ないことから、ピークの起源を解明することはできなかった。結晶性の良い(a)の試料ではピーク分離が見られない理由として、一つはサブピークを形成する準位が減ったこと、もう一つはメインのピークが強くなったためにサブピークは見えなくなったことが考えられる。一般にスパッタ粒子のエネルギーが大きい条件で作製された試料は、基板に到達するArのエネルギーが高いため、Arは膜の内部にまで達し、結果として膜のAr濃度は高くなる。一方、スパッタ粒子のエネルギーが小さい条件で作製された膜のAr濃度は低くなると考えられる。したがって(a)と(b)のスペクトルが異なる原因として、膜のAr濃度の違いによるもの、さらに成膜条件によって膜へ入射するArやスパッタ粒子のエネルギーが異なるために、生じる欠陥の種類が変わったことが考えられる。また配向性、結晶性の低い膜の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、膜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。

本論文では主にスパッタ粒子のエネルギーに注目しているが、基板へ入射するArイオンあるいは膜に取り込まれたArなども薄膜の構造や特性に影響するものと思われる。この点は今後の研究課題であり、スパッタリング法をより広範囲に応用するためには重要な問題と考えている。

図9 結晶性の異なるZnS膜のPLスペクトル
(a) (111)配向膜 ($P \cdot D = 1.0 \text{ Torr} \cdot \text{mm}$),
(b) 低配向膜 ($P \cdot D = 0.05 \text{ Torr} \cdot \text{mm}$)

Fig.9. The PL spectra of the ZnS films with different crystallization.

(a) (111)-orientation ZnS film ($P \cdot D = 1.0 \text{ Torr} \cdot \text{mm}$),
(b) non-crystalline ZnS film ($P \cdot D = 0.05 \text{ Torr} \cdot \text{mm}$)

4. まとめ

RFマグネトロンスパッタ法を用い、成膜時のArガス圧力、ターゲット-基板間距離をパラメータとして、石英ガラス基板上にZnS膜を作製した。実験結果を以下にまとめる。

- (1) Arガス圧力が高くなるにしたがって、(111)配向性が向上し、微細な柱状構造のZnS膜となった。
- (2) ターゲット-基板間距離を長くすると、(111)配向性が増加し、微細な柱状構造のZnS膜となった。
- (3) Arガス圧力(P)とターゲット-基板間距離(D)の積(P・D)の増加にともない(111)配向性が向上し、臨界値(0.8 Torr・mm)を越えると急激に上昇した。
- (4) 膜組成はZn濃度が $X=0.50\sim0.53$ の Zn_xS_{1-x} であった。
- (5) 光学的バンドギャップは、膜構造、配向性、結晶性が異なってもほとんど違いが見られなかった。一方、PL特性は結晶性によって異なることがわかった。

本研究では、ZnS膜の構造と配向性は、Arガス圧力(P)とターゲット-基板間距離(D)の積(P・D)をパラメータとして制御できることを示した。また、(111)配向した結晶性ZnS膜は、0.8 Torr・mm以上のスパッタ条件において得られることがわかった。このことから、スパッタ粒子の衝突エネルギーが、表面マイグレーションエネルギーまで低下することで柱状の構造が形成され则认为される。

(平成11年6月16日受付, 平成11年12月15日再受付)

文 献

- (1) H.Xian, P.Benalloul, C.Barthou and J.Benoit : "Quantitative Analyses and Crystallographic Studies of ZnS:Mn Thin Films Prepared by R.F. Magnetron Reactive Sputtering", *Thin Solid Films*, Vol.248, No.2, p.193~198 (1994)
- (2) J.M.Blackmore and A.G.Cullis : "The Structure of ZnS Thin Films Deposited by R.F. Sputtering", *Thin Solid Films*, Vol.199, No.2, p.321~334 (1991)
- (3) C.W.Wang, J.Y.Liao, Y.-K.Su and M.Yokoyama : "The Relation between Luminous Properties and Oxygen Content in ZnS:TbOF Thin-film Electroluminescent Devices Fabricated by Radio-frequency Magnetron Sputtering Method", *IEEE Trns. Electron Devices*, Vol.45, No.4, p.757~762 (1998)
- (4) Y.Kawakami, T.Taguchi and A.Hiraki : "Characterization of Epitaxial ZnS Films Fabricated by Sputtering in Controlled H₂S Vapor", *Surface Science*, Vol.168, No.1/3, p.571~576 (1986)
- (5) I.P.McClean, D.M.Spink, C.B.Thomas and K.Tsakonas : "Low Temperature Epitaxial Deposition of ZnS onto (100)Si by R.F. Magnetron Sputtering and Molecular Beam Epitaxy", *J.Crystal Growth*, Vol.143, No.3/4, p.172~175 (1994)
- (6) M.Yokoyama, K.Kashiro and S.Ohta : "Molecular Beam Epitaxial Growth of ZnS on a (100)-Oriented Si Substrate", *J.Crystal Growth*, Vol.81, No.1/4, p.73~78 (1987)
- (7) C.W.Wang, T.J.Sheu, Y.K.Su and M.Yokoyama : "The Study of Aging Mechanism in ZnS:Mn Thin-Film Electroluminescent Devices Grown by MOCVD", *Appl. Surface Science*, Vol.113/114, p.709~713 (1997)
- (8) Z.K.Kun, D.Leksell, P.R.Malmberg, J.Murphy and L.J.Sienkiewicz : "The Influence of Chlorine of the Crystal Structure and Electroluminescent Behavior of ZnS:Mn Films in Thin Film Electroluminescent Devices", *J.Electronic Materials*, Vol.10, No.1, p.287~300 (1981)
- (9) J.W.McCamy, Douglas H.Lowndes, J.D.Budai, R.A.Zuhr and Xiao Zhang : "Epitaxial ZnS Films Grown on GaAs (001) and (111) by Pulsed-Laser Ablation", *J.Appl.Phys.*, Vol.73, No.11, p.7818~7822 (1993)
- (10) J.A.Thornton : *J.Vac.Sci.Technol.*, Vol.11, p.666 (1974)
- (11) T.Motohiro and Y.Tagai : "Monte Carlo Simulation of Thermalization Process of Sputtered Particles", *Surface Science*, Vol.134, No.1, p.L494~L499 (1983)
- (12) T.Motohiro and Y.Tagai : "Monte Carlo Simulation of the Particle Transport Process in Sputter Deposition", *Thin Solid Films*, Vol.112, No.2, p.161~173 (1984)
- (13) 神戸明宏、星 陽一、鈴木英佐 : 「対向ターゲット式スパッタ法により得られる薄膜の微細構造の計算機シミュレーション」, 東京工芸大学工学部紀要, Vol.19, No.1, p.72~77 (1997)
- (14) 金原 榮 : 「スパタリング現象」, 東京大学出版会, p.180~181 (1991)
- (15) H.Kimijima, M.Kitagawa, R.Inoue, N.Shiraishi, M.Hoashi, K.Ichino and H.Kobayashi : "Deposition and Characterization of Zn_xMg_{1-x}S Thin Films on Amorphous Substrates", *Appl. Surface Science*, Vol.113/114, p.432~435 (1997)

菅原 智明

(正員) 1965年2月24日生まれ。90年3月岩手大学大学院工学研究科電気工学専攻修士課程修了。現在北海道立工業技術センター勤務。主として薄膜電子材料の研究開発に従事。

下野 功

(正員) 1959年10月3日生まれ。84年3月室蘭工業大学大学院工学研究科金属工学専攻修士課程修了。現在北海道立工業技術センター勤務。主として酸化物系半導体、酸化物系高温超伝導体の研究開発に従事。工博。

福田 永

(非会員) 1956年3月23日生まれ。81年東京立大学大学院理学研究科修士課程修了、84年同大学院博士課程単位取得満期退学。同年沖電気工業(株)入社。微細CMOSおよびフラッシュメモリの開発に従事。94年室蘭工業大学工学部電気電子工学科助教授。知能化センサ、次世代半導体デバイスに関する研究に従事。工博(早稲田大学)。電子情報通信学会、応用物理学会会員。

西野 元一

(非会員) 1963年1月1日生まれ。87年長岡技術科学大学大学院工学研究科電子機器工学専攻修士課程修了。現在北海道職業能力開発短期大学校情報技術科講師。主にECRプラズマCVD法を用いたZnSe系薄膜の低温成長に関する研究に従事。電子情報通信学会、応用物理学会会員。

吉野 正樹

(非会員) 1961年10月18日生まれ。85年3月室蘭工業大学工学部第Ⅱ部電気工学科卒業。同大電子工学科技官を経て、90年北海道職業能力開発短期大学校電子技術科講師。薄膜電子材料の表面分析、プラズマCVDによるSiC薄膜堆積の研究に従事。電子情報通信学会、応用物理学会会員。

野村 滋

(非会員) 1937年6月17日生まれ。66年東北大学大学院工学研究科博士課程修了。同年室蘭工業大学工学部電気工学科講師、68年同電子工学科助教授、84年同教授、90年同電気電子工学科教授。シリコン極薄陽極酸化膜の形成、高効率太陽電池、次世代半導体デバイスに関する研究に従事。工博。電子情報通信学会、応用物理学会会員。