高温雰囲気中における反応性スパッタリング*

平 林 紘 治**・野 上 稔***

(昭和47年7月31日受理)

Reactive Sputtering with Sublimated Vapours in a Nichrome Furnace,

Hiroharu HIRABAYASHI

(Numazu Technical College, Numazushi, Shizuoka)

and Minoru NOGAMI

(Faculty of Engineering, Shizuoka University, Hamamatsushi, Shizuoka)

(Received July 31, 1972)

In the sublimated atmosphere of sulphur and selenium, nearly stoichiometric thin films of CdS, and CdSe are prepared by reactive sputtering method. Their properties depend remarkably on sputtering conditions, that is, sputtering rate, sublimation temperature and Ar gas pressure, etc.

The values of dark resistivity and photosensitivity of the CdS films sputtered in sulphur vapour at 100°C are about $10^{10}\Omega\text{-cm}$, and 5×10^3 , respectively, and the dark resistivity $10^9\Omega\text{-cm}$ and photosensitivity of 10^4 are obtained in the CdSe films deposited in selenium vapour at 125°C. This reactive sputtering method seems to be very suitable for preparing the stoichiometric thin films of binary compound semiconductor, one of whose constituent is very sublimating.

1. 序 論

最近電子装置のあらゆる面ですぐれた特性をもつ金属, 半導体, 誘電体等の薄膜の製作が要求されている。従来これらの材料を製作する方法としては, 真空蒸着法が広く用いられている。これには, 高真空技術の発達や自動制御法的应用等種々の改良が行なわれて現在最も広い薄膜製造技術の一つとなっている。

一方スパッタリング技術は, 歴史的には, 真空蒸着法より古いものではあるが, 後者が最近の真空技術の進歩に支えられさらに電子ビーム蒸着法も加わって, 現在薄膜製造技術の応用面の広さにおいて, ややその優位が認められるようであるが, ある特定の応用においては, スパッタリング技術は他の薄膜製造技術に比べて多くの利点が認められる。

CdS, CdSe は蛍光材料や光導伝材料¹⁾として古くから用いられてきた半導体である。これらの材料の薄膜製造も種々試みられてきたが, カドミウムと硫黄或はセレ

ンといったように組成物質の蒸気圧の差の大きい材料においては, 真空蒸着法では高真空中での蒸発に際して化学量論比からのずれが生じやすく, 又結晶性が悪く多結晶状態となり, その結晶粒界が種々の欠陥の原因となる。

これらの欠点を克服するために, 化合物自体をターゲットとして電子ビーム蒸着²⁾や高周波スパッタリング, 直流三極スパッタリング³⁾を用いた薄膜製造法も見られるが, この場合は, ターゲットの組成によって膜の性質が影響されるようである。

最近種々の文献に O_2 , N_2 , H_2S ⁴⁾等の雰囲気を利用した反応性スパッタリングやCVD法⁵⁾による酸化物, 窒化物, 硫化物薄膜の製作法があらわれてきている。

これらの方法は雰囲気中で化学反応を行ない, その化合物を沈澱させるため, 熱分解等による組成の変化が少く従って化合物薄膜を作る上で非常に有益手段になってきているが, 現在では, O_2 , H_2S 等常温で気体として存在する物質との化合物薄膜の製造に限られている。

筆者等は, 反応性スパッタリングの長所を生かすために, スパッタリング装置全体を高温炉中にセットし常温では気化しない硫黄やセレンのような蒸気圧の低い物質

* 昭和47年3月31日 第19回応用物理学会講演会で講演。

** 沼津工業高等専門学校(静岡県沼津市大岡)

*** 静岡大学工学部(静岡県浜松市城北)

Fig. 1 Schematic sputtering system for stoichiometric CdS and CdSe films growth in sulphur and selenium atmosphere.
A : Fixed temperature furnace, B : Heater
a : Substrate, b : Cd cathode, c : Vapour source, d : Glass cylinder
1 : Leak valve, 2 : Variable leak valve, 3, 4 : Valve, 5 : the chamber separating the sputtering system from the exhaust system.

を気化し、これを反応性ガスとして反応性スパッタリングを行ない CdS, CdSe といった II-VI 族化合物半導体薄膜の製作を試みた。以下この方法を説明し、この方法によって作成した CdS, CdSe 膜の電気的、光学的性質を述べ、この方法の長所および将来克服すべき技術上の問題点について考察したい。

2. スパッタリング装置

2.1 構造

高温反応性ガス中でのスパッタリングを安定に行なうには、反応性ガスと真空系を熱平衡状態に保ちその平衡温度下における飽和蒸気圧に達していることが重要である。装置の中に温度勾配が生じていると、平衡状態での雰囲気ガスの蒸気圧は、その低温部分の温度によって決定されることになる。そのため実際の作動では非平衡状態でスパッタリングを行なわせることになるので、薄膜組成の一定性が確保できないおそれがある。そのためスパッタリング装置全体を高温炉の中に設置し、系全体を一定温度に保つ方法を考えて。

Fig. 1 はスパッタリング装置の構造図である。

図中炉 A は、スパッタリング装置全体を温度平衡に

Fig. 2 The photograph of Reactive Sputtering Apparatus.

保つ恒温炉である。温度をサーミスタで検出し温度制御を行なっている。ヒーター B により排気口及びバルブ①に大きな温度勾配が起るのを防止した。バリアブルリークバルブ②（日本真空技術KK製）は、Ar ガス導入用バルブである。バルブ①は、スパッタリング装置部分と排気系を分離するためのものである。又バルブ①と③の間には反応性ガスの消耗をおさえるためトラップを使用していない。

ガラス円筒(d)中で、蒸発源(c)によって発生させた反応性ガス (S 又は Se) が陽極(a)と Cd 陰極 (b) (厚さ 10mm 120φ) との間の放電によって遊離してきた Cd イオンと反応する。

この装置のバルブその他の真空シール部分には高温に耐えるバイトンゴム (150°C まで安定といわれている) を使用している。高温反応性ガス中の放電に対しては、銅系の材料は極めて弱く、例えば 8φ の銅及びシンチュウの丸棒が約 2 時間のスパッタリングで中心部まで腐蝕してしまうので、市販の電極導入端子をそのまま使用することが不可能である。鉄合金系統の材料が化学的に安定であるので、市販電流導入端子をステンレスパイプでシールしさらに内部配線に対しては、プラズマからの絶縁材料としてテフロンチューブ (200°C) を使用した。

Fig. 2 はスパッタリング装置の写真である。

2.2 スパッタリング装置の動作

600 l/sec の油拡散ポンプで 5×10^{-6} Torr まで排気すると同時に、炉 A、ヒーター B を用いて系全体をスパッタリング時の平衡温度まで上昇させる。

Ar ガスを導入して一定圧力に調整後反応性ガス源を加熱して混合雰囲気を作りバルブ①を閉じる。

通常のスパッタリングでは、直接ベルジャー内へ Ar ガスを導入して排気系との平衡下において、一定ガス圧を保つことができるが、本実験においては、室温 Ar ガ

Fig. 3 Temperature dependence of Sulphur vapour pressure⁶⁾.

Table 1 sputtering condition.

TB shows CdS on Pyrex substrate.

TC shows CdS on NESA substrate.

Sample No.	Atmos - phere temperature °C	Ar gas pressure ×10Torr	Discharge voltage kV	Current density mA/cm
TB-9	90	5.0	1.3	0.19
TC-7	95	5.0	1.5	0.34
TC-10	100	5.0	0.98	0.13
TB- 4	100	8.0	1.4	0.40
TC-11	104	4.0	1.5	0.20
TC-14	116	4.0	1.0	0.15

スを直接ベルジャー内へ導入するとスパッタリング装置内の雰囲気ガスの温度が下がり、雰囲気中の S, Se の飽和蒸気圧が大きく減少し「高温」の効果が得られなくなる。これを防止するため、バルブ①をリークバルブとして動作させ雰囲気調整室⑤とベルジャー内の Ar ガス圧の平衡が保たれるようにしてある。又雰囲気調整室⑤では、バルブ②からの Ar ガス導入量と排気ポンプの排気量とが平衡するよう調整すると共に、ヒーター B により調整室⑤内の Ar ガスを加熱している。

Fig. 3 は、硫黄の蒸気圧曲線であり、蒸気圧は90°Cで

Fig. 4 Temperature dependence of selenium vapour pressure⁶⁾.

約 4×10^{-3} Torr, 110°C で 10^{-5} Torr である。Fig. 4 は Se の蒸気圧曲線である。125°C で 10^{-5} Torr. 150°C で約 10^{-4} Torr を示している。

硫黄雰囲気中におけるスパッタリングは、Cd陰極90φ電極間距離 35mm の条件下で Table 1 に示すようなスパッタリングの状態が得られた。

このスパッタリングの特徴は、

- ① 雰囲気温度が上昇し S 分圧が増加すると一定放電圧下の電流密度が減少する。
- ② 生成膜の特性は、スパッタリング条件によって大きく影響される。
- ③ 試料番号 TC-10 のスパッタリング条件によって作った CdS 膜が、昇華法単結晶 CdS に最も近い特性を示す。この条件下で1時間に約 1300Å の CdS 膜が成長する。
- ④ TC-10 以外の試料は、黒褐色及び赤味をおびた CdS 薄膜ができ比抵抗も小さく Cd rich の特性を示している。
- ⑤ 他のスパッタリング法に比して、膜の成長速度は極めて小さい、等である。

Se 蒸気圧中でのスパッタリングは、Cd陰極 120φ電極間距離 40mm, 雰囲気温度 125°C, Ar ガス圧 4×10^{-2} Torr, 1200V, 0.03 mA/cm² の条件下で1時間約 1000Å

Fig. 5 Dependence of CdS films resistivity in darkness on evaporated temperature of sulphur.

Fig. 6 Voltage-current characteristics of a sputtered CdS films.

From the curves it is shown that the dark resistivity is $2 \times 10^{10} \Omega\text{-cm}$, and that photocurrent/darkcurrent is nearly equal to 5×10^3 .

の CdSe 膜の成長が得られた。

125°Cでの Se の 飽和蒸気圧は 10^{-8}Torr であるが、Se 蒸発源からの蒸発及びガラス円筒への 付 着の状態等

Fig. 7 Spectral response of CdS films on NESA glass.
CdS film thickness is about $300\text{\AA}$.

Fig. 8 Voltage-current characteristics of CdSe films.

Bold lines show the characteristics of CdSe annealed for 60 min at 400°C . Fine lines are those of no-annealing CdSe films.

から、実際には過飽和になっていると考えられる。

また Se 蒸気圧中では高い放電量が得られない。

化学量論比に近い組成の CdSe 薄膜を成長させるためには、S 蒸気中の放電と比較して Se 蒸気中のそれは約 1/4 程度の電流密度である。

3. CdS, CdSe 膜の光電特性

この反応性スパッタリングによって得られた CdS, CdSe 薄膜の特性を示す。

3.1 CdS 薄膜の特性

Ar ガス圧 4×10^{-2} Torr, S 雰囲気温度 100°C , 印加電圧 1000V , 放電々流密度 0.13 mA/cm^2 のグロー放電によりパイレックスガラス基板及び NESAs (SnO_2 透明導電ガラス) 基板上に CdS 膜を成長させ電気的光学的性質を測定した。

Fig. 5 は雰囲気温度と CdS 比抵抗との関係を示す。この曲線は雰囲気温度を変化させることにより生成膜の比抵抗が制御できることを示している。又比抵抗の大きさは、スパッタリング速度によっても大きな影響を受ける。

Fig. 6 に CdS 試料の電圧—電流特性を示してある。厚さ $5000\text{\AA}$ で 10V 印加した時の暗電流は 5mA , 35lux 照射時の光電流は $25\mu\text{A}$, 光電流/暗電流 $\div 5 \times 10^3$ となる。

この試料の暗比抵抗は、 $2 \times 10^{10} \Omega\text{-cm}$ である。また Fig. 7 には、光電流の分光感度を示してある。これらの特性は、昇華法によって作成した Stoichiometric に近い CdS 単結晶の特性に非常に近くなっている。

3.2 CdSe 薄膜の特性

Ar ガス圧 5×10^{-2} Torr, 雰囲気温度 125°C , 放電々圧 1.2kV , 放電々流密度 0.03 mA/cm^2 , 基板温度 250°C の条件で CdSe 膜を成長させた。

Fig. 8 は 5 時間のスパッタリングによってパイレックス基板上に成長させた CdSe の電圧—電流特性である。暗比抵抗は、 $5 \times 10^8 \Omega\text{-cm}$, 35 lux , 50V 印加した時の光電流は 0.3nA となっている。光応答速度は定量的にはまだ測定していないが予備実験の段階ではかなり速いようである。

同じ試料を Ar 気流中 400°C 1 時間の熱処理を行なうと、暗電流は 50V 印加した時 10pA 以下 (測定不可能) であり 35 lux 照射時の光電流は 4nA になる。従って暗比抵抗は $10^{10} \Omega\text{-cm}$ 以上となり非常に高い値を示すと共に、光感度比も大きくなり光応答速度も速くなるようである。

これらの結果から、他の製作方法、例えば真空蒸着法で作られる CdSe 膜と比較してこの反応性スパッタリングによる CdSe の電気的光学的特性は大変良好のうである。

また CdSe の分光感度特性を改良し可視光領域全体に分光感度をもたせる目的をもって、昇華法による板状 CdS 単結晶 (厚さ 100μ , 面積 $10 \times 15\text{mm}^2$) の (1210)

Fig. 9 Voltage-current characteristics of Al-CdS-CdSe-Al cell.

Fig. 10 Voltage-current characteristics of annealed CdS-CdSe cell.

面上に 20 時間のスパッタリングにより CdSe 膜を成長させ Al 半透膜を真空蒸着して「Al-CdS-CdSe-Al」の積層構造セルを製作しその電流—電圧特性を測定した。

Fig. 11 Spectral response of CdS-CdSe heterojunction prepared by epitaxial growth of CdSe films of a CdS single crystal.

Fig. 9 にこの積層セルの電圧-電流特性を示す。暗電流は、0.01 nA~0.1 nA (10V 印加) でほぼオーム性を示している。タングステン電球により 35 lux の照度で CdS 側から光照射した時の光電流は、CdSe 側に電池の陽極を接続した時 6.5 μ A (5V 印加) であり逆の方向に電圧印加した時 10 nA となり整流特性を示している。光応答速度は非常に遅い。又この積層セルを N₂ 気流中で 200°C~600°C の温度範囲で 10分~3時間の種々の条件で熱処理を施しその特性を測定した。Fig. 10 に示すように 400°C~30分の熱処理では暗電流は 0.1 nA から 1 nA へ。光電流は 100 nA から 1 μ A にとそれぞれ増加している。光感度比は 10⁴倍で、ほとんど変化していないが、光応答速度は著しく改善されてくるようである。又 CdSe 側にバイアスの負極をつないだ電流の方向で 4 V 付近からブレイクダウンが起っている。

Fig. 11 は積層素子の分光感度曲線を示す。図中 5200Å と 6900Å 付近に生じているピークは、CdS, CdSe の光吸収である。Fig. 12 は、熱処理後の分光感度曲線である。図中カーブ A は 400°C、30分の熱処理を施した試料の CdS 側から光照射した時の特性であり、5200Å~6900Å の間は、ほぼ様な光電流が得られている。カーブ A' は CdSe 側から光照射した場合である。カーブ B, B' は 400°C 60分の熱処理を施し整流性が失なわれた試

Fig. 12 Spectral response of CdS-CdSe heterojunction which are annealed for 30 min at 400°C (A, A') and for 60 min at 400°C (B, B') in N₂ gas flow. A, B : illuminated from CdS side, A', B' : illuminated from CdSe side,

料の分光感度曲線である。カーブ B は CdS 側から光照射した場合、カーブ B' は CdSe 側から光入射した場合の特性である。両特性共に単一のピークが現われているだけである。

これらの異種接合の特性は、現在尚検討を続けているがこの光感度特性と Fig. 10, 及び 11 の電圧電流特性とを考え合わせて、単結晶 CdS とスパッタリング CdSe 薄膜との境界は、ブロッキングコンタクトとなっており、これに過度の熱処理を行なうことにより、CdSe 側から Se の拡散等によって境界面に再結合中心が多数発生して整流性が失われてくるのではないかと考えられる。

これらの特性は、真空蒸着法や他の反応性スパッタリングによる CdSe 膜と比較して一定バイアス下での暗比抵抗は極めて高く且つ光電流も大きくなり、また殆んど可視光領域に渡る光感度を持つ光電特性となっている。

4. むすび

この実験から高温炉に組込んだスパッタリング装置を利用することにより、S, Se 等の雰囲気中における反応性スパッタリングの可能性が得られた。

この反応性スパッタリングは、蒸気圧の大きく異なる元素をその組成にもつ化合物薄膜の製作に有利であるこ

とを示している。

雰囲気温度とスパッタリング速度を制御することによって、CdS膜の光電特性を制御することができた。この結果から陰極に放熱機構を持たせて、放電々流の増加にともなう陰極材料の加熱溶融（Cd金属の融点は 320°C で低い）の問題点を防止すれば、高抵抗 CdS 薄膜上に透明導電膜として使用できるような低抵抗のCdS膜を成長させることが可能になることも考えられる。

現在 Cd 陰極以外に Zn陰極による ZnS、Cd+Zn合金による混晶薄膜についても実験中であり、また Se とあまり蒸気圧の変わない P 元素、さらに As 元素の雰囲気を利用した反応性スパッタリングによるⅢ—V族化合物半導体薄膜の作成についても計画中である。

この装置の問題点としては、①高温で真空を維持することの困難さ、②高温反応性ガス中におけるグロー放電により化学的に活性化されたイオンが大量に存在することによる部品の浸蝕等があるが、これらの条件下において、より安定した動作を行なわせ得る真空部品や電気部品の開発を行えばさらに蒸気圧の低い物質の雰囲気を利

用したスパッタリングも可能となることが期待される。

以上のようにこの方法は種々の化合物半導体薄膜の製法として将来性をもっていると考えられるので、上述の難点を克服にさらに努力を続け、より良好な薄膜の製作方法を確立して、半導体装置開発技術発展の一助としたい。

〔文 献〕

- (1) Richard H. Bube : *Photoconductivity of Solids* (John Wiley and Sons, Inc. 1960) p. 88.
- (2) Robert Weber : *Rev. sci. Inst.* 7 (1966) 55.
- (3) V. E. Yurasova, L. N. Levykina, and V. M. Efremenkova : *Soviet Physic-Solid State* 3 (1966) 2332.
- (4) 沢木 司 : 真空蒸着 (日刊工業新聞社版 1965)
- (5) 電子材料委員会 : 半導体材料 (朝倉書店 1967)
- (6) R. E. Honig : *RCA Rev.* 23 (1962) 567.