

無機 EL ZnS 薄膜の蒸着法による作製

龍見雅美*・島谷圭市**・小西信行**・元木健作***

FABRICATION OF ZNS THIN FILM FOR INORGANIC EL BY THE VACCUUM EVAPORATION

Masami Tatsumi, Keiichi Shimatani, Nobuyuki Konishi and Kensaku Motoki

Zinc sulfide is a typical material for inorganic electroluminescent(EL) device. Recently very high luminance and life time e has been reported on an inorganic EL device based on thin film zinc sulfide material. The present study tries to realize high quality zinc sulfide thin film for EL device. The thin film was grown by the vacuum evaporation method. In order to obtain stoichiometric thin film, the vacuum evaporation was carried out in a quasi-closed vessel under a condition of sulfur atmosphere.

1. はじめに

無機 EL は 1936 年に硫化亜鉛 (ZnS) 系蛍光体に交流電界を印加したときに発光する現象が見出されて以来¹⁾、継続して多くの研究が行われてきた。フルカラーディスプレイを目指した地道な研究により輝度、寿命、信頼性において着実に進展してきたが、競合する液晶ディスプレイ (LCD)、プラズマディスプレイ (PDP)、有機 EL、LED、FED などに比べ未だ実用化のレベルに至っていないのが現状である。

無機 EL には ZnS 系を代表とする硫化物系マトリックスに Mn や Eu²⁾ などの局在型発光中心となる元素を添加したものや Cu, Cl や Cu, Al などの D-A ペア^{3), 4)} を形成する元素を添加した粉末状の蛍光体をスクリーン印刷やスプレー法により発光体層を形成する分散型 EL 素子と 1 μm 程度の薄膜を蒸着、スパッタ等の薄膜プロセスで形成する薄膜型がある。駆動方法としては交流駆動と直流駆動の 2 方式があり、蛍光体の微細構造とともにさまざまな素子構造の改善により発光体層への効率的な電界印加による高輝度化や信頼性の面で素子性能の向上が計られた⁵⁾。2005 年に詳細は不明であるが直流駆動の ZnS 系薄膜で $6 \times 10^5 \text{cd/m}^2$ レベルの超高輝度で長寿命の EL が報告された。再現性等に不明な点はあるものの無機 EL の大きな可能性を示した報告である。本研究は高輝度、長寿命の無機 EL 素子の実現をめざして、ZnS 薄膜の材料的な特性と EL 特性からそのメカニズムを解明することを目的として、まず真空蒸着法⁶⁾により高品質な ZnS 薄膜の作製を試みた。

* 電気電子工学科 ** 電気電子工学科学生 *** 住友電気工業株式会社

2. 実験

蛍光体層のマトリックスとして ZnS 薄膜の特性評価及び高品質化をめざして、真空蒸着法による薄膜形成の基礎実験を行った。蒸着にはターボ分子ポンプ (1×10^{-4} Pa) を搭載した抵抗加熱(電極 1 対)蒸着装置を用いた。蒸着用のポートはモリブデン製のものを用い、加熱温度調整のため数種類の厚さのものを用いた。蒸着膜はスライドガラスあるいは石英板上に形成した。今回の実験においては基板加熱は行わなかった。ビューイングポートからポートの加熱状態、蒸着原料の変化、基板上的膜の状態等を目視しながらポートに流す電流(ポート電流)を調節しながら蒸着を行った。

化学量論組成の ZnS を得るためには基板直上の Zn と S の原子数を等しくする必要があり、それぞれの蒸気圧の制御が重要である。Zn, S, ZnS とそれぞれ平衡する蒸気圧の温度依存性を図 1 に示す。図からわかるように S の蒸気圧は 400~500°C 以下の領域で Zn に比べ約 5 桁大きく、しかも S は蒸着時に原子数の多い S_2 もしくは S_8 分子を形成している可能性が高い。蒸着時の真空度として $10^{-3} \sim 10^{-1}$ Pa で行えるようポート電流を変化させ蒸着原料の温度を調節した。ZnS を原料として用いた時はほぼ 700°C 程度から蒸着が開始すると考えられる。蒸着実験は以下の 3 種の構成でおこなった。

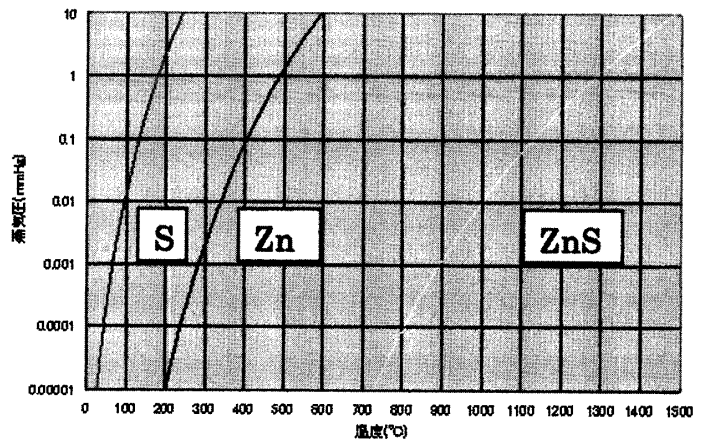


図 1. S.Zn.ZnS の蒸気圧の温度依存

(1) 単一 Mo ポートに ZnS 原料を充填して蒸着 (1 ポート法)。

(2) 図 2 に示すように同一形状のポートを 4 枚重ねたものと 1 枚のみのものを同一電極に並列に接続し、ポート電流の比を 4 : 1 にして温度差をつけて蒸着原料を加熱した。それぞれのポートに (a) Zn(高温) : S(低温)、(b) ZnS(高温) : Zn(低温)、(c) ZnS(高

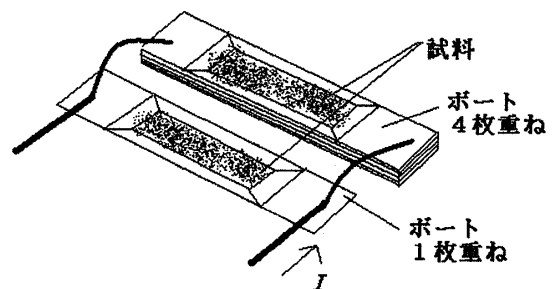


図 2. 2 ポート法の構成

温) : ZnS(低温)に原料を入れ、それぞれ独立に Zn-rich および S-rich の蒸気相を形成することを試みた。

(3) 気相と接する基板上 ZnO 薄膜ができるだけ平衡に近い擬平衡状態にするため、図 3 に示すように石英容器中にポートを設置し基板で蓋をする擬密閉系を作り、1 ポート法により Zn あるいは ZnS を原料として蒸着を行った。S 蒸気圧の影響を見るため容器内の適

当な位置に S を置き S 蒸気の供給源とした。

得られた膜の特性は目視観察後、粉末 X 線解析及び EPMA で膜の構成分子及び組成、構造を評価した。粉末 X 線解析の Zn, S, ZnS の標準資料として市販の粉末原料を用いた。

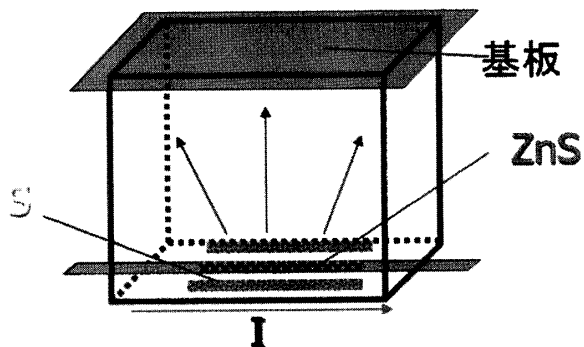


図 3. 石英容器中の擬密閉雰囲気での真空蒸着

3. 結果と考察

石英容器を用いない 1 ポートでの ZnS の蒸着は加熱電流値を大きく変化させ蒸着速度を速くしたが、いずれの膜も亜鉛のみの黒い膜しか得られなかった。ZnS 原料をできるだけ細かい粉末にし少量ずつ加熱したポートに供給し一度に全量蒸発させるいわゆるフラッシュ蒸発法⁷⁾も試みたが亜鉛の膜しか得られない同様の結果となった。S の低温での高い蒸気圧及び ZnS 原料からまず極端に S-rich な蒸気相が供給されると推定されることから S が最初に基板の上に付着し、基板が蒸発源の熱により加熱され基板の上の S が再蒸発し蒸着装置壁等の低温部に付着、その後 Zn の蒸気圧が上昇し Zn が基板の上に析出したと考えられる。フラッシュ蒸着の場合ある程度気相中に Zn と S が共存していると考えられるが、ZnS が粉末 X 線回折で観測されないのは基板上で Zn と S の反応が十分に進行しないためとも

表 1. 解放系での蒸着結果

実験条件 \ 電流値/A	34	35	36	39	40	60	70	77
1 ポート (ZnS)	2,4,5	1	3					
2 ポート (Zn,ZnS,S)				21	20	18		
2 ポート (ZnS,ZnS)			15			8	10,11,12,13 7*	14

表中の数字は実験番号を、イタリックは Zn のみが蒸着、No18 は Zn と ZnS が蒸着、他は ZnS が蒸着したことを示す。

*ポート電流値を急激に上昇させたもの。

推定される。蒸発源と基板間距離を狭くし基板温度を高くする必要があると考えられる。

2ポート法では高温（厚いポート）側からは Zn-rich、低温（薄いポート）側からは S-rich の蒸気相の供給を試みた。表 1 に 2ポートの結果を 1ポートの結果と合わせて示す。1行目はポートに通電した全電流値であり、2ポートの1行目は2種のポートにそれぞれ異なる原料を、2行目は両方のポートに ZnS を充填した結果である。表中の数字は実験番号を示す。Zn(高温) : S(低温)、ZnS(高温) : Zn(低温)のいずれの組み合わせも Zn のみしか蒸着されず、やはり S が低温部に飛散している。両方のポートに ZnS を充填し蒸着すると条件に依存するが透明な干渉色を示す ZnS の薄膜が得られた

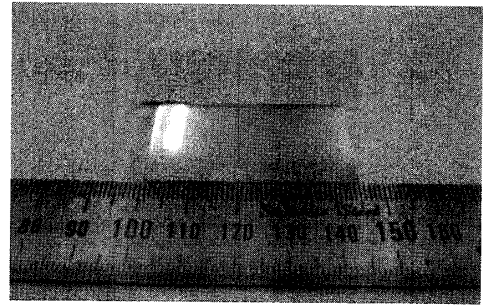


図 4 2ポート法で得られた ZnS 薄膜。両方のポートに ZnS 原料を充填。

(図 4)。表の実験番号 14 は厚いポートの厚さを変えた条件であり他は同一条件ではあるが Zn の黒い膜しか得られていない。また番号 18 の実験は厚いポートに ZnS と Zn, 薄いポートに ZnS を入れて実施、その結果下地に Zn のみが蒸着しその上に透明な ZnS 膜が得られた。このことはポート温度の違いにより両ポートからの Zn あるいは S の解離するタイミングがずれることによると考えられる。番号 7 の条件は 10 ~ 13 に対しポート電流の上昇速度を速くしたもので、Zn の膜しか得られていない。この原因として基板温度が輻射で十分温度が高くなる前に蒸着が進行したため基板上で Zn と S の反応が進まなかった可能性がある。

石英容器を用いた実験では擬密閉空間内の S の蒸気圧を維持するため容器内に S 原料を置き、S 気体の供給源とした。温度の最適位置を探すためポート

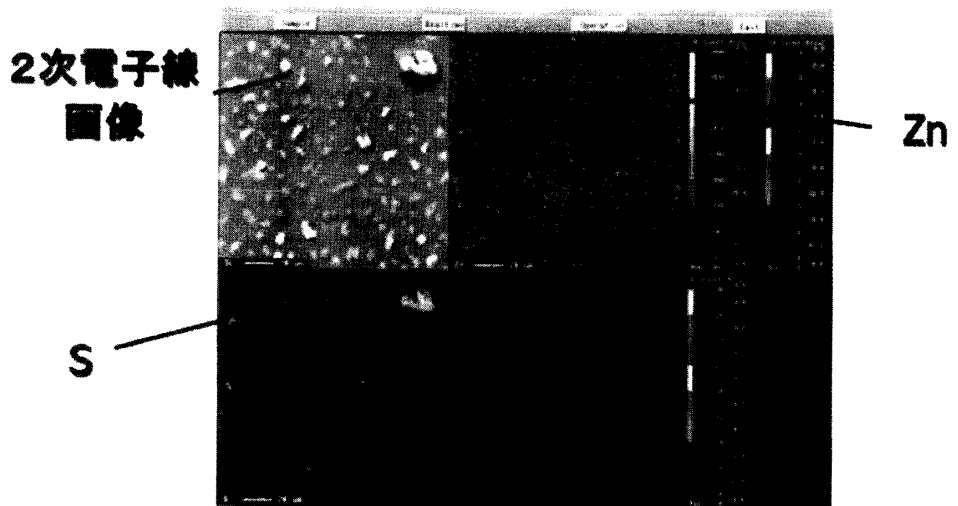


図 5. 石英容器中蒸着膜の EPMA 分析結果

から離れた数か所に置く実験をしたが明確な相関は得られなかった。ポートに充填する原料を Zn とし、周辺から S 気体を供給する条件ではわずかに ZnS の粉末 X 線の ZnS のピー

クが見られた一条件(電流値が高く基板温度が高いと推定される)を除き膜としては Zn か S しか蒸着されなかった。図 5 に EPMA の結果を示す。図からわかるように Zn 層をベースとして S が粒状に点在していることから Zn と S が反応していないと考えられる。固体 S 原料から供給される S 気体は低温では S_8 員環分子が主であり高温になるにしたがって S_2 分子が増加する。 S_8 分子と Zn の反応速度は不明であるが高温の条件で ZnS 膜が検出された実験結果から推定すると遅いと考えられる。一方 ZnS 原料を供給源として用いた実験では図 6 に示すように透明な ZnS 膜が得られている。このことは ZnS 原料と平衡する S 気体は S_2 の可能性が高い。また ZnS を供給源として用いた場合でもポート電流をゆっくり増加させ十分石英容器及び基板の温度を高くした条件では得られた膜が粉末 X 線回折で明瞭な ZnS のピークを示し、Zn あるいは S 単体のピークは観測されない(図 7 に標準 ZnS 粉末の X 線回折スペクトルと比較して示す)。このことから、気相中で S_2 分子が増加することにより Zn と S の反応が進行しやすいことを示している。このことは石英容器で擬密閉空間を形成することにより S 蒸気圧を維持し、 $S_8 \rightleftharpoons S_2$ の平衡の温度依存性から S_2 の濃度が増加しており、 S_2 の Zn との反応の活性化エネルギーが低いことによると推定できる。またポート電流の増加させ方が速い場合は 2 ポート法の実験において Zn のみしか蒸着されなかったことから、基板温度が十分上がらない状態では先に S が他の低温部に凝集し Zn と有効に反応しないと考えられる。基板温度が高くなるほど S 単体の蒸気圧が高くなり、ZnS が選択的に蒸着されることも理解できる。

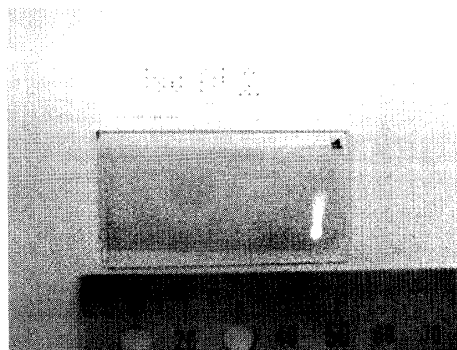


図 6. 石英容器中で ZnS を原料として蒸着した膜

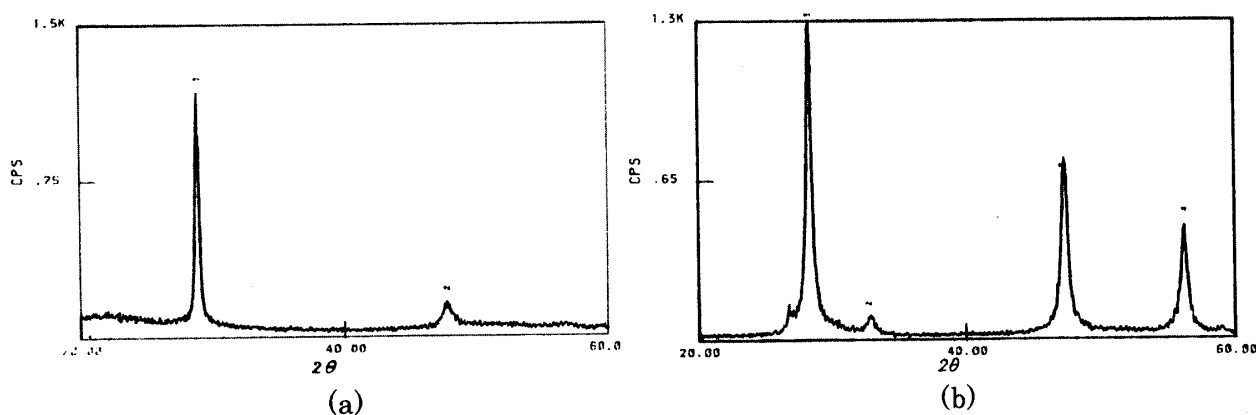


図 7. (a)石英容器中で蒸着された ZnS 膜の粉末 X 線回折スペクトル、(b)ZnS 粉末原料の X 線回折スペクトル

4. まとめ

無機 EL 用材料として期待されている ZnS 薄膜を真空蒸着法で作製した。解放系での蒸着は Zn と S の蒸気圧が 3 ～ 4 桁異なり、S の低温部への凝集が優先的に進むため ZnS の生成は困難である。2 ボート法で蒸気圧差を小さくした場合は ZnS 膜は得られるが基板及び周辺の温度条件が重要となりその制御は難しい。フラッシュ法蒸着はボートの熱容量に対しチャージする原料の熱容量を非常に小さくする必要があり、チャージ方法で組成にばらつきが発生する可能性がある。本研究で実施した石英容器を用いた擬密閉空間での蒸着は S の飛散凝集を防ぎ適切な S 蒸気圧化で基板上で Zn との反応が進行しほぼ化学量論組成を持つ ZnS 蒸着膜の成長が可能となったと考えられる。しかしながら原料ボート電流の上昇速度等加熱方法で蒸着膜にばらつきがみられる。これは容器内の S 及び Zn の蒸気圧を決定する最低温部の温度制御が必要であることを示唆しており、厳密な化学量論組成の ZnS を得るためにはホットウオール化の検討が必要である。

なお、本研究は福井工業大学特別研究費助成によって行われたものであり、ここに記し謝意を表す。

参考文献

- 1) G. Deestriau, *J. Chem. Phys.*, **33**, 587 (1936)
- 2) D. Kahng, *Appl. Phys. Lett.*, **13**, 210 (1968)
- 3) S. Shionoya, T. Koda, K. Era and H. Fujiwara, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **19**, 1157 (1964)
- 4) A. Suzuki and S. Shionoya, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **31**, 1445 (1971)
- 5) 猪口敏夫 応用物理、**60**, 371 (1991)
- 6) S. Mito, C. Suzuki, Y. Kanatani and M. Ise, '74 *SID Intern. Symposium Digest*, 86 (1974)
- 7) L. Holland, "Vacuum deposition of thin films" London, Chapman and Hall (1961)

(平成 20 年 3 月 31 日受理)