

電子科学研究科中

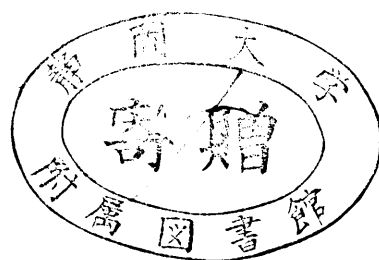
GD
0
13
静岡大学附属図書館

0002515054

R

# ZnS 薄膜の構造と発光特性に 関する研究

静岡大学図書



1986年2月

中西洋一郎

## 論 文 概 要

近年  $ZnS:Mn$  薄膜 EL 素子が实用レベルの明るさを示すに至って、薄膜 EL 素子が次代の平面形ディスプレイ用の素子と考えられ、高輝度化、フルカラー化、低電圧駆動化等を目指して活発な研究が行われている。本研究はこのような背景のもとで、機能的な  $ZnS$  薄膜発光素子を作製するための基礎的諸条件、特に薄膜の基板の表面状態、薄膜の作製条件、薄膜の構造及び構造と発光特性との関係を明らかにすることを目的とする。

得られた結果は次の通りである。

① 反射高速電子回折 (RHEED) 及び X 線回折を用いて  $ZnS:Mn$  蒸着膜の構造及び蒸着時基板温度による構造の変化過程を明らかにした。 $ZnS:Mn$  蒸着膜の構造は基板温度が約  $200^{\circ}C$  のとき閃亜鉛鉱型構造で、 $[111]$  軸を表面に垂直な繊維軸とする繊維構造となり、 $200^{\circ}C$  より低い基板温度では表面にある角度で交わった二つの  $[111]$  繊維軸で合成された二重の繊維構造で、2本の繊維軸間の角度は基板温度の低下と共に増大した。

このような  $ZnS:Mn$  薄膜を  $Y_2O_3$  絶縁膜ではさんだ二重絶縁構造の EL 素子を作製し、その発光特性と  $ZnS:Mn$  薄膜の構造との関係を調べた。この EL 素子は  $580\sim 600\text{nm}$  にピークを持つ黄橙色の発光を示すが、その強度は基板温度の低下と共に減少した。EL は膜厚方向の電界によって生じるので、基板温度の低下による発光強度の低下の原因の一つは薄膜の膜厚方向の結晶性の低下と結晶粒界の増加によることがわかった。更に、 $ZnS:Mn$  薄膜の電子スピン共鳴測定から、 $ZnS:Mn$  薄膜中の発光中心  $Mn^{2+}$  の濃度が基板温度の低下と共に減少することがわかった。従って EL 強度の基板温度依存性は薄膜の構造及び  $Mn^{2+}$  の濃度の変化によるものであることが初めて明らかとなった。

② ディスプレイのフルカラー化にあたっては、現状では青色 EL 素子の開発が急務である。本研究では、薄膜作製と熱処理の 2 段階

のプロセスにより、C<sub>ℓ</sub>をドナ、A<sub>g</sub>をアクセプタとするD-Aペア形青色発光ZnS薄膜の作製に成功した。それにはZnS薄膜を発光中心形成のための不純物を高濃度に含むZnS粉末中に置き、不純物を薄膜中に拡散させる方法を用いた。ZnSを蒸着する際A<sub>g</sub>も所定量同時蒸着し、この膜を更にC<sub>ℓ</sub>を含むZnS粉末中で650~700℃の温度で熱処理することにより、膜面の平坦性を損なうことなく紫外線励起により約450nmにピークを持つ青色発光ZnS薄膜を作製することができた。

③結晶性を低下させることなく薄膜の膜厚を薄くし、EL素子の駆動電圧を低くするための効果的な方法は、単結晶基板上にエピタキシャル薄膜を成長させることである。また薄膜の結晶性を優れたものにすることにより、青色発光を示すEL素子等の発光特性が著しく改善されることが期待できる。本研究では、ZnS(立方晶)と類似の結晶構造を持ち、しかもミスフィットが約0.4%と非常に小さいSiを基板に用いた。希フッ酸により化学エッチングしたSi(111)基板上に $10^{-6} \sim 10^{-7}$ Torrの高真空中で、200~300℃の基板温度で、極少量の{111}微双晶を含むが、エピタキシャルZnS薄膜を得ることに成功した。方位関係は(111), [1 $\bar{1}$ 0]ZnS// (111), [1 $\bar{1}$ 0]Siであった。この際使用したSi基板表面はRHEEDによれば完全な単結晶であり、またX線光電子分光(XPS)測定によれば、酸化皮膜等が殆ど存在せず、ZnS薄膜のエピタキシャル成長に適した表面状態であることがわかった。

またこの薄膜の作製過程で、蒸着直前及び蒸着中500V程度の低速の電子線を基板に照射することにより、ZnS薄膜のエピタキシーが著しく改善されることを見出した。この場合の最適の電子線照射密度は約 $1 \times 10^{13}$ electrons/cm<sup>2</sup>・secであった。

④従来真空蒸着法により作製することが困難であったエピタキシャルZnO薄膜をSi基板上に固相反応を用いることにより作製することができた。作製過程は次の通りである。Si(111)基板に基板温度200℃で真空蒸着によりZnS薄膜をエピタキシャル成

長させ、ひき続いてその上にCuを蒸着した。蒸着後試料をAr気流中で600℃1時間の熱処理を行うことによりエピタキシャルZnO薄膜を作製した。方位関係は(0001),  $[\bar{2}110]$ ZnO// $(111)$ ,  $[1\bar{1}0]$ ZnSであった。即ちCu膜が室温で酸化されてCu<sub>2</sub>Oとなり、ZnSとの固相反応によりエピタキシャルZnO薄膜が生成されたものと考えられる。このエピタキシャルZnO薄膜は約500nmにピークを持つ高輝度の青緑色の発光を示し、この方法により新しい興味ある薄膜発光素子として期待できる。

以上の結果はいずれも従来のEL素子の開発研究では明らかにされていなかったものであり、従って今後のEL素子の開発研究のために有益な寄与をなすものと考えられる。

# 目 次

第 1 章	序 論	1
1.1	研究の背景	1
1.2	E L 発光素子の歴史的背景	3
1.3	研究の目的	5
	参考文献	8
第 2 章	薄膜発光素子の概要	10
2.1	はじめに	10
2.2	蛍光体の一般的性質	10
2.3	発光中心の種類	12
2.4	発光中心の励起機構	14
2.5	E L 発光素子の概要	17
2.5.1	分散形 E L	20
2.5.2	薄膜 E L	24
2.6	おわりに	30
	参考文献	31
第 3 章	Z n S : M n 薄膜 E L 素子と発光特性	33
3.1	はじめに	33
3.2	実験方法	33
3.2.1	Z n S : M n 薄膜及び E L 素子の作製	34
3.2.2	測定及び評価	34
3.3	実験結果	35
3.3.1	Z n S : M n 薄膜の結晶構造	35
3.3.2	M n <sup>2+</sup> 濃度の基板温度依存性	45
3.3.3	E L 発光特性	48
3.4	考 察	52
3.5	おわりに	55

参考文献	56
第4章 青色発光 ZnS 薄膜の作製と評価	58
4.1 はじめに	58
4.2 ZnS 薄膜の活性化	59
4.3 実験方法	60
4.3.1 ZnS 薄膜の作製	60
4.3.2 蒸着膜の活性化	62
4.3.3 測定及び評価	65
4.4 実験結果	65
4.4.1 発光特性	65
4.4.2 結晶性とモフォロジー	68
4.4.3 分光透過率	71
4.5 考察	74
4.6 おわりに	76
参考文献	77
第5章 Si(111) 基板上の ZnS 薄膜のエピタキシャル 成長	79
5.1 はじめに	79
5.2 実験方法	81
5.2.1 ZnS の蒸着	81
5.2.2 評価	84
5.3 実験結果及び考察	86
5.3.1 Si(111) 基板表面の観察	86
5.3.2 ZnS 蒸着膜の構造	90
5.3.3 電子線照射の効果	95
5.4 おわりに	102
参考文献	104

第 6 章	Si 基板上的エピタキシャル ZnO / ZnS 複合	
	薄膜の構造と発光特性	106
6.1	はじめに	106
6.2	実験方法	106
6.2.1	蒸着膜の作製	106
6.2.2	蒸着膜の熱処理	107
6.2.3	結晶性の評価と光学的測定	109
6.3	実験結果	109
6.3.1	RHEED による結果	109
6.3.2	X線回折による結果	111
6.3.3	薄膜表面の形状	117
6.3.4	発光特性	120
6.4	考 察	122
6.5	おわりに	126
	参考文献	128
第 7 章	総 括	129
謝 辞		131

# 第 1 章 序 論

## 1. 1 研究の背景

今日の急速な発達をみた情報化社会において、情報伝達が如何に高い信頼度の下で、如何に効率よく行われるかは人間社会の円滑な運営上極めて重要な要素である。情報伝達が人間を経由して行われる場合、情報を人間に示すための、所謂マン・マシン・インターフェイスとしての表示装置(display device)が必要不可欠である。従来、表示装置としては専らCRTが用いられてきた。しかし近年、小形化、高信頼化、省エネルギー化等を目的として固体化された表示装置の開発が行われるようになった<sup>1,2)</sup>。

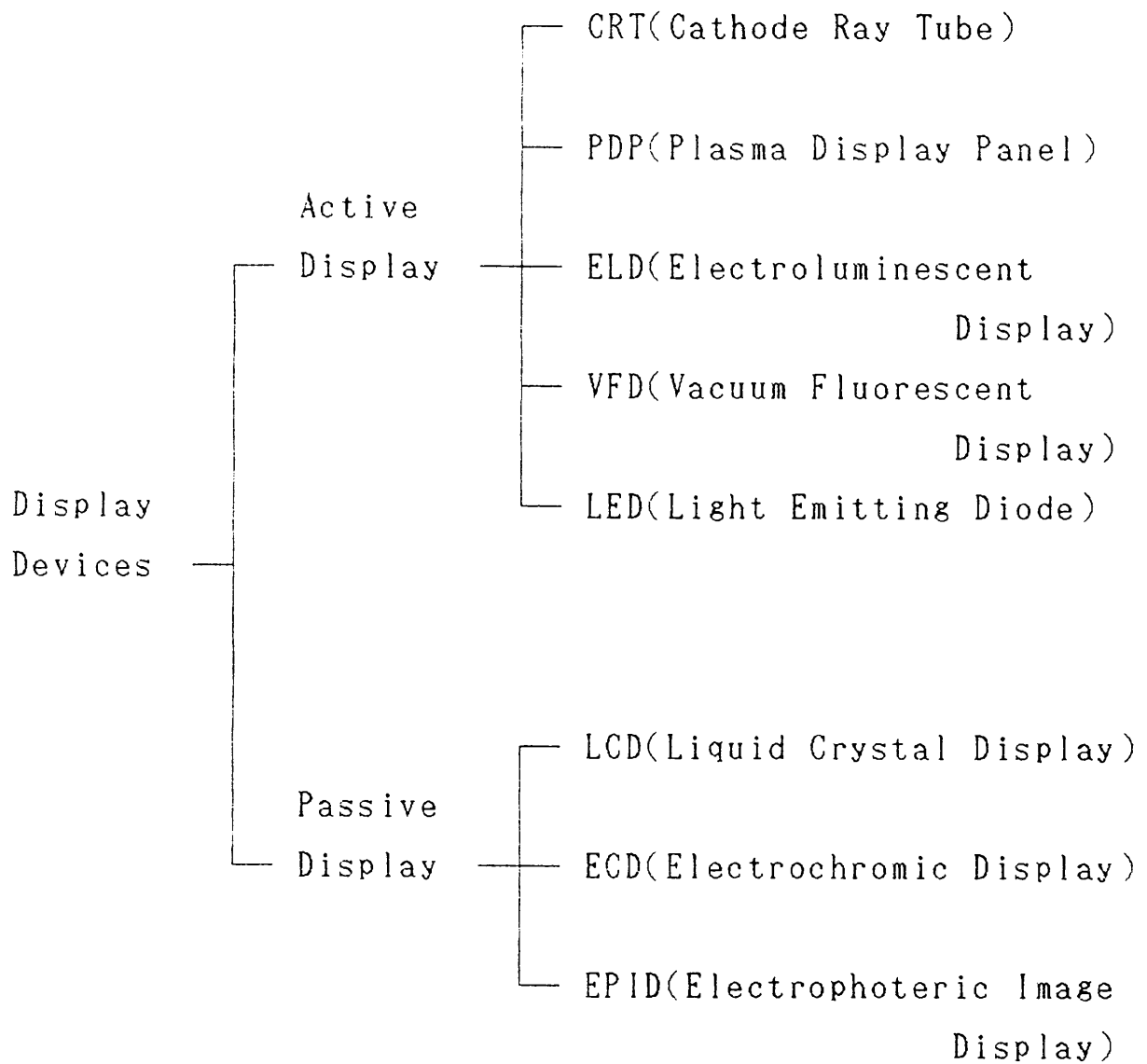
表示装置は光情報信号が発光により表示される場合と反射、散乱、干渉現象などによる周囲光の制御により表示される場合とに大別され、前者は発光形表示(emissive display)又は能動形表示(active display)、後者は受光形表示(non-emissive display)又は受動形表示(passive display)と呼ばれる。それぞれに属する表示装置をTable 1-1 に示す。

現在もなお、CRTを凌駕する表示装置は出現していない。その他の表示装置はいずれも一長一短があるが、その中において、エレクトロルミネッセント(EL)ディスプレイは表示品質が優れ、しかも、高解像度化、大容量化が可能で応答時間が速いことから、各国で精力的な研究が行われている<sup>1-5)</sup>。

ELディスプレイの現状は、ZnS又はZnSeを母体としMnを発光中心とした二重絶縁構造の薄膜発光素子を用いたものが主体で、約580nmにピークを持つ黄橙色の発光が数100fLの輝度を示し、実用可能な輝度レベルである。そこで、ポータブルなコンピュータの端末等に既に実用化されている。また、20階調のコントラストを持ったモノクロ・テレビの試作も行われている<sup>6)</sup>。今



Table 1-1 Typical display devices.



後の課題としては、駆動電圧を低くすること、直流駆動による発光を可能にすること、表示をフルカラー化すること、等があげられるが、今後色々な領域で薄膜ELパネルが用いられるものと期待されている。また、歴史的には薄膜ELより古い、粉末の蛍光体を用いた分散形ELも、蛍光体及び誘電体の改善により高輝度の素子が得られるようになり、分散形ELの特徴を生かして液晶表示装置のバックライト等に今後実用化されていくものと思われる。

## 1. 2 EL発光素子の歴史的背景

ELは高電界によって生成されたホットエレクトロンが発光中心を励起し・発光する電界発光形と電極からのキャリアの注入によって発光するキャリア注入形とに大別される。

電界下での発光現象の最初の観察は1920年に発表されたB. GuddenとR. W. Pohlの実験である<sup>7)</sup>。これはアルカリ・ハライド蛍光体の紫外線励起による発光(PL)の残光過程で電界を印加したときに発光が強められる現象で、以後、電界を印加したときに発光が強められることをGudden-Pohl効果と呼ばれている。

注入形ELが最初に報告されたのは1923年である。当時、結晶検波器の材料として最も普通に用いられていたSiCを使ってO. W. Lossewによって行われた実験である<sup>8)</sup>。SiC単結晶に探針を立てて直流電流を流すと探針の部分で発光が生じた。当時は結晶の純度や伝導型の制御などが十分でなく、また、半導体理論も進んでいなかったために、印加電圧の極性等について十分な検討は行われなかった。

一方、1936年に粉末蛍光体を誘電体中に分散させて交流電界を印加すると発光が得られることがフランスのG. Destriauによって発見された<sup>9)</sup>。これが分散形ELの最初の発見であって、この現象はElectroluminescence (EL)と命名された。誘電体としては絶縁油が用いられた。また、当時としては、現在のような透明電極が

発明されていなかったので、Destriauはグリセリンに食塩を溶かして導電性を持たせたものをマイカ板に塗布して透明電極とした。

1947年に $\text{SnO}_2$ を使った透明電極（所謂NESEAガラス）が発明され<sup>10)</sup>、これを用いて1950年にシルバニア社によりELランプと名付けられたEL素子が開発された。それ以来、照明への利用を目的としてELに関する開発・研究が各国で行われるようになった。それに伴って、ELの励起・発光機構に関する理論的・実験的検討がCurie<sup>11)</sup>、PiperとWilliams<sup>12)</sup>、Zalm<sup>13)</sup>、Maeda<sup>14)</sup> Fischer<sup>15,16)</sup>等によって加えられ、分散形ELでは、励起はホットエレクトロンによる母体又は発光中心の衝突イオン化であり、発光はドナ・アクセプタ・ペア（D-Aペア）発光であることが広く認められた。

しかし、照明に利用できる程の輝度が得られず、寿命も短いため、1960年代の半ばにELの研究は一時衰退した。しかし、1970年代に入ると、情報産業の発達に伴うマン・マシン・インタフェイスとしての表示装置の開発に対する要望が高まる中で1974年に $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 薄膜を用いた高輝度、長寿命の二重絶縁構造のEL素子が発表され<sup>17)</sup>、表示装置への実用化という観点から、再びELの研究が世界各国で盛んに行われるようになった<sup>18)</sup>。

EL素子に関しては、大面積の薄膜作製装置の開発が行われ、駆動回路に関しては、回路設計、高耐圧のドライバーICの開発が行われ、またELパネルと駆動回路系を一体化する実装技術の開発も行われ、現在に至っている。現在では、 $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 薄膜を用いた二重絶縁構造のELパネルの場合、5インチ相当の画面で、約3本/mmの解像度で、CRT相当の明るさのものが駆動回路系と一体化された構造で製造されるようになり、実用に供されている<sup>19)</sup>。

現在なお、薄膜ELに関しては既存のELユニットの低価格化、駆動電圧の低減化<sup>20)</sup>、直流駆動<sup>21)</sup>、表示のフルカラー化<sup>22,23)</sup>の実現へ向けて積極的な研究・開発が行われており、また分散形ELにおいても、誘電率が高くしかも加工が容易な誘電体（例えば、

シアノエチル・セルロース、比誘電率約20)の開発もあって、用途によっては実用可能な明るさのものが得られるようになり、今なお研究が行われている。

### 1. 3 研究の目的

ZnSを主体とする発光材料としてのII-VI族化合物の歴史は非常に古く、しかも、電子線励起による発光(CL)や紫外線励起による発光(PL)のための不可欠の材料として今なお盛んに利用されている。特に、今日のcolor CRT用の青色又は緑色発光用蛍光体はそれぞれAg又はCuを付活剤としたドナ・アクセプタ・ペア(D-Aペア)発光中心を有するZnS蛍光体である。

これに対して、ELにおいては前節で述べたように、1936年における分散形でのEL現象の発見、1947年の透明電極の発明、1974年における高輝度、長寿命の薄膜ELの発表を経て、ZnS:Mn薄膜ELパネルは薄型・軽量で且つ表示品質が優れていることと情報化社会における表示装置の需要の高まりとが相まって、ZnSやZnSeの薄膜がdisplay deviceの発光材料として注目されるようになった。しかし、ZnS:Mn以外ではCLやPLにおける優れた発光特性をELにおいては発揮しているとは言い難い。

その理由としては、薄膜作製過程で、発光中心、特にD-Aペア発光中心の形成が困難であること<sup>24)</sup>、ZnSやZnSeはイオン結合性が強く、電荷の自己補償効果が作用して、伝導形の制御や低抵抗化が困難であり<sup>25)</sup>、注入形発光ができないこと、従って現状ではEL発光は高電界印加によるため、高い交流電圧を必要とすること等があげられる。

これらの課題を解決するためには、ZnS薄膜の結晶性、配向性、モフォロジー、PL及びELの発光特性等の諸特性が薄膜の作製条件にどのように依存するのか、ELの駆動電圧の低減化や直流駆動の実現のために必要なエピタキシャル薄膜の作製にあたって、単結晶

基板の表面状態とZnS薄膜のエピタキシーとの間にはどのような関係があるのか、等の問題が解決されなければならない。

本研究はこのような背景の上に立って、薄膜発光素子の作製における基礎的諸問題を解決するために行われた。

本研究の第一の目的は、今日最も注目を集めているZnS:Mn薄膜を用いたEL素子の高輝度化を目指した作製条件の最適化である。即ちそのための最も重要な要素である蒸着時の基板温度による薄膜の構造の変化過程の詳細な解析を行うと共に薄膜の構造とEL発光特性との関係を明らかにし、更にEL発光特性に影響を与えているもう一つの要因である薄膜中のMn<sup>2+</sup>の濃度も基板温度に依存することが本研究において初めて見出されたので、このことについても検討を加えることによってEL素子作製のための最適化に必要な最適基板温度範囲を明らかにすることである。

ディスプレイパネルのフルカラー化はその実現が最も強く望まれている課題である。フルカラー化にあたっては青、緑及び赤色の三原色のEL素子を必要とするが、これらの輝度はいずれもZnS:Mn薄膜EL素子のそれには遠く及ばない。特に青色EL素子の輝度及び波長の純度はいずれも実用レベルには程遠いものしか得られておらず、新しい材料の開発研究が行われているのが現状である。そこで青色発光素子用材料の開発のための基礎的研究を行うことが本研究の第二の目的であり、そのために薄膜作製と熱処理の2段階のプロセスによるD-Aペア形青色発光ZnS薄膜の作製を行い、作製条件と薄膜の構造及び形状並びにPL発光特性との関係を測定し青色EL素子実現の可能性を検討する。

上述のZnS:Mn薄膜やD-Aペア形発光のみならずすべての薄膜EL素子の発光特性に等しく影響を与えている最も基本的な要素は薄膜の構造や結晶性である。単結晶薄膜は最も優れた結晶状態である。従って発光効率や輝度の向上並びに低電圧駆動化のために最も望ましい結晶状態であると考えられる。そこで本研究の第三の目的は単結晶薄膜を用いた薄膜EL素子を念頭に置いたエピタキシ

ナルZnS薄膜の成長についての基礎的研究を行うことである。本研究では、基板にSi単結晶の(111)面を用い、Si基板の表面状態、蒸着時の基板温度と真空蒸着したZnS薄膜のエピタキシーとの関係を透過電子顕微鏡、反射高速電子回折、X線光電子分光法並びにオージェ電子分光法により観察し、検討を行った。

本研究では更に、ZnSの蒸着直前及び蒸着中、Si基板へ低速の電子線を照射することが薄膜のエピタキシーにどのような影響を及ぼすかについて観察を行い、電子線照射の効果について検討を行った。

また本研究において、Si基板上のZnS薄膜のエピタキシャル成長を利用してSi基板上にCu/ZnS複合膜を作製し、固相反応によりZnS薄膜上に従来真空蒸着法によっては困難であったZnO薄膜のエピタキシャル成長を行うことができた。得られたZnOは青緑色の発光を示した。この薄膜について、構造解析並びに発光特性の測定及び検討を行った。

今後、分散形ELでは、蛍光体並びに誘電体材料の特性の改善、開発により、また薄膜ELでは、薄膜作製技術の向上、MBE、MOCVD、ALEなどの最新の薄膜作製技術の駆使によって、またII-VI族化合物以外の蛍光体薄膜の開発によってEL表示装置の課題は一つ一つ克服されて、飛躍的な利用の拡大がもたらされるものと期待される。

## 参 考 文 献

- 1) 松本正一：電子ディスプレイデバイス（オーム社、昭和59年）p.147.
- 2) 佐々木昭夫等：特集「ディスプレイデバイス」、日本の科学と技術 25(1984)（財団法人日本科学技術振興財団・科学館）。
- 3) "Workshop on the Physics of Electroluminescence, Liege, Belgium, 1980", F. Williams ed. (North-Holland Pub. Co., 1981); J. Luminescence 23(1981).
- 4) 笹倉 博, 小林洋志, 田中省作：応用物理 51(1982)821.
- 5) 林 裕久等：特集「CRT対フラット・パネル・ディスプレイ」、日経エレクトロニクス No.333(1984.1.2).
- 6) 日本工業新聞 (1985.1.9).
- 7) B. Gudden and R.W. Pohl: Z. Phys. 2 (1920)192.
- 8) O.W. Lossew: Telegrafia i Telefonija : 18(1923)61.
- 9) G. Destriau: J. Chimie-Physique 33(1936)620.
- 10) U.S. Patent. 2,429,420(Oct.21, 1947).
- 11) D. Curie: J. phys. radium 14(1953)135, 510, 672.
- 12) W.W. Piper and F.E. Williams: Phys. Rev. 81(1952)151.
- 13) P. Zalm: Philips Res. Repts. 11(1956)353, 417.
- 14) K. Maeda: J. Phys. Soc. Japan 13(1958)1351.
- 15) A.G. Fischer: J. Electrochem. Soc. 109 (1962)1043.
- 16) A.G. Fischer: J. Electrochem. Soc. 110 (1963)733.
- 17) T. Inoguchi, M. Takeda, Y. Kakiyama, Y. Nakata and M. Yoshida: 1974 SID Int. Symp. Digest(1974)84.
- 18) A. Vecht: J. Cryst. Growth 59(1982)81.
- 19) 上出 久, 等：表示素子・装置最新技術 '85年版, 「表示素子・装置最新技術 '85年版」編集委員会編（総合技術出版, 昭和60年）p.199.

- 2 0 ) K.Okamoto, Y.Nasu, M.Okuyama and Y.Hamakawa: Jpn. J. Appl. Phys. 20(1981)Suppl.20-1,215.
- 2 1 ) T.Mishima, W.Quan-Kun and K.Takahashi: J. Appl. Phys. 52 (1981)5797.
- 2 2 ) T.Suyama, N.Sawara, K.Okamoto and Y.Hamakawa: Jpn. J. Appl. Phys. 21(1982)Suppl.21-1,383.
- 2 3 ) 田中省作, V.Shanker, 椎木正敏, 出口浩司, 小林洋志: 第203回蛍光体同学会講演予稿(1984)p.25.
- 2 4 ) A.Vecht: Physics of Thin Films, G.Hass and R.E.Thun ed. (Academic Press, New York, 1966)Vol.3, p.165.
- 2 5 ) Y.S.Park and B.K.Shin: Electroluminescence, J.I.Pankove ed. (Springer-Verlag, Berlin, 1977) p.133.



### 2. 1 はじめに

ZnSは立方晶閃亜鉛鉱型構造の場合、室温で約3.6 eV、六方晶ウルツ鉱型構造の場合、約3.7 eVという大きな禁制帯幅を持つ。これは近紫外領域に相当する。そこで付活剤や共付活剤を導入することによって可視光短波長の発光を得ることができることから、可視域での効率のよい蛍光体材料として古くから用いられてきた。ELは電界発光形とキャリア注入形とに大別されるが、ZnSのバルク結晶を用いた注入形EL素子の作製にあたっては、第1章で述べたようにイオン結合性が強く、そのために伝導形の制御や低抵抗化が困難である。このためZnSバルク結晶を用いた注入形EL発光素子の広範な実用化は必ずしも容易ではない。

本論文では、高抵抗であるZnSに高電界を印加して発光させる電界発光形薄膜発光素子の作製に関する基礎的研究の結果を述べたものである。発光層としてZnS蛍光体薄膜を取扱う関係上、本章では、まず蛍光体に関する概要を述べ、次いで、電界発光形EL素子の概要を述べる。

### 2. 2 蛍光体の一般的性質

物質は励起エネルギーを吸収すると、基底状態にあった電子は励起状態に上げられる。この電子が再び基底状態に戻るのに二つの過程がある。一つは放射再結合過程で、励起準位と基底準位のエネルギー差に相当するエネルギーを持つ光子を放出する過程である。この過程により発光を示す物質が蛍光体である。他の一つは非放射再結合過程で、熱などの形でエネルギーを放出して基底状態に戻る過程であり、この場合発光は見られない。

一般に、可視光を放出する際の励起状態の寿命は  $10^{-6} \sim 10^{-7}$  sec である。これに対して格子振動による熱的緩和時間即ち非放射再結合の時間は普通  $10^{-10} \sim 10^{-13}$  sec である。従って、励起状態にある電子の持つエネルギーはその大部分が熱の形で失われ発光を伴わないのが普通である。それ故、放射再結合を行わせるためには、他の妨害を受ける前に励起状態の電子を発光過程に結び付けるような「発光中心」を人為的に作ること並びに発光過程を妨害する不純物や格子欠陥などを少なくすることが必要となる。

発光中心にはいろいろなものがあるが、最も一般的なものは、微量の金属イオンを母体中に拡散させることにより作られるものである。発光中心となるこのような微量の不純物を付活剤(activator)と言う。場合によっては、電氣的に中性にして付活剤の母体への導入を容易にするために、更に他のイオンを同時に加える必要がある。これを共付活剤(coactivator)と言う。

もっとも、高純度でしかも欠陥の少ない単結晶の場合には非放射再結合を起こさせるような妨害が少ないために、電子と正孔が直接再結合して蛍光を発することがある。このような発光は吸収端発光と呼ばれ、この場合には必ずしも付活剤を必要としない。この吸収端発光については  $ZnSe$  単結晶などで詳しく調べられているが<sup>1)</sup>、 $ZnS$  や  $ZnSe$  を用いた発光素子の作製にあたって、高純度、低欠陥濃度を実現することは必ずしも容易ではなく、吸収端発光を利用した発光素子の作製に関する研究は単結晶やエピタキシャル薄膜を用いて行われているが、まだ実現はされていない。

蛍光体を考えるとき、前述のように、広い禁制帯幅を持ち、直接遷移形であるため  $ZnS$  が主体となる。即ち、 $ZnS$  に種々の付活剤及び共付活剤を導入することによって可視域で種々の色の発光を高い発光効率で生ぜしめることができ、とりわけ青色の発光を得ることが可能となり、また、母体を例えば  $ZnS$  と  $CdS$  との固溶体とし、 $CdS$  の割合を変化させることによって可視域全域にわたって任意の色の発光が得ることが可能となる。少なくとも粉末では  $C$

LやPLで非常に明るい青色や緑色の発光を示すZnS蛍光体を容易に作製することができ、カラーCRTなどに盛んに利用されている。

## 2. 3 発光中心の種類

発光中心は電子遷移の過程により次の二種類に分類される。

(1) 局在形発光中心

(2) 非局在形発光中心

局在形発光中心は閉殻遷移を示すような付活剤によって形成される発光中心で、これは更に $3d^n$ の電子配置をもつ2価の遷移金属イオンによる発光中心と $4f^n$ の電子配置をもつ3価の希土類イオン又はそれらのフッ化物( $LnF_3$ )による発光中心とにわけられる。代表例は $Mn^{2+}$ イオンで、 $3d^5$ の電子配置になっている。自由イオンでの基底状態は $^6S$ で、これは5個の $3d$ 電子のスピンのすべてが平行になった状態である。低い側の励起状態は5個の中の1個の電子のスピンの反平行になった状態で、この場合多重度は4であるから、4つの励起状態にわかれ、低い方から順に $^4G$ 、 $^4P$ 、 $^4D$ 、 $^4F$ と記される。ZnS:Mn蛍光体中では $Mn^{2+}$ イオンは母体の $Zn^{2+}$ 格子点を置換しているので、 $Mn^{2+}$ イオンは立方対称な結晶場( $T_d$  symmetry)の影響を受ける。その結果、例えば、基底状態は $^6A_1$ となり、 $^4G$ 励起状態はFig. 2-1に示すように $^4T_1$ 、 $^4T_2$ 及び $[^4A_1, ^4E]$ に分裂する<sup>2)</sup>。ZnS:Mn蛍光体で観察される吸収及び発光はこれらの準位間の電子遷移であり、発光は $^4T_1 - ^6A_1$ の遷移であると考えられている<sup>3,4,5)</sup>。

これらを付活剤とする場合には共付活剤を必要としないのが普通である。なお局在形発光中心の準位と母体ZnSのバンドとの関係はわかっていない。

一方、非局在形発光中心は付活剤と共付活剤の両方を必要とする。付活剤はアクセプタ、共付活剤はドナとなり、その結果としてドナ・

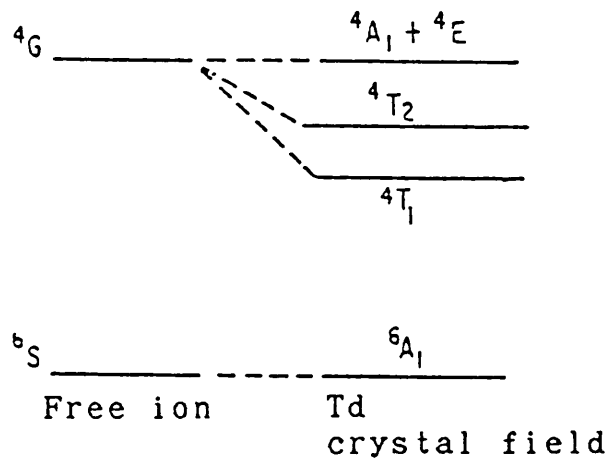


Fig.2-1 Schematic splitting of states of the  $d^5$  configuration in a crystal field of cubic symmetry.

アクセプタ・ペア (D-A ペア) 発光中心が形成される<sup>6,7)</sup>。付活剤としては主として Cu 又は Ag が用いられ、Cu<sup>+</sup>、Ag<sup>+</sup> イオンとして Zn<sup>2+</sup> 格子点を置換する。共付活剤としては主として Al 又はハロゲン元素が用いられ、Al<sup>3+</sup> は Zn<sup>2+</sup> 格子点、[ハロゲン]<sup>-</sup> は S<sup>2-</sup> 格子点を置換する。

ここで、非局在形発光中心を形成するにあたって重要なことは共付活剤の役割である。Cu<sup>+</sup> 又は Ag<sup>+</sup> が Zn<sup>2+</sup> 格子点を置換すると正電荷が 1 個不足する。共付活剤を必要とするのは付活剤に対して電荷を補償するためであるが、その結果として D-A ペア中心が形成される。もし、共付活剤によって補償されない場合には母体が S の空格子を作って自己補償する。このように、同じ付活剤が Zn<sup>2+</sup> 格子点を置換しても、これら二つの補償の仕方、形成される発光中心は、Fig. 2-2 に示されたように、まったく異なったものになる。図の (b) が共付活剤によって補償された D-A ペア中心による発光であり、図の (c) が自己補償により形成された Ag<sub>Zn</sub>-V<sub>S</sub> 会合中心による電子遷移を示し、弱い赤色の発光を示す<sup>8,9)</sup>。

## 2. 4 発光中心の励起機構

前節で述べた発光中心の電界による励起・発光の過程は次の通りである。

- (1) 界面準位にある電子が高電界下でトンネリング等により発光層の伝導帯へ注入される。
- (2) 注入された電子の一部は  $10^6$  V/cm 程度の高電界によって加速され、発光中心の励起に必要なエネルギーを持つホットエレクトロンとなる。
- (3) ホットエレクトロンによる発光中心の励起
- (4) 発光

ホットエレクトロンによる発光中心の励起機構としては Fig. 2-3 に示すように三つの機構が考えられる<sup>10,11,12,13)</sup>。図の

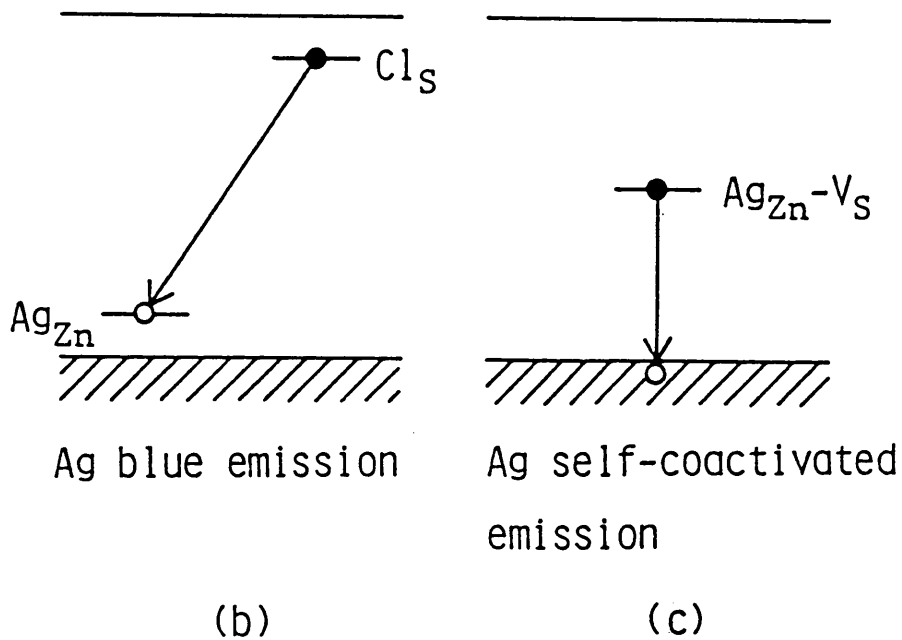
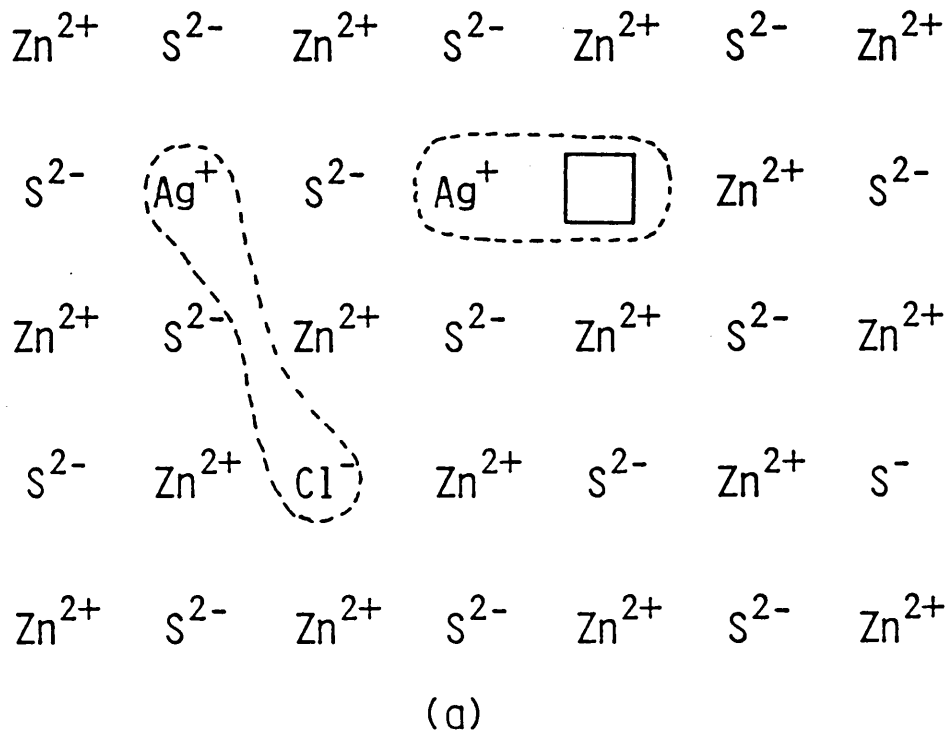


Fig.2-2 Schematic illustration of the charge compensation and the corresponding luminescence center in a ZnS crystal.

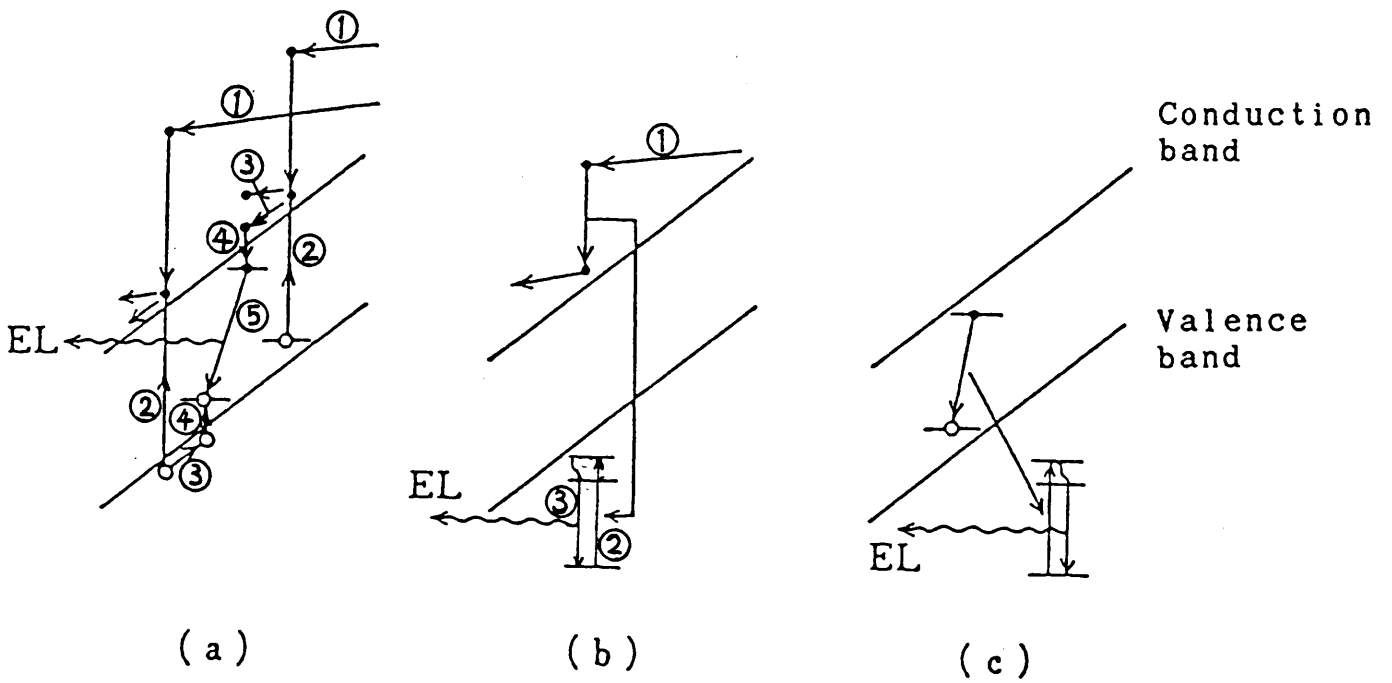


Fig.2-3 Mechanisms of high-field EL. (a):impact ionization,(b):impact excitation and (c):energy transfer.

(a) はホットエレクトロンによる母体の衝突イオン化と D-A ペア再結合による発光を示している。これはホットエレクトロンが付活剤によって形成された不純物中心に衝突してこれをイオン化するか、ZnS 母体を衝突イオン化して(図中②)電子-正孔対をつくり(図中③)、それぞれが不純物中心に捕獲され(図中④)、D-A ペア発光する(図中⑤)過程である。ZnS:Ag, Cl など非局在形発光中心による EL はこのような励起過程による。

図の(b) はホットエレクトロンによる発光中心の直接衝突励起を示している。これは発光中心が Mn や LnF<sub>3</sub> のような閉殻遷移を示す付活剤によって形成される場合の過程であって、ホットエレクトロンが発光中心である不純物イオンに直接衝突し、その内殻の電子を励起状態へ励起する(図中②)。発光は励起状態から基底状態への内殻の電子遷移によって生じる(図中③)。

図の(c) は母体から閉殻遷移を示す発光中心へエネルギーを伝達することによる励起を示している。これは、図の(a)の過程で D-A ペア再結合により放出されたエネルギーを発光中心に伝達することにより内殻の電子を励起する過程である。例えば、ZnS:Cu, Mn, Al の場合、Al-Cu の D-A ペア再結合によるエネルギー(緑色発光に相当する)が Mn 発光中心に伝達され、Mn の黄橙色の発光が得られる。この場合、Al-Cu ペア中心は増感中心と呼ばれることもある。

## 2.5 EL 発光素子の概要

電界発光形 EL は Table 2-1 に示すように基本構造の違いにより粉末蛍光体を用いた分散形 EL と薄膜を用いた薄膜 EL とにわけられる。また、駆動方法で分類すると交流駆動(AC)形と直流駆動(DC)形がある。Table 2-2 にそれぞれの EL に属する主な発光層の材料並びに発光色を示す。



Table 2-1 Classification of high-field EL devices.

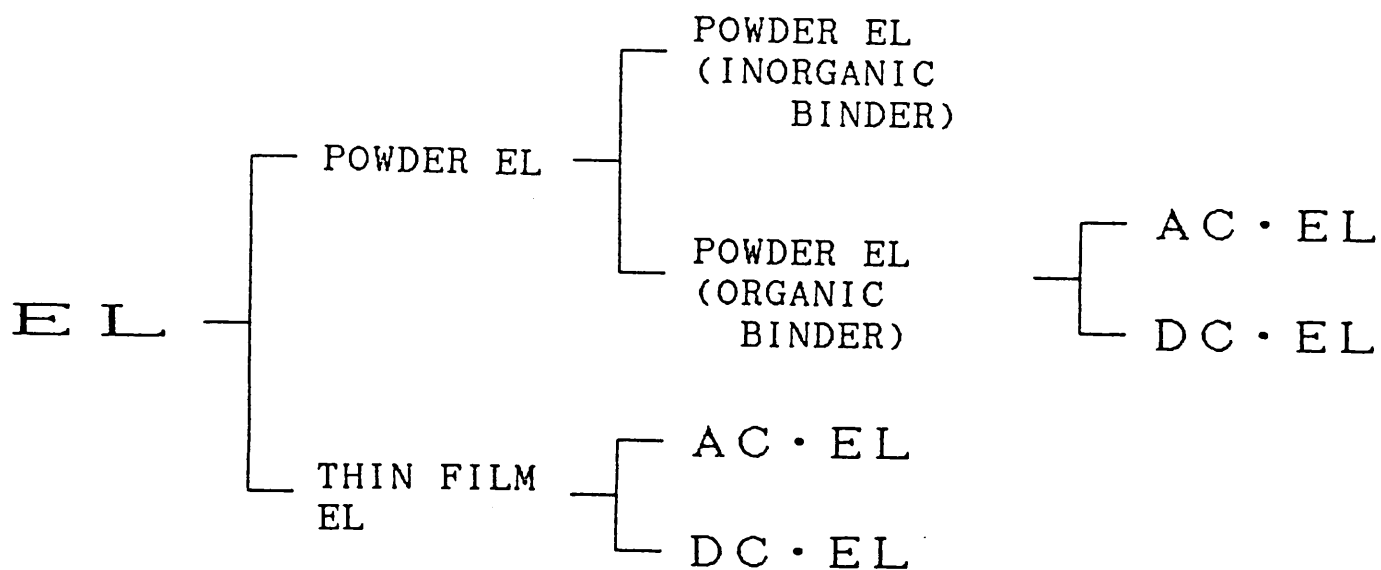


Table 2-2 Luminescent materials and emission colors in high-field EL devices.

EL	Luminescent materials	colors
Powder ACEL	ZnS : Cu, X <sup>1)</sup> ZnS : Cu, Mn, X ZnS : Ag, Cu, Cl	Blue-Green Yellow-Orange Blue
Powder DCEL	ZnS : Cu, Mn, X CaS : Ce SrS : Ce	Yellow-Orange Green Blue-Green
Thin Film ACEL	ZnS : Mn ZnSe : Mn ZnS : TbF <sub>3</sub> ZnS : ErF <sub>3</sub> ZnS : NdF <sub>3</sub> ZnS : TmF <sub>3</sub> ZnS : PrF <sub>3</sub> ZnS : SmF <sub>3</sub> ZnS : DyF <sub>3</sub> ZnS : HoF <sub>3</sub> CaS : Eu CaS : Ce SrS : Ce ZnF : Mn CaF : Mn	Yellow-Orange Yellow-Orange Green Green Orange Blue White Orange-Red Yellow Green Red Green Blue-Green Blue-Green Blue-Green
Thin Film DCEL	Au/ZnSe:Mn/GaAs ITO/ZnS:Mn/ZnSe/Al ITO/ZnSe/ZnS:TbF <sub>3</sub> /Al ITO/ZnS:Mn/p-n <sup>+</sup> Si Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> /ZnS:Mn/a-Si:H/Al	Yellow-Orange Yellow-Orange Green Yellow-Orange Yellow-Orange

1) X : Coactivator (Al, Halogen))

## 2. 5. 1 分散形 E L

分散形 E L 素子の基本構造を F i g. 2-4 に示す。即ち、蛍光体粉末を誘電体中に分散させたものを発光層とし、それを一方が透明である 2 枚の電極ではさんだ、一種の平行平板形のコンデンサであり、これに交流電界を印加して透明電極側から発光を取り出す形式のものである。この E L 素子は蛍光体粉末を分散させる誘電体の種類によって無機分散形と有機分散形とにわけられる。無機分散形は誘電体が無機材料の場合で、例えばホーローなどがある。有機分散形は高分子材料を誘電体に用いた場合で、シアノエチル・セルロースなどがその例である。現在では、高誘電率で且つ加工が容易であることから、有機分散形が主流である。

分散形 E L で特徴的なことは、用いられる蛍光体が過剰の C u を含むものに限られることである (C L や P L の場合に比べて約 1 桁過剰に添加する)。この過剰分は Z n S 結晶内部の転位線や結晶粒界に  $C u_x S$  ( $1 \leq x \leq 2$ ) として析出し、Z n S との間に Mott 形又は Schottky 形の接合を形成する。電極間に電圧を印加したとき、この接合領域に電界の集中が起こり、F i g. 2-3 の (a) に示した過程で発光中心の励起が行われる<sup>14, 15)</sup>。

分散形 E L 素子は任意の形状の広い面積のものが容易に作製でき、消費電力が小さいこと等の特長を持っている。しかし、構造上高い印加電圧を必要とすること、励起・発光が蛍光体粒子内の局部的に電界が強められた部分でしか行われないので、明るさに自ずから限界があるといった短所もある。

分散形 E L においても一つ重要なことは、Table 2-2 に示されているように、青色発光のみを得ることが困難であることである。これは、C u を過剰に添加した場合、緑色の発光が支配的となることによる。A g を付活剤とすることにより青色の発光中心しか形成されないことは C L や P L によりよく知られている<sup>16, 17)</sup>が E L は得られない。この原因としては、A g を添加した場合、粒子内に電界の増強に必要な導電性の析出層が形成されないことが考えられて

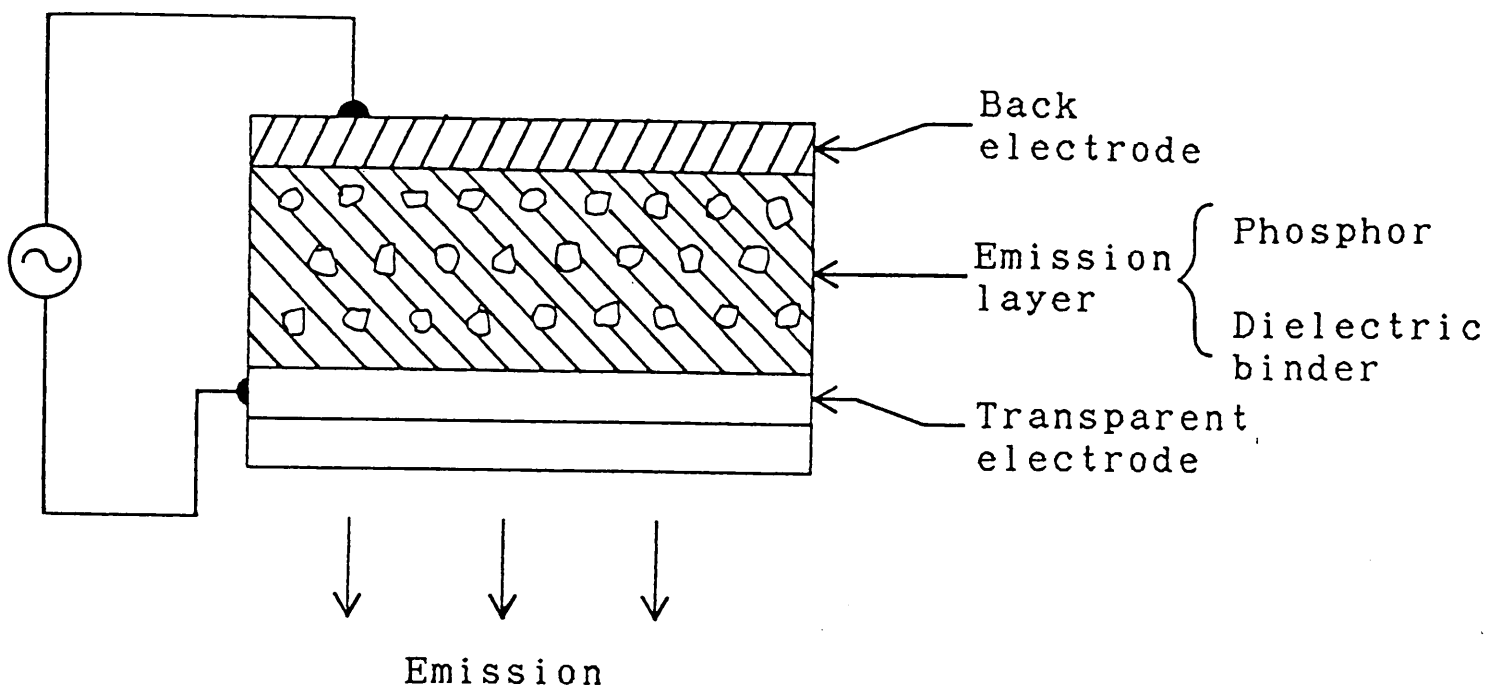


Fig.2-4 Schematic diagram of a powder EL device.

いる<sup>18)</sup>。方法論としては、ZnS内に青色の発光中心のみを形成させ、しかも、これを励起するために粒子内に導電性の析出層を形成させることを考えればよいことになるが、従来、それは実現されていなかった。

著者等は、付活剤としてAgとCuの両方を、共付活剤としてClを用いて、Ag, Cu, Clの順にZnSに添加し、Ar気流中で、1000℃で3時間焼成することにより青色のみのELを示す素子を作製することができた<sup>19,20)</sup>。印加電圧の周波数が50Hz及び10kHzのときのELスペクトルをFig. 2-5に示す。この図には、Cuのみを付活剤としたときのスペクトルも示した。ZnS:Ag, Cu, Cl蛍光体のELは約470nmにピークを持つ青色のみの発光を示し、しかも、50Hzから10kHzの周波数範囲ではスペクトルの変化は殆どないことがわかる。これに対してZnS:Cu, Cl蛍光体のELは青色と緑色の二つの発光帯から成っており<sup>21,22,23)</sup>、それぞれの発光強度の周波数依存性が異なる<sup>18)</sup>ために、図に示されているように、50Hzと10kHzとでスペクトルが大きく変化した。

約470nmにピークを持つ青色発光は約450nmにピークを持つZnS:Ag, Clのそれとは異なるものであり、新たな発光中心が形成されたと考えられるが、その原子的配位や放射再結合の電子遷移にかかわる準位に関してはわかっていない。また、原子吸光分析の結果から、ZnS:Ag, Cu, ClのELにおいて、発光中心の励起に寄与する導電性の析出層は、ZnS:Cu, Clの場合と同様に、Cu乃至Cu<sub>x</sub>Sであると考えられる。

ZnS:Ag, Cu, Clを用いた青色ELの輝度は電極間隔約100μmで、1kHz、400Vの電圧を印加したとき、約2fLであった。蛍光体及びEL素子の作製条件が改善されれば輝度は更に向上するものと期待される。

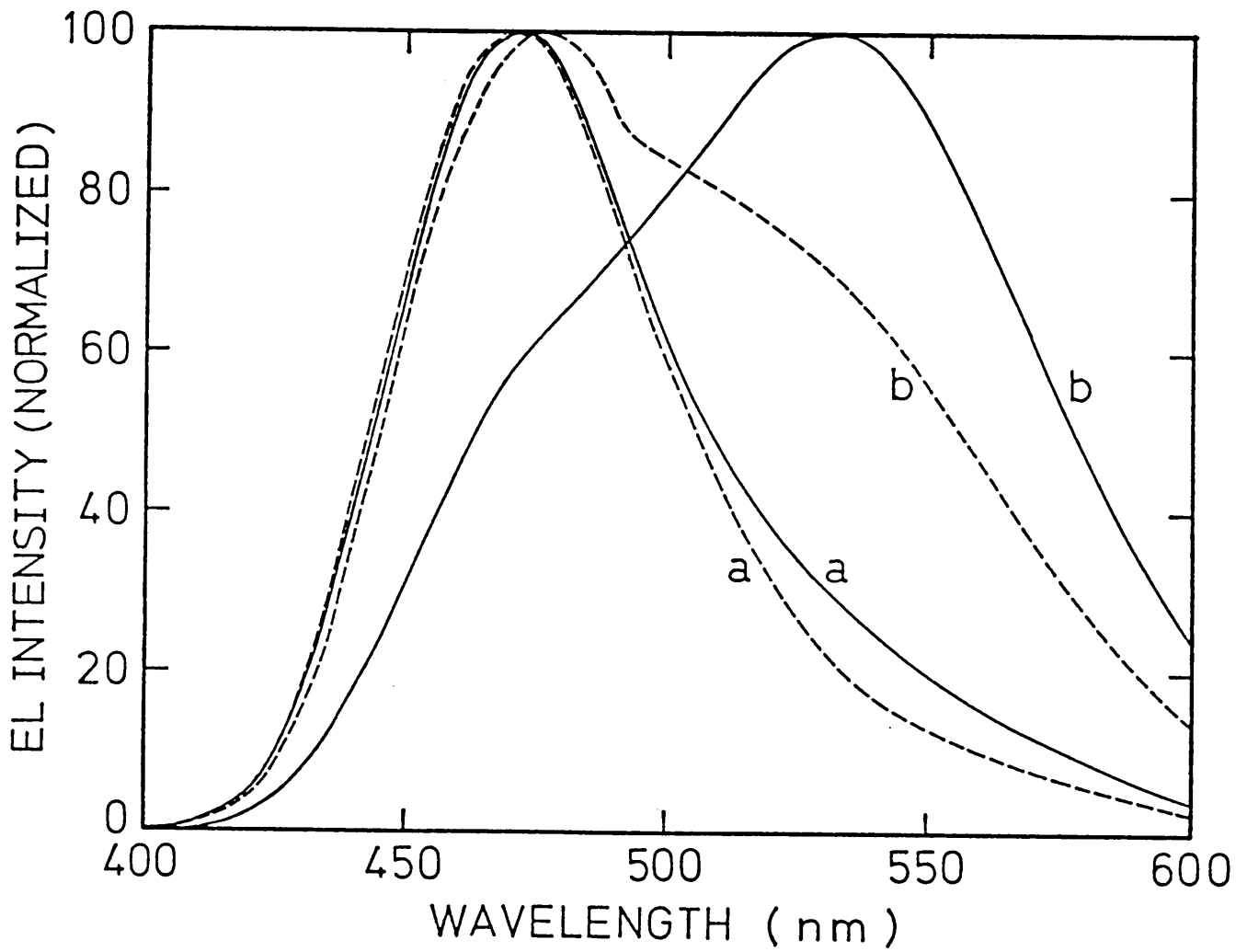


Fig.2-5 EL spectra of (a) ZnS:Ag,Cu,Cl and (b) ZnS:Cu,Cl phosphor when frequency of applied AC voltage is 50Hz (solid curves) or 10kHz (broken curves)<sup>19)</sup>.

## 2. 5. 2 薄膜EL

Table 2-1 に示したように、薄膜ELには交流駆動形 (ACEL) と直流駆動形 (DCEL) とがあるが、今日、実用の段階にあるのはACELであって、DCELは開発段階にある。薄膜ACEL (以下、ことわらない限り、薄膜ELと略称する) 素子の基本構造をFig. 2-6に示す。この素子構造は発光層が絶縁膜によってサンドイッチされていることから、一般に、二重絶縁形EL素子と呼ばれている。発光層は多くの場合、ZnS薄膜であり、付活剤はこれまでのところ殆んどMn又はLnF<sub>3</sub>で、従って、発光中心は局在形である。絶縁層は素子の絶縁破壊を防ぎ、ZnS発光層に平均電界で $1 \times 10^6$  V/cm以上の高電界を安定に印加できるようにするために用いられる。絶縁層としてはY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などが用いられる。発光層、絶縁層のいずれも蒸着は、従来の方法としては、抵抗加熱法、電子ビーム蒸着法又はスパッタリング法等で可能であるが、化学量論性の制御や付活剤の濃度及び分布の制御のし易さから、電子ビーム蒸着法又はスパッタリング法がよく用いられる。発光層及び絶縁層の膜厚はそれぞれ0.5~1 μm及び0.3 μm前後である。

薄膜EL素子の場合、ZnS発光層と絶縁層との間の界面準位又はZnSのトラップ準位の電子が電界によって伝導帯に注入され、加速されてホットエレクトロンとなり、Fig. 2-3の(b)に示された直接衝突励起機構によって発光中心が励起されて発光する。

薄膜EL素子の発光特性はZnS発光層の作製条件に強く依存する<sup>24)</sup>。特に強い影響を与えるのは蒸着時の基板温度、発光中心の濃度、ZnS発光層の膜厚である。

蒸着時の基板温度による発光特性の変化については、従来、ZnS薄膜の結晶性の基板温度による変化がEL発光特性に影響を与えると考えられてきたが、基板温度によるZnS薄膜EL素子の結晶性の変化についての詳しい研究や基板温度による構造変化の過程の解析等についてはまったく研究されていなかった。本研究において

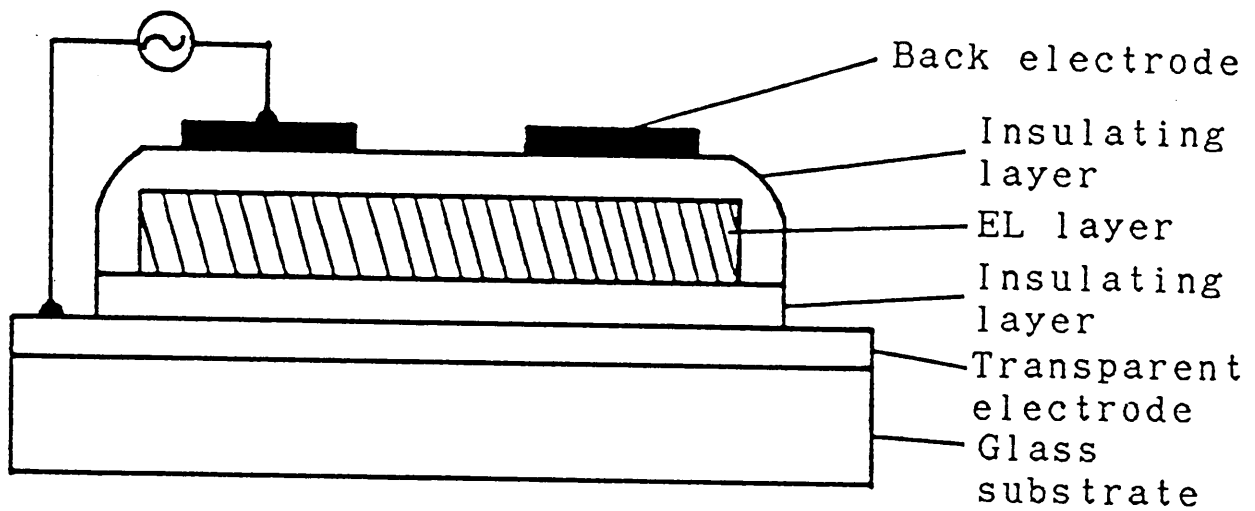


Fig.2-6 Schematic diagram of a double dielectric thin film EL device.



度の低下と共に減少すること、 $140^{\circ}\text{C}$ 以上ではほぼ一定で、この濃度は、蒸発源  $\text{ZnS}:\text{Mn}$  の添加濃度とほぼ同じ値であることが ESR の測定により初めて明らかになった。従って、基板温度の低下による発光強度の低下は  $\text{Mn}^{2+}$  濃度の減少によっても惹き起されると考えられる。このことに関しても、第3章で詳しく述べる。

表示装置に要求される最も重要な機能の一つはフルカラー表示である。三原色の混合によってフルカラー表示を行う場合には、それぞれ青色、緑色又は赤色に発光する EL 素子が作製されなければならない。今日、カラー化を実現するために、各色に発光する EL 素子の試作並びに三原色の混合の方法及び駆動方法についての研究が行われているが、実用化されるまでにはまだ時間を要すると思われる。

三原色の EL 素子の研究では、現段階では、 $\text{ZnS}$  母体に対して  $\text{LnF}_3$  を発光中心とした素子に関する研究が主体である<sup>25)</sup>。青、緑及び赤色の発光中心としてそれぞれ  $\text{TmF}_3$ 、 $\text{TbF}_3$  及び  $\text{SmF}_3$  が用いられている。しかし、これらの  $\text{LnF}_3$  を用いた場合、二つの問題がある。一つは発光強度である。Fig. 2-7 に示すように<sup>26)</sup>、現時点では、 $\text{ZnS}:\text{TbF}_3$  の緑色が最も明るい、それでも  $\text{ZnS}:\text{Mn}$  の輝度に比べて1~2桁低い。最も輝度が小さいのは  $\text{TmF}_3$  の青色で  $\text{TbF}_3$  に比べて3~4桁暗い。もう一つの問題は発光色である。各  $\text{LnF}_3$  の発光スペクトルを Fig. 2-8 に示す<sup>27)</sup>。  $\text{TmF}_3$  と  $\text{SmF}_3$  に関しては可視域に複数の発光帯があること、 $\text{TmF}_3$  の主ピークが長波長に過ぎること(望ましいのは約  $460\text{nm}$ ) のために演色性が低下する。

これらの問題を解決するための方法の一つは D-A ペアを発光中心とすることである。例えば、青色は  $\text{Ag}-\text{X}$  ペア、緑色は  $\text{Cu}-\text{X}$  ペア (X: ドナ不純物) である。D-A ペアを発光中心とすることにより演色性の問題がほぼ解決されることが、カラー CRT の場合の結果から期待される。

ドナ不純物としては、主として  $\text{Cl}$  又は  $\text{Al}$  が用いられるが、

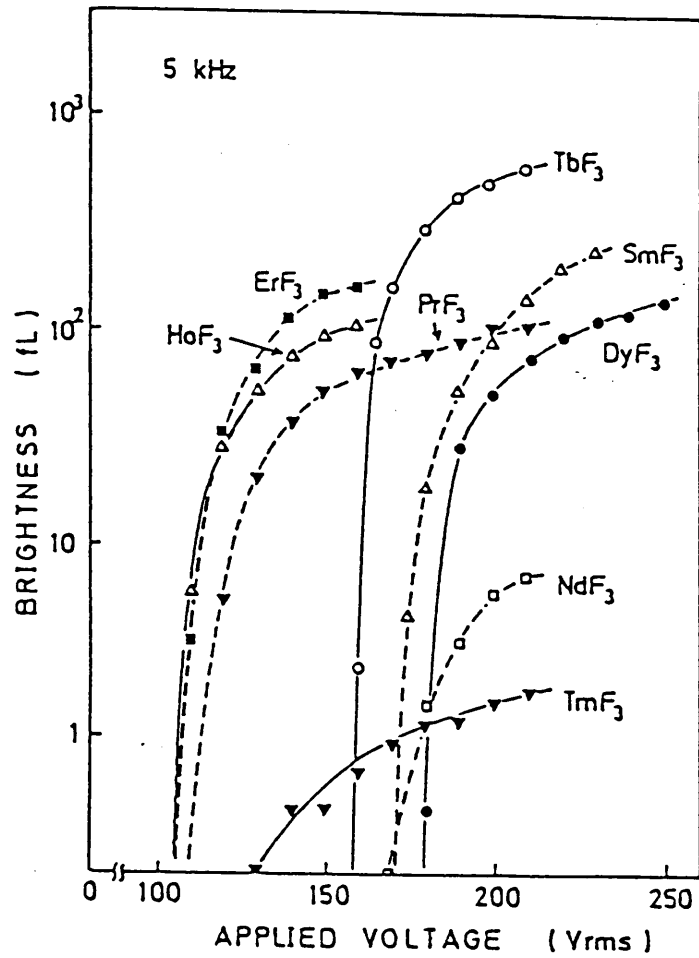


Fig.2-7 Brightness-voltage characteristics of ZnS:LnF<sub>3</sub> thin film EL devices<sup>26)</sup>.

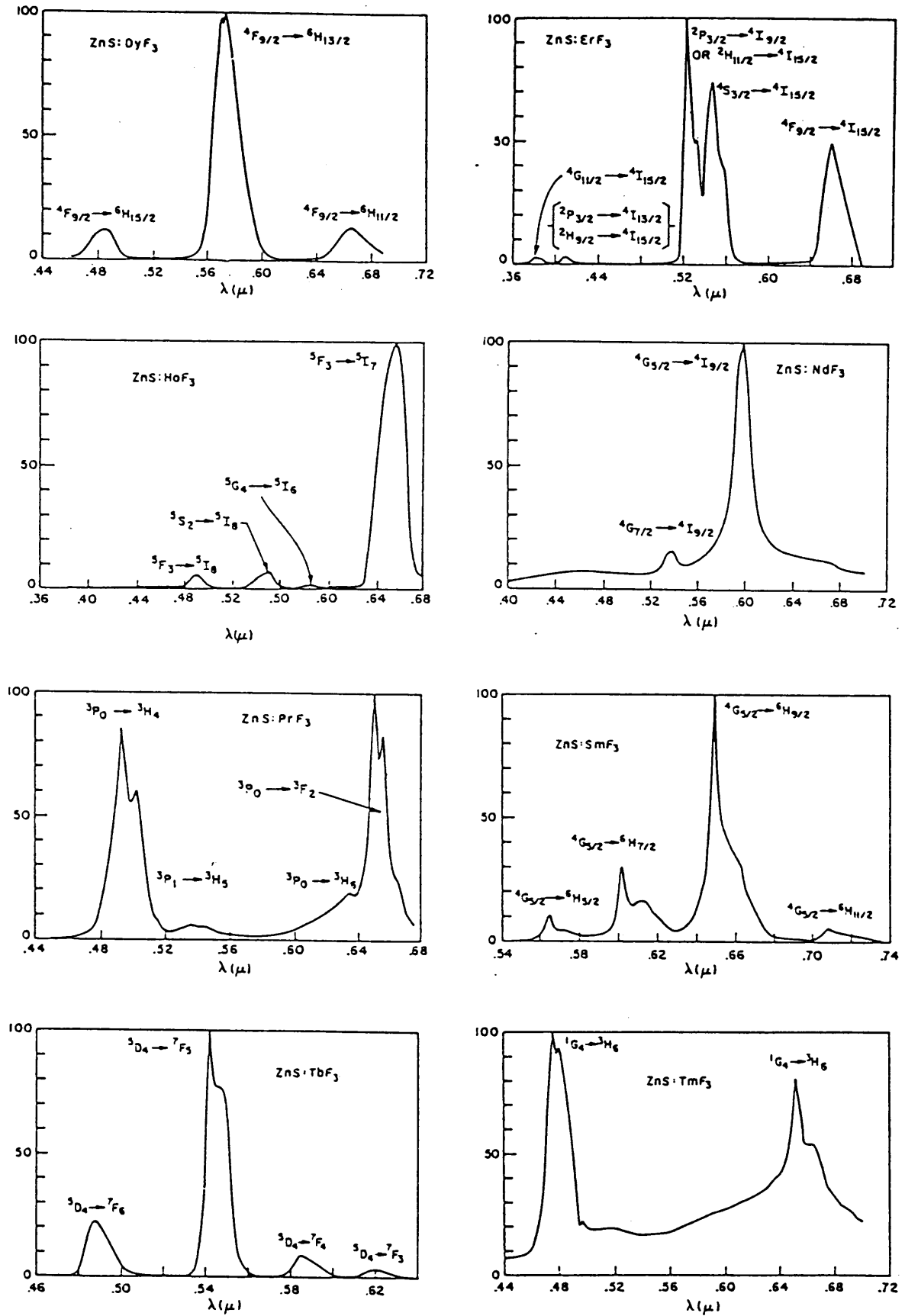


Fig.2-8 EL spectra of ZnS:LnF<sub>3</sub> thin film EL devices<sup>27)</sup>.

C<sub>2</sub>は蒸気圧が高い、A<sub>2</sub>は酸化されやすいということで、これまでのところ、蒸着膜におけるD-Aペア発光中心の形成は非常に困難とされ、これまでのところ、D-Aペア形青色発光薄膜の作製についての報告は見あたらない。

本研究では、薄膜作製と熱処理の2段階のプロセスによるD-Aペア形青色発光ZnS薄膜の作製を世界にさががけて行った。詳細を第4章で述べる。

EL発光素子の駆動電圧を低くするためには、膜厚を薄くすることが必要となるが、現在のEL発光素子の薄膜は、一般に、非晶質基板乃至多結晶基板上に作製される。この場合、成長初期の部分は結晶性が悪い。従って膜厚を薄くした場合、この結晶性の悪い部分による影響が大きくなり、発光効率及び輝度が低下する<sup>28,29)</sup>。薄い膜厚でも結晶性の低下を生ぜしめない方法は単結晶薄膜を作製することである。即ち単結晶基板上にエピタキシャル薄膜を成長させることができれば、優れた結晶性を保たせながら膜厚を薄くすることができ、従って、駆動電圧を低くすることが可能となる。ZnS(立方晶)とのミスフィットが約0.4%と非常に小さいSiを基板に用い、真空蒸着によるZnS薄膜のエピタキシャル成長を行わせればこのことが可能になる。またこの際、蒸着の直前及び初期段階に基板表面へ低速の電子線を照射することによって薄膜のエピタキシーは著しく改善されることが発見されたが、これらの結果については第5章に詳しく述べる。

## 2.6 おわりに

次章以後で、本研究の結果を述べるにあたって必要な発光中心の種類、発光中心の高電界による励起機構について概説し、また、EL発光素子の概要を本研究と関係付けて述べた。更に、本論文ではとりまとめ上割愛したが、著者等によって初めて開発された青色のみのELを示す分散形EL素子について詳述した。

## 参 考 文 献

- 1 ) 井垣謙三：固体物理 17(1982)97.
- 2 ) D.Curie and J.S.Prener: Physics and Chemistry of II-VI Compounds, M.Aven and J.S.Prener ed.(North-Holland Pub. Co., 1967)p.435.
- 3 ) D.S.McClure:J. Chem. Phys.39(1963)2850.
- 4 ) D.Langer and S.Ibuki: Pys. Rev. 138 (1965)A809.
- 5 ) S.Shionoya:Luminescence of Inorganic Solids,P.Goldberg ed.(Academic Press,New York & London,1966)p.206.
- 6 ) J.S.Prener and F.E.Williams:J. Electrochem. Soc.103 (1956)342.
- 7 ) A.Suzuki and S.Shionoya:J. Phys. Soc. Japan 31(1971) 1455,1462.
- 8 ) M.H.Aven and R.M.Potter:J. Electrochem. Soc.105 (1958) 134.
- 9 ) J.Dielmann S.H.de Bruin,C.Z.van Doorn and J.H.Haanstra: Philips Res. Repts. 19(1964)311.
- 1 0 ) F.Williams:J. Luminescence 23(1981)1.
- 1 1 ) J.W.Allen:J. Luminescence 23(1981)127.
- 1 2 ) D.H.Smith:J. Luminescence 23(1981)209.
- 1 3 ) 笹倉 博, 小林洋志, 田中省作：光物性ハンドブック, 塩谷 繁雄, 豊沢 豊, 国府田隆夫, 柗元 宏編集 (朝倉書店, 昭和59年)p.523.
- 1 4 ) A.G.Fischer:J. Electrochem. Soc.109 (1962)1043.
- 1 5 ) A.G.Fischer:J. Electrochem. Soc.110 (1963)733.
- 1 6 ) W.Van Gool:Philips Res. Repts.13(1958)157.
- 1 7 ) W.Van Gool:Philips Res. Repts.Suppl. No.3 (1961).
- 1 8 ) B.Ray:II-VI Compounds (Pergamon Press,Oxford,1969) p.124.

- 19) Y. Nakanishi, H. Yamashita and G. Shimaoka: Jpn. J. Appl. Phys. 20(1981)2261.
- 20) 中西洋一郎, 島岡五郎: 電子通信学会技術研究報告 ED82 (1983)45.
- 21) 中西洋一郎, 島岡五郎, 山下博通: 特許「電界発光装置およびその製造方法」第1290638号(1985.11).
- 22) W. Van Gool and A.P. Cleiren: Philips Res. Repts. 15(1960) 238.
- 23) N. Riehl and R. Sizmann: Proc. Int. Conf. on Luminescence of Inorganic and Organic Materials, H. Kallman and G.M. Spruch ed. (Wiley, New York, 1962)p.344.
- 24) W. Lehmann: J. Electrochem. Soc. 113 (1966)449.
- 25) H. Ohnishi, H. Yoshino, N. Sakuma, K. Ieyasu and Y. Hamakawa: Proc. 3rd. Int. Display Res. Conf. (1983)(Japan Display '83)p.68.
- 26) T. Suyama, N. Sawara, K. Okamoto and Y. Hamakawa: Jpn. J. Appl. Phys. 21(1982)Suppl. 21-1, 383.
- 27) E. W. Chase, R. T. Hepplewhite, D. C. Krupka and D. Kahng: J. Appl. Phys. 40(1969)2512.
- 28) H. Sasakura, H. Kobayashi, S. Tanaka, J. Mita, T. Tanaka and H. Nakayama: J. Appl. Phys. 52(1981)6901.
- 29) H. Ohnishi, N. Sakuma and K. Ieyasu: J. Electrochem. Soc. 130 (1983)2115.

### 3. 1 はじめに

高輝度で輝度劣化の少ない ZnS : Mn 薄膜 EL が発表されて以来<sup>1)</sup>、各国で精力的な研究が行われ、二重絶縁構造の EL ディスプレイパネルとして実用の段階に入りつつある。従って、発光特性の改善を目的として ZnS : Mn 蒸着時の基板温度、蒸着後の熱処理、膜厚、Mn の濃度などの薄膜を作製する際の条件と EL 素子の発光特性との関係についても多くの研究がなされている<sup>2-5)</sup>。

その結果、表面が平らな非晶質基板の上に蒸着された ZnS 薄膜は、或る基板温度範囲では、閃亜鉛鉱型で、その [111] 軸が基板に垂直になるような配向性を示すが、その基板温度範囲外では、[111] 配向性が低下すること、また、EL 発光特性も蒸着時の基板温度に強く依存すること<sup>2, 6)</sup>が知られている。従って、ZnS : Mn 薄膜の構造や結晶性と EL 発光特性との間には密接な関係があると考えられる。しかし、これまで基板温度による ZnS 薄膜の構造の変化についての詳細な研究は殆ど行われておらず、従って、発光特性との関係についても明らかではなかった。

本研究においては、EL 発光特性の変化が結晶構造や組成のどのような変化に基づいているかを明らかにするため、 $Y_2O_3$  多結晶薄膜基板及び石英ガラス基板の上に真空蒸着された ZnS : Mn 薄膜の蒸着に際して基板温度を変えたときの結晶構造の変化を反射高速電子回折及び X 線回折により測定した。また、発光特性を変化させているもう一つの要因である薄膜中の  $Mn^{2+}$  の濃度の基板温度依存性を明らかにするために ESR の測定を行った<sup>7-11)</sup>。

### 3. 2 実験方法

### 3. 2. 1 ZnS:Mn 薄膜及び EL 素子の作製

本実験では、EL 素子は Fig. 3-1 に示した二重絶縁構造とし、絶縁層には  $Y_2O_3$  を用いた。蒸発源の ZnS:Mn には化成オプトニクス(株)製の 5N の ZnS 粉末に予め Mn を添加し、Ar 気流中で、 $1000^\circ\text{C}$  で 1 時間焼成した試料をペレット状に成型して用いた。

蒸発源における Mn の濃度としては、本実験では、最大 EL 発光強度を得るための最適濃度に近い 1 mol % を添加した<sup>2, 3, 4)</sup>。蒸着は電子ビーム蒸着法により行った。

ZnS:Mn 蒸着のための基板として、EL 素子の作製のためには、酸化インジウム錫 (ITO) 透明電極上に電子ビーム蒸着法により作成した  $Y_2O_3$  多結晶薄膜を、また、ZnS:Mn 薄膜のみを作成するために石英ガラス基板を用いた。

ZnS:Mn 薄膜蒸着の際の基板温度は室温 ( $30^\circ\text{C}$ )、60、100、140、180、200 及び  $220^\circ\text{C}$  とし、更に、各基板温度につき、蒸着後熱処理を行わないものと、真空中、 $500^\circ\text{C}$  で 30 分熱処理<sup>3, 4)</sup>を行ったものの二種類を作製した。 $Y_2O_3$  蒸着の際の基板温度はすべて  $200^\circ\text{C}$  とした。

ZnS:Mn の蒸着速度は水晶膜厚計上で約  $500 \text{ \AA} / \text{min}$  となるように制御し、ZnS:Mn 蒸着膜及び  $Y_2O_3$  蒸着膜の膜厚はそれぞれ約  $5000 \text{ \AA}$  及び約  $3000 \text{ \AA}$  となるようにした。基板上的蒸着速度は室温基板での約  $400 \text{ \AA} / \text{min}$  から  $220^\circ\text{C}$  基板での約  $50 \text{ \AA} / \text{min}$  の範囲で基板温度に依存し、 $200^\circ\text{C}$  基板温度では約  $130 \text{ \AA} / \text{min}$  であった。蒸着及び熱処理の際の真空度はいずれも約  $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$  であった。EL 素子の背面電極には Al を真空蒸着して用いた。膜厚は約  $1000 \text{ \AA}$  であった。

### 3. 2. 2 測定及び評価

薄膜の結晶構造の解析及び結晶性の評価は反射高速電子回折 (RHEED、日本電子(株)製 JEM-100U 型電子顕微鏡の高分



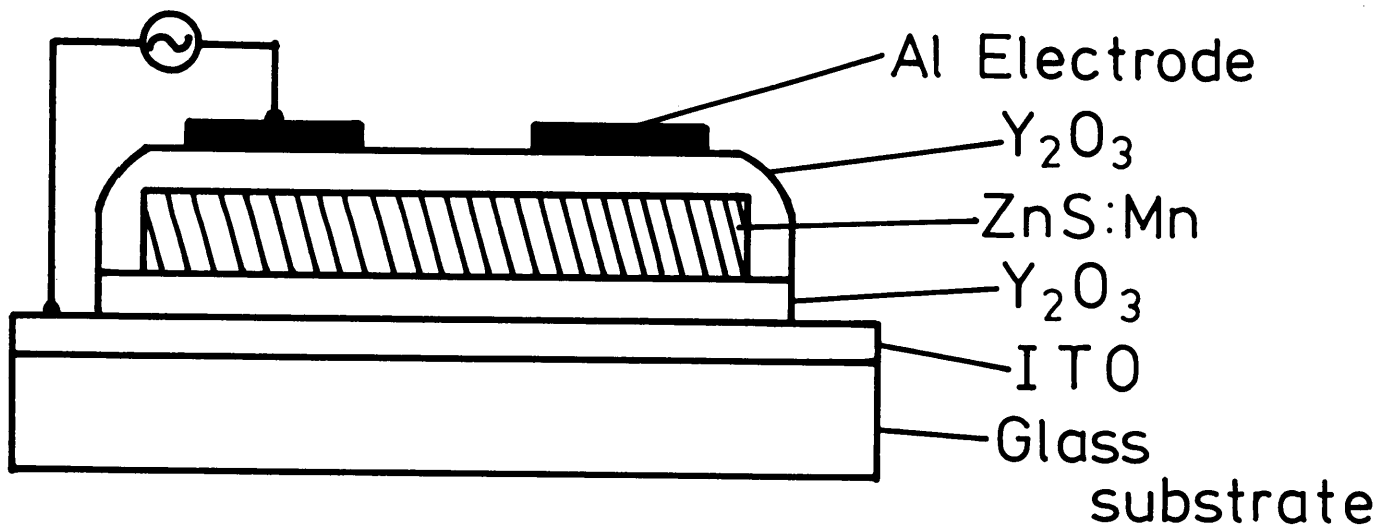


Fig.3-1 Schematic diagram of a ZnS:Mn thin film EL device.

解能電子回折アタッチメントを使用、加速電圧は80 kV) 及びX線ディフラクトメータ法(理学電機(株)製ガイガーフレックスRAD-IIA)により行った。薄膜の表面及び断面の形状は走査型電子顕微鏡(JEM-100Uの走査像観察用アタッチメントASIDを使用、加速電圧は20 kV)により観察した。

ZnS:Mn薄膜中のMn<sup>2+</sup>の濃度の基板温度による相対的变化をESR(日本電子(株)製JES-FEを使用)により周波数約9.224 GHzで、室温で測定した。

EL発光特性はすべて正弦波電圧で励起して測定した。50 Hzから10 kHzの周波数で測定を行ったが、100℃以下の低い基板温度で作製したEL素子の発光特性は高い周波数で不安定であったため、本報告における発光特性は全て100 Hzの正弦波で励起した場合の結果を示した。発光強度は浜松ホトニクス(株)製光電子増倍管R374で検出し、測定は全て室温で行った。

### 3.3 実験結果

#### 3.3.1 ZnS:Mn薄膜の結晶構造

Fig. 3-2(A)及び(B)にそれぞれY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜基板及び石英ガラス基板に種々の温度で蒸着したZnS:Mn薄膜の熱処理後のRHEEDパターンを示す。これらのパターンの解析結果から、ZnS:Mn薄膜の結晶構造は、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜基板上では200℃基板温度で、石英ガラス基板上では220℃基板温度で閃亜鉛鉱型構造で、[111]繊維軸が基板に対してほぼ垂直に配向した繊維構造であることがわかった。しかし、220℃基板温度のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜基板では、図の(A)の(a)に示されるように、ややリング状のパターンに近くなっていることから、繊維構造の配向度が低下していることがわかる。また、どちらの基板の場合も、基板温度を低くすると、図に見られるように、RHEEDパターンは弧状の特異なパターンを示し、しかも、これらのパターンは基板温度の低下

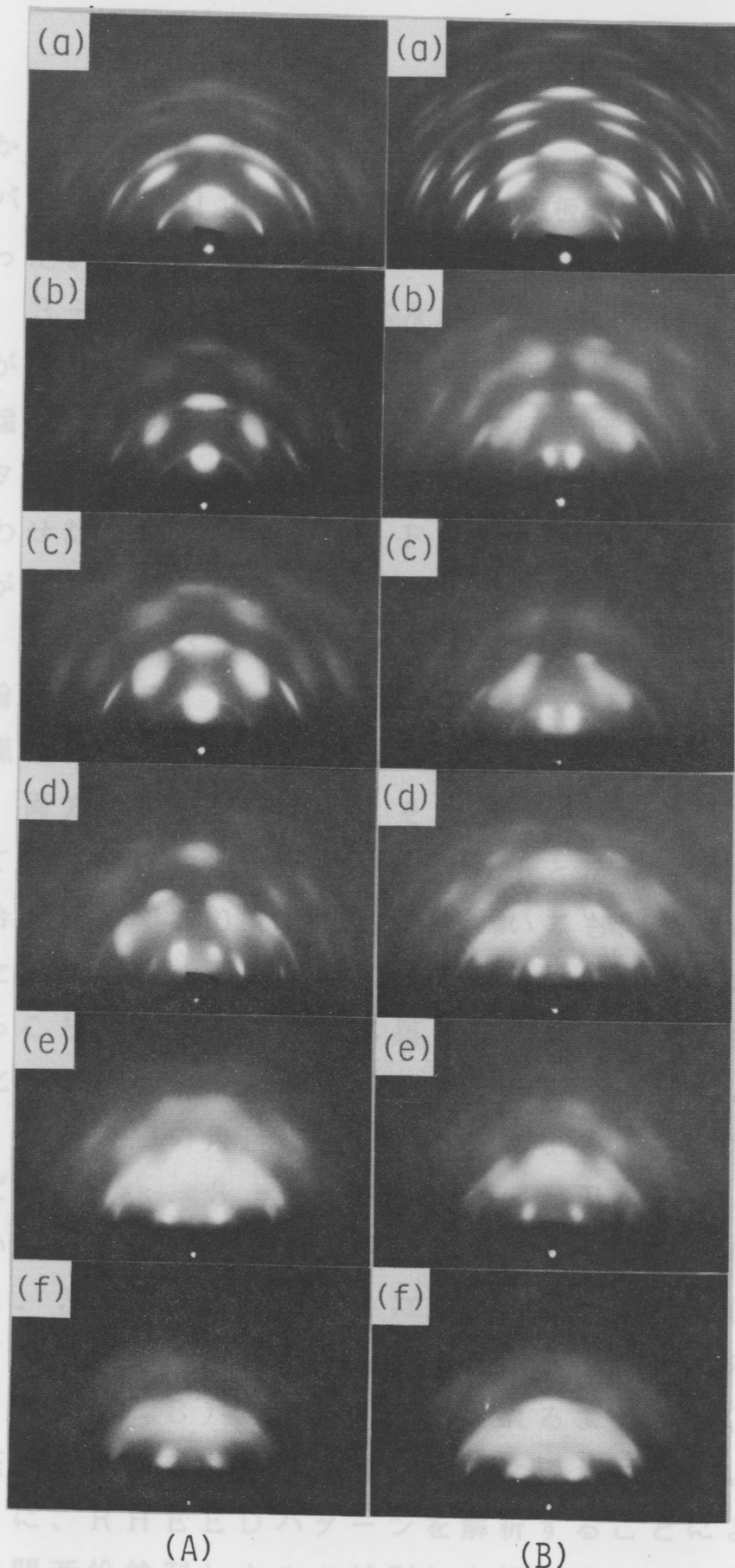


Fig.3-2 RHEED patterns of ZnS:Mn films evaporated onto (A)  $Y_2O_3/ITO$  and (B) quartz glass. Substrate temperature : (a)  $220^\circ C$ , (b)  $200^\circ C$ , (c)  $180^\circ C$ , (d)  $140^\circ C$ , (e)  $60^\circ C$  and (f) RT.

に伴ってかなり変化していることがわかる。なお、熱処理による R H E E D パターンの目立った変化はこの基板温度範囲では殆ど認められなかった。

F i g . 3 - 2 の R H E E D パターンについては次のように解析することができる。F i g . 3 - 3 に閃亜鉛鉱型 Z n S 結晶における [111] 繊維構造の理論図形を示す。基板温度を低くしたときに得られたパターンは、この [111] 繊維構造を、或る角度をもって、二つ重ね合わせた形になっていて、F i g . 3 - 2 は 2 本の繊維軸間の角度が基板温度の低下と共に大きくなることを示している。一例として、F i g . 3 - 2 ( B ) の ( e ) に示されたパターンに対応する理論図形を F i g . 3 - 4 に示す。

2 本の繊維軸間のひらき角の基板温度による変化を F i g . 3 - 5 に示す。両方の基板について、それぞれ熱処理前後の場合の結果が示されている。図中「a s - d e p o」とあるのは、熱処理を行わない場合を表しており、後出の図についても同じである。この図に示された結果から、基板温度の低下と共にひらき角がほぼ一様に大きくなること及びひらき角即ち膜の方位は蒸着後の熱処理によって殆ど変化しないことがわかる。Z n S の結晶構造によると、[111] 軸と [311] 軸との間の角度は  $29.5^\circ$  である。従って、上の解析法によれば、F i g . 3 - 2 ( B ) の ( e ) 及び F i g . 3 - 5 に示されているように、ひらき角が約  $60^\circ$  となるような蒸着膜の構造は F i g . 3 - 4 に示したように二つの繊維構造の [311] 軸が基板に対して垂直に配向した構造を示すことが予期される。実験結果は F i g . 3 - 2 ( B ) の ( e ) に示されるように、(311) 面からの反射が基板表面の影にほぼ垂直な方向に現れている。

このように、R H E E D パターンを解析することにより、繊維構造の場合に閃亜鉛鉱型かウルツ鉱型かを識別することができ、更にすべての基板温度における Z n S : M n 薄膜の結晶方位を明らかにすることができたが、R H E E D パターンは薄膜の表面層の結晶構造を示していて、本実験で作製した膜厚約  $5000 \text{ \AA}$  の薄膜全体の

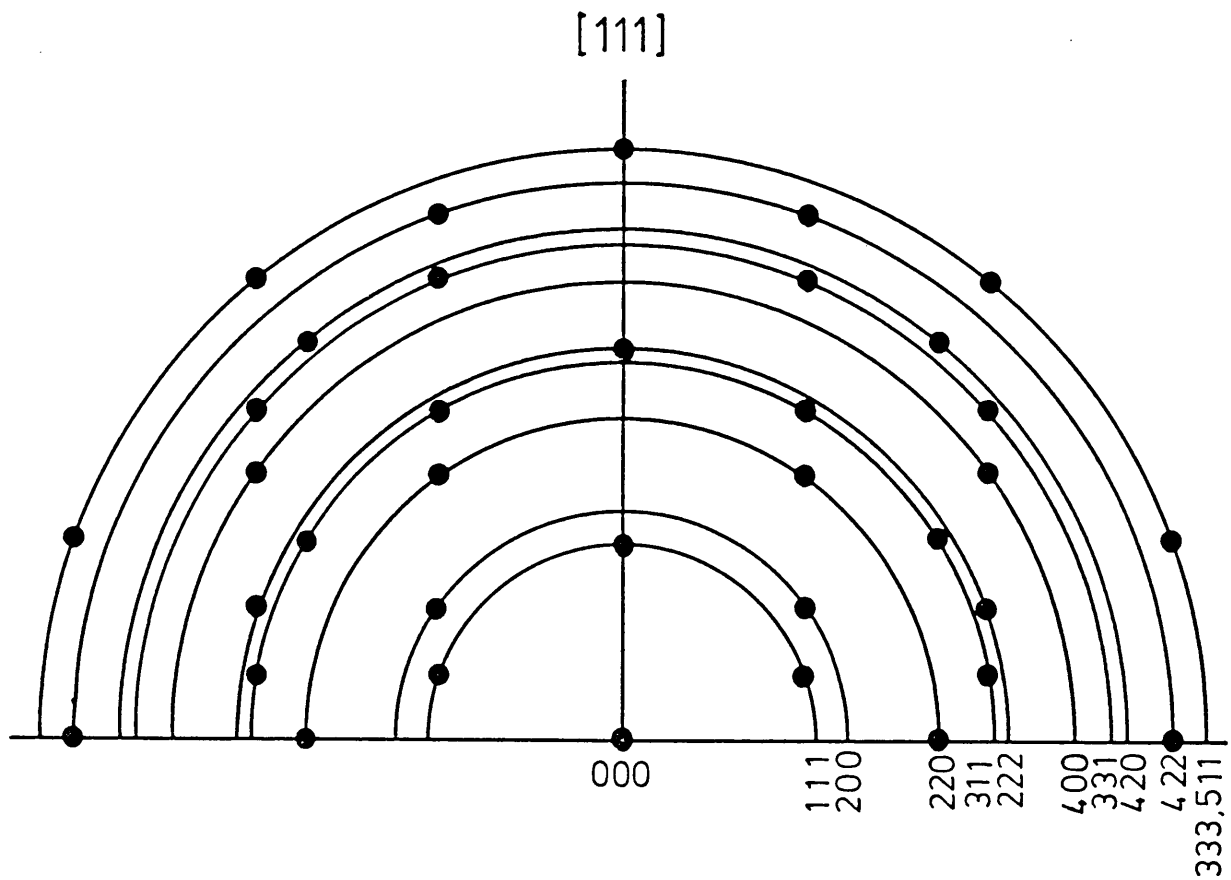


Fig.3-3 Theoretical RHEED pattern from  $[111]$  oriented zincblende fiber structure. Closed circles indicate the positions showing strong intensity.

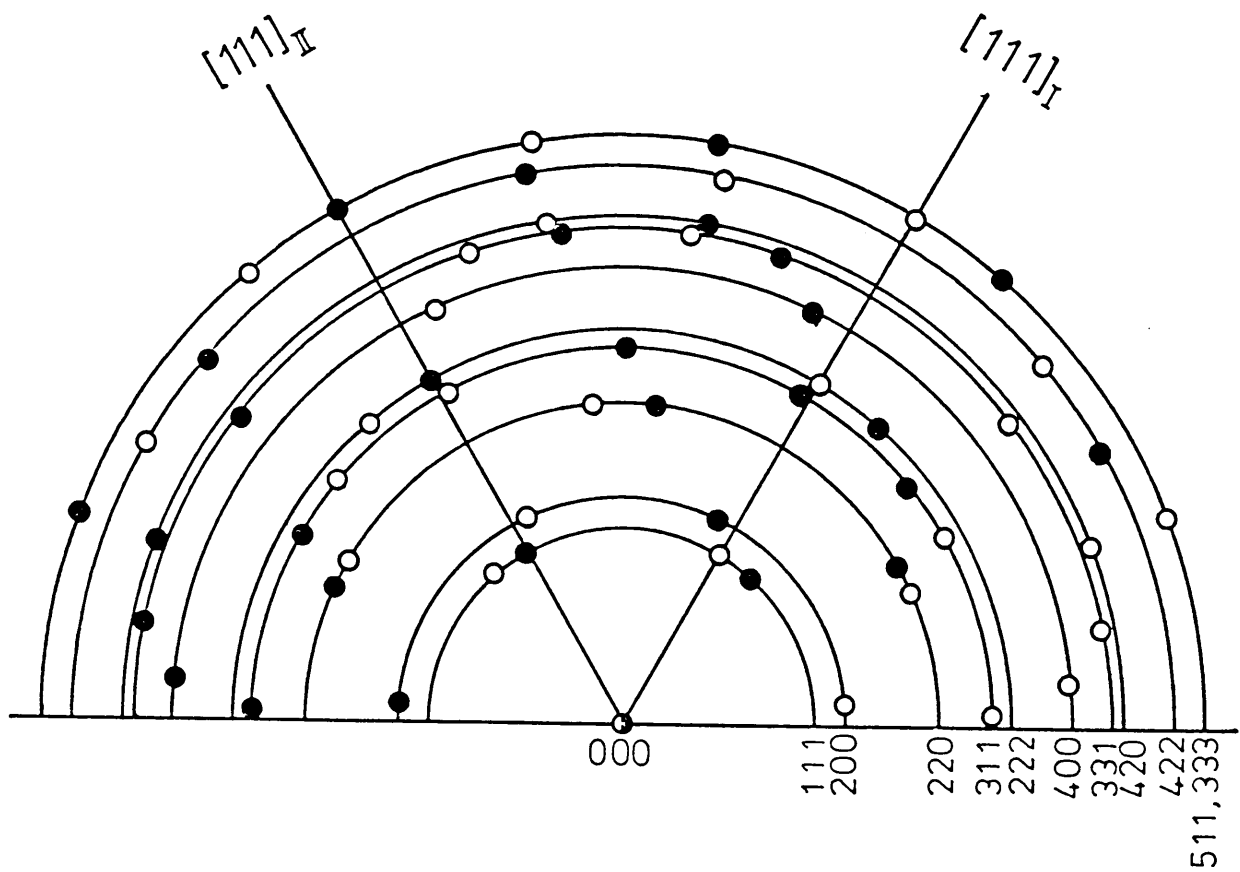


Fig.3-4 Theoretical RHEED pattern corresponding to Fig.3-2(B)(e). Closed and open circles indicate the positions showing strong intensity.

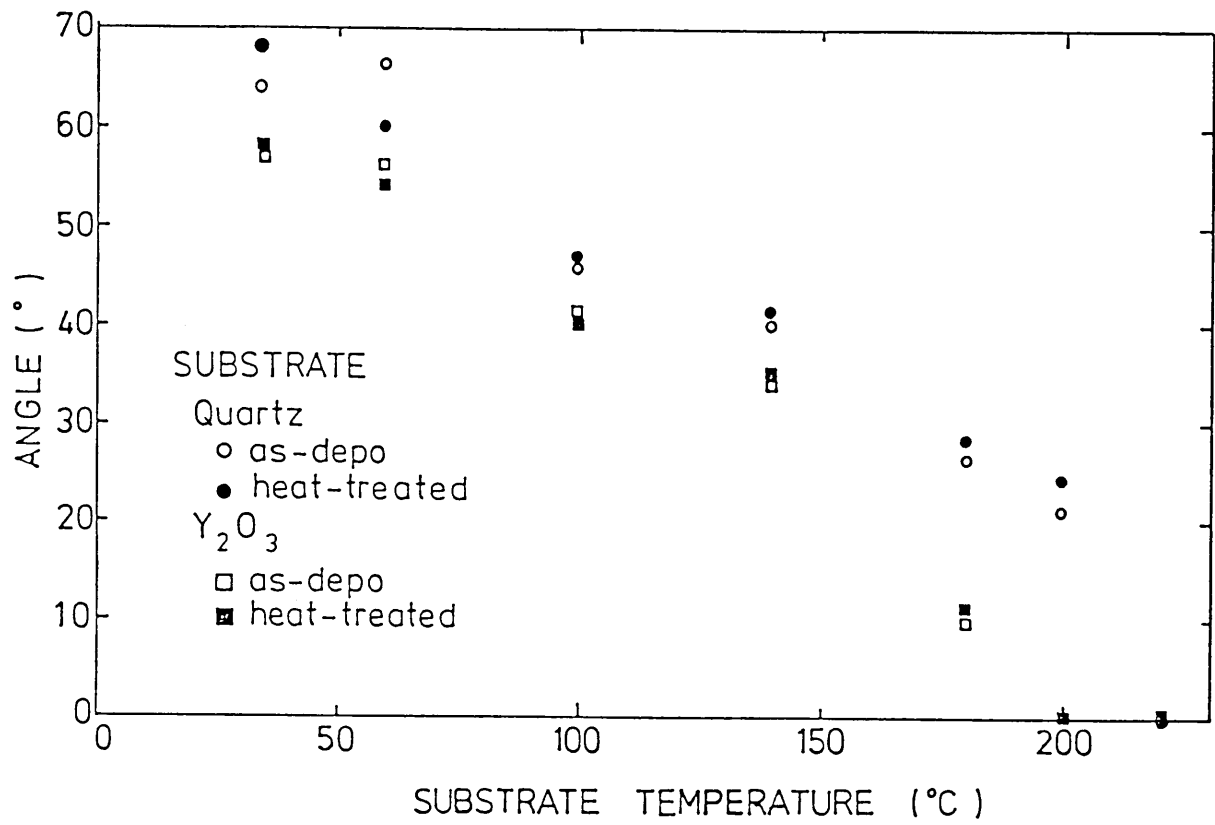


Fig.3-5 Dependence of the angle between double fiber axes of a ZnS:Mn film on the substrate temperature.

構造を示しているかどうかは問題のあるところである。X線回折からは、上述のような方位に関する情報は得られないが、 $5000 \text{ \AA}$ 程度の膜厚の場合には、膜全体からの回折強度を測定することができるので、RHEEDから得られる結果と対応して膜全体の結晶構造を推測することができる。

そこで、ZnS:Mn薄膜についてX線回折測定を行った。

Fig. 3-6に基板温度 $200^\circ\text{C}$ 、 $140^\circ\text{C}$ 、 $60^\circ\text{C}$ 及び室温で石英ガラス基板上に蒸着し、熱処理を行ったZnS:Mn薄膜からのX線回折図形を示す。 $200^\circ\text{C}$ 基板では強い(111)回折線のみであり、 $140^\circ\text{C}$ 基板でも(111)回折線のみであるが、その強度は $1/5$ 以下に減少していることがわかる。 $60^\circ\text{C}$ 基板では(111)回折強度が更に減少し、一方で(311)回折線が新たに現れ、室温基板では(111)回折線は殆ど認められなくなり、これに対して(220)回折が現れることがわかる。以上の結果は、RHEEDパターンの解析結果と非常に良く対応していることがわかる。即ち、Fig. 3-2のRHEEDパターンで示された2軸の繊維構造はZnS:Mn蒸着膜の表面層のみならず、全体に亘る構造であると考えることができる。従って、膜面に垂直な方向の[111]配向性の基板温度依存性を(111)回折強度の基板温度による変化から求めた。その結果をFig. 3-7に示す。試料間の膜厚の違いによる回折強度の差を補正するために、縦軸は単位膜厚当たりに規格化した回折強度で示した。この図から、基板温度が $180^\circ\text{C}$ から $140^\circ\text{C}$ にかけて(111)回折強度が1桁程度減少し、 $180^\circ\text{C}$ 以上では、石英ガラス基板の場合、回折強度はほぼ一定になっていることがわかる。ところが、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 薄膜基板の場合、 $200^\circ\text{C}$ から $220^\circ\text{C}$ に温度を上昇させると、かなり大きく減少していることがわかる。この高い基板温度での減少は、Fig. 3-2(A)の(a)に示された回折パターンからわかるように、(111)配向性の低下を表わしている。

また、Fig. 3-7から、本実験で行った熱処理の程度では回折強度の変化はあまり認められないことがわかる。このことは、R



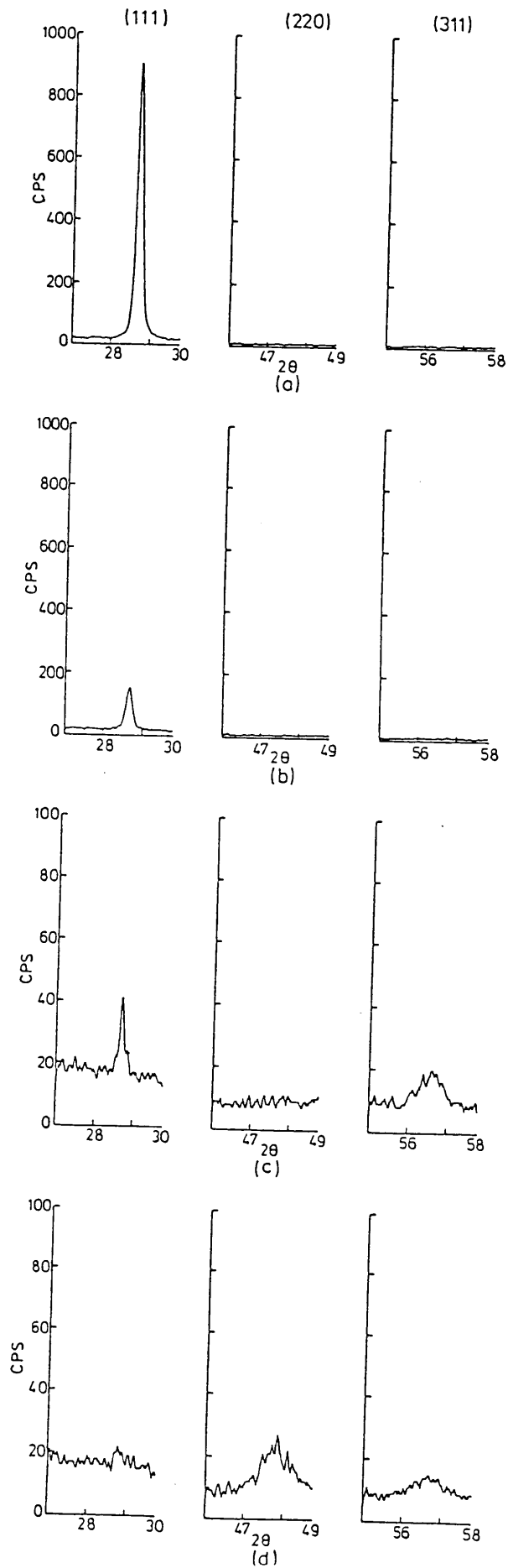


Fig.3-6 X-ray diffraction peaks from (111), (220) and (311) of ZnS:Mn films evaporated onto quartz glass at substrate temperatures of (a) 200°C, (b) 140°C, (c) 60°C and (d) room temperature.

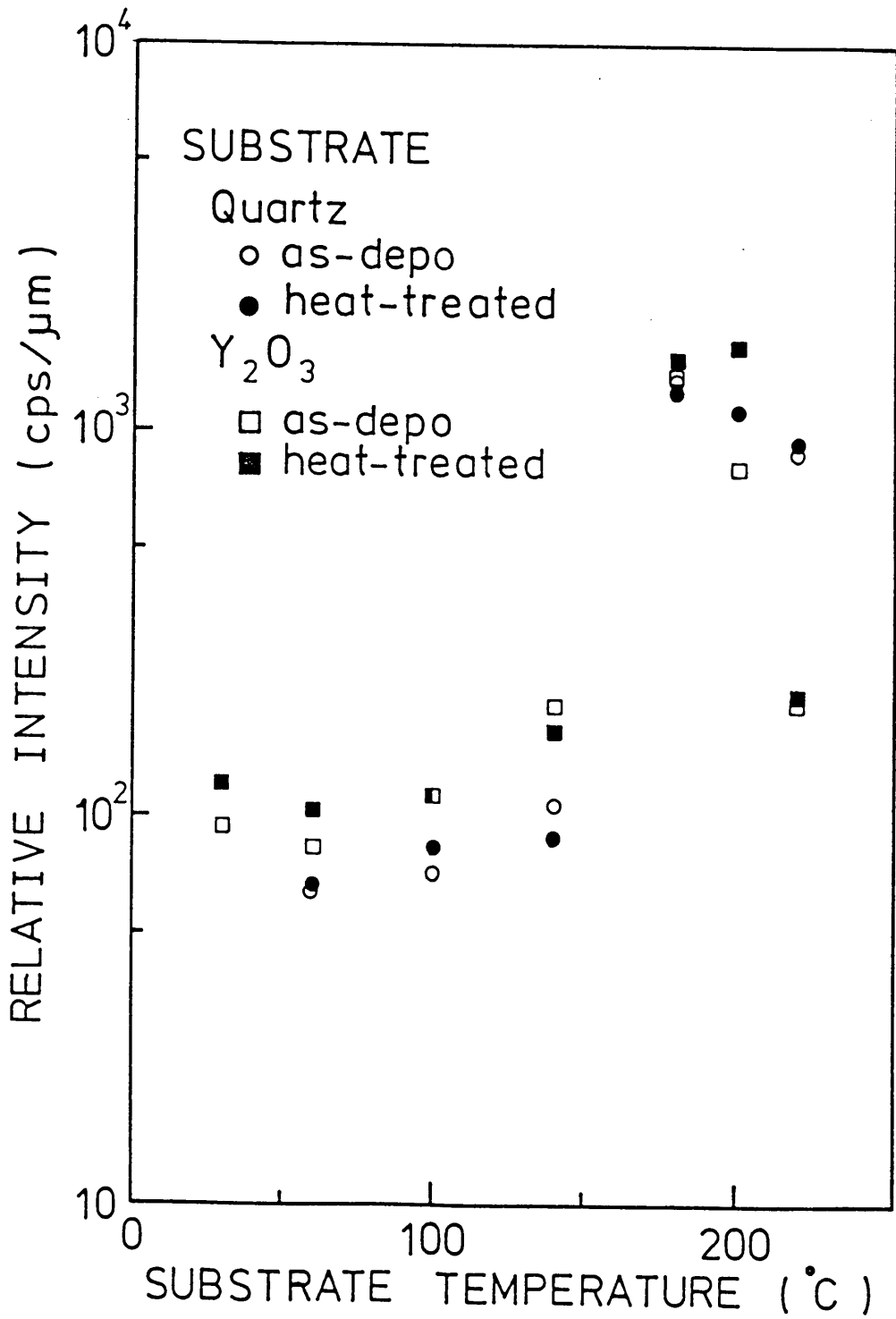


Fig.3-7 Dependence of X-ray diffraction intensity from (111) of ZnS:Mn films on the substrate temperature.

H E E D パターンにおける 2 軸間の角度が熱処理によって殆ど変化していないという上述の結果と併せて、Z n S : M n 薄膜の結晶構造及び結晶性は蒸着した段階で殆ど決まってしまうことを示している。

以上、電子回折及び X 線回折の測定を行った Z n S : M n 薄膜の断面の形状の走査電子顕微鏡 ( S E M ) 観察を行った。結果の一例を F i g . 3 - 8 に示す。この図から、200℃基板では、繊維構造に特有の、基板に垂直な柱状構造が認められるが、基板温度を低くしていくと、図の ( b ) 及び ( c ) のように、この柱状構造が次第にはっきりしなくなることがわかる。即ち、R H E E D や X 線回折測定により示された、基板温度の低下に伴う膜厚方向の [111] 配向性の低下が走査電子顕微鏡によっても示されている。

### 3. 3. 2 M n <sup>2+</sup>濃度の基板温度依存性

M n <sup>2+</sup>は Z n S 母体内で Z n <sup>2+</sup>格子点を置換して発光中心となっている。従って、Z n S : M n 薄膜中の M n <sup>2+</sup>の濃度は E L 素子の発光強度に影響を与える重要な要素の一つである<sup>2, 3)</sup>。従って、膜中の M n の深さ方向の分布は X 線マイクロアナライザーやオージェ電子分光分析により測定されている<sup>4, 12)</sup>。また電子スピン共鳴 ( E S R ) による測定も行われている<sup>13)</sup>。

本実験においては薄膜中の M n <sup>2+</sup>濃度に基板温度依存性が見出された。F i g . 3 - 9 に、基板温度 200℃、140℃及び 60℃で石英ガラス基板上に蒸着し、熱処理を行った Z n S : M n 薄膜について室温で測定した E S R スペクトルを示す。測定磁場は 330 ± 50 m T の範囲である。これらの測定条件の範囲内では図に示されたスペクトルは単独の M n <sup>2+</sup>イオンによる信号のみであることを示している。従って、例えば M n <sup>2+</sup>-M n <sup>2+</sup>ペアのような、M n <sup>2+</sup>イオン間で相互作用が生じるような分布にはなっていないと考えられる。従って、F i g . 3 - 9 に示されたスペクトルの振幅は Z n S : M n 薄膜中に存在する単独の M n <sup>2+</sup>の濃度を反映していると考え

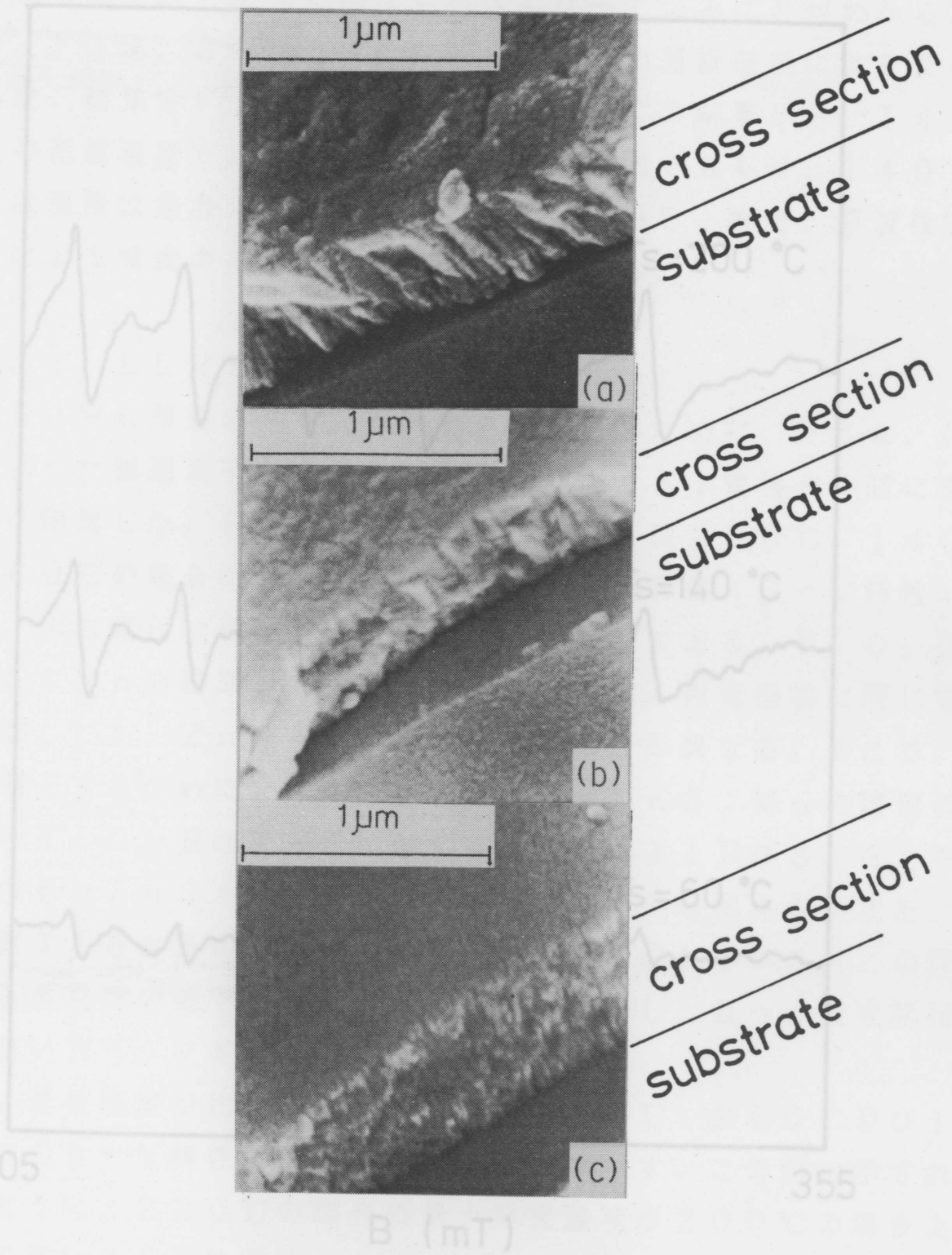


Fig.3-8 SEM photographs of ZnS:Mn films evaporated onto quartz glass at substrate temperatures of (a) 200°C, (b) 140°C and (c) 60°C.

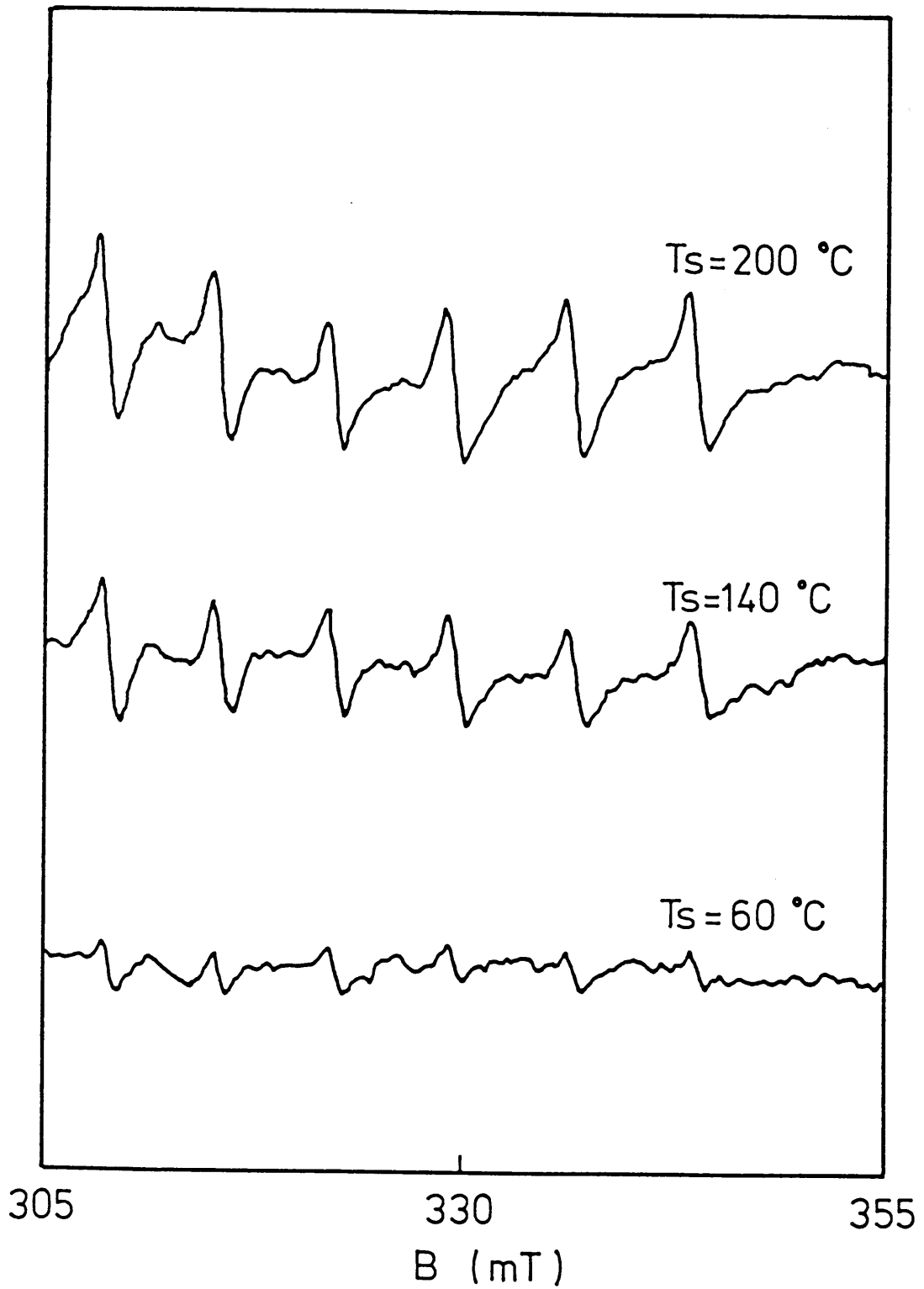


Fig.3-9 ESR spectra of ZnS:Mn films evaporated onto quartz glass observed at room temperature.

えることができる。この図から、60℃基板温度における振幅が200℃基板のそれに比べてかなり小さくなっていることがわかる。そこで、Fig. 3-9のスペクトルの振幅の基板温度による変化を求めた。結果をFig. 3-10に示す。この結果から、140℃以上の基板温度では $Mn^{2+}$ の濃度はほぼ一定であるが、140℃以下では濃度は急激に減少していることがわかる。また、蒸着後の熱処理による濃度の変化は小さいことがわかる。

### 3. 3. 3 EL発光特性

ZnS:Mn薄膜のEL発光特性を測定するために、Fig. 3-1に示した構造素子を作製し、ITO電極とAl電極との間に交流電圧を印加した。Fig. 3-11に基板温度200℃、140℃及び60℃の場合のEL発光強度対印加電圧特性(B-V特性)を示す。印加電圧は周波数100Hzの正弦波である。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びZnS:Mnの膜厚が試料間で異なるために、両電極間に同じ電圧を印加しても、ZnS:Mn層に加わる電圧が異なる。そこで、これを補正するために、横軸はY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びZnS:Mnの膜厚の測定値とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びZnSの誘電率それぞれ11及び8.3とを用いて求めたZnS:Mn層に加わる電界で表わしてある。また、図中「HT」とあるのは熱処理を行ったことを表している。この図から、基板温度の低下に伴って発光強度は低下し、且つ、発光開始電圧は高い方へシフトしていることがわかる。

次に、基板温度が比較的高い領域即ち220℃、200℃及び180℃でのB-V特性をFig. 3-12に示す。この図に示されているように、220℃の場合の最大発光強度が200℃の場合よりむしろ低いことが特徴的である。

また、3. 3. 1で述べたように、蒸着後の熱処理による結晶構造や結晶方位の変化は殆ど認められなかったのに対して、Fig. 3-12に示されているように、高い基板温度領域では、熱処理により発光強度が増加している。熱処理によるこのような発光特性の

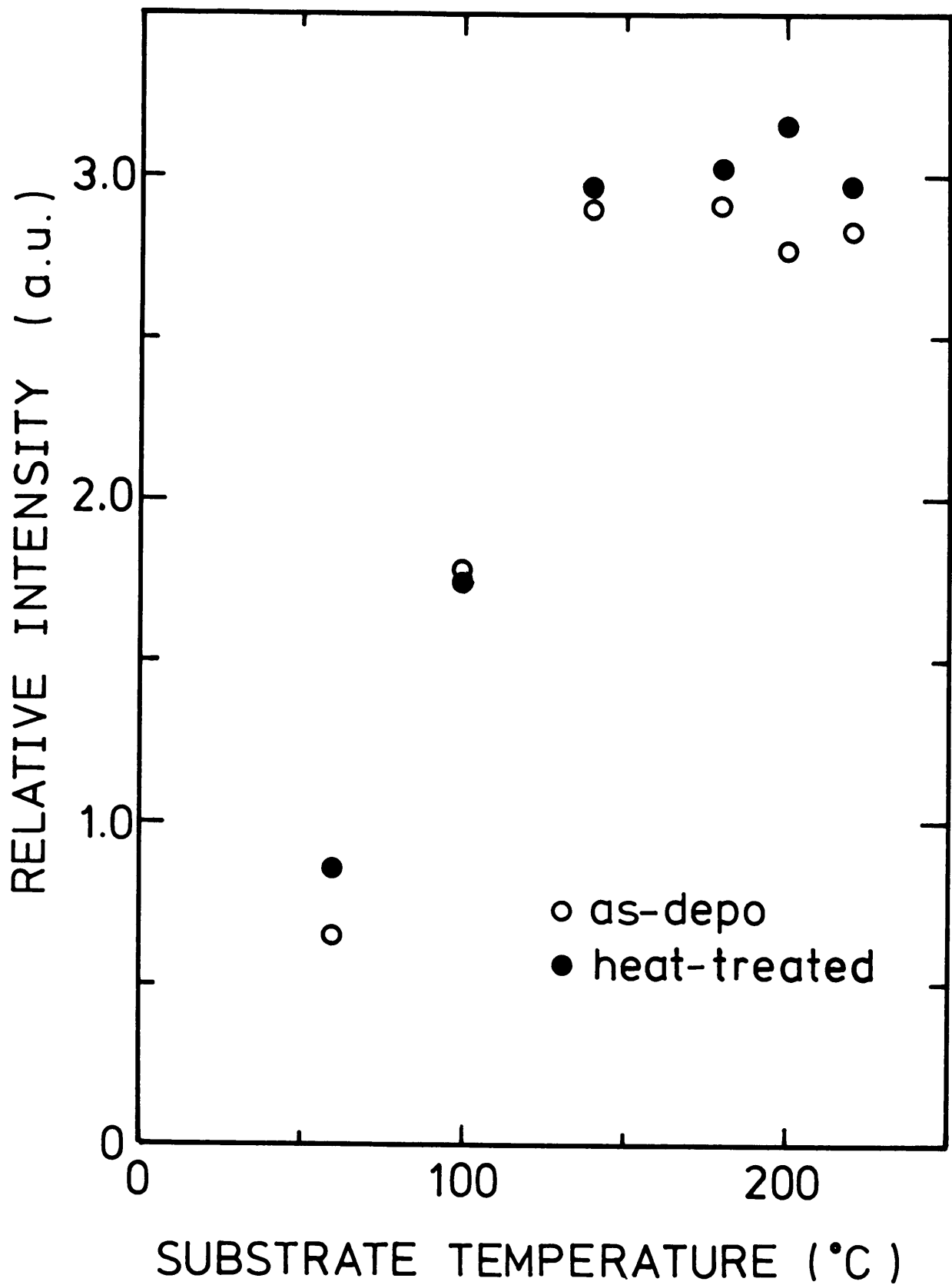


Fig.3-10 Dependence of relative intensity of ESR signal due to  $Mn^{2+}$  in ZnS:Mn films on the substrate temperature.

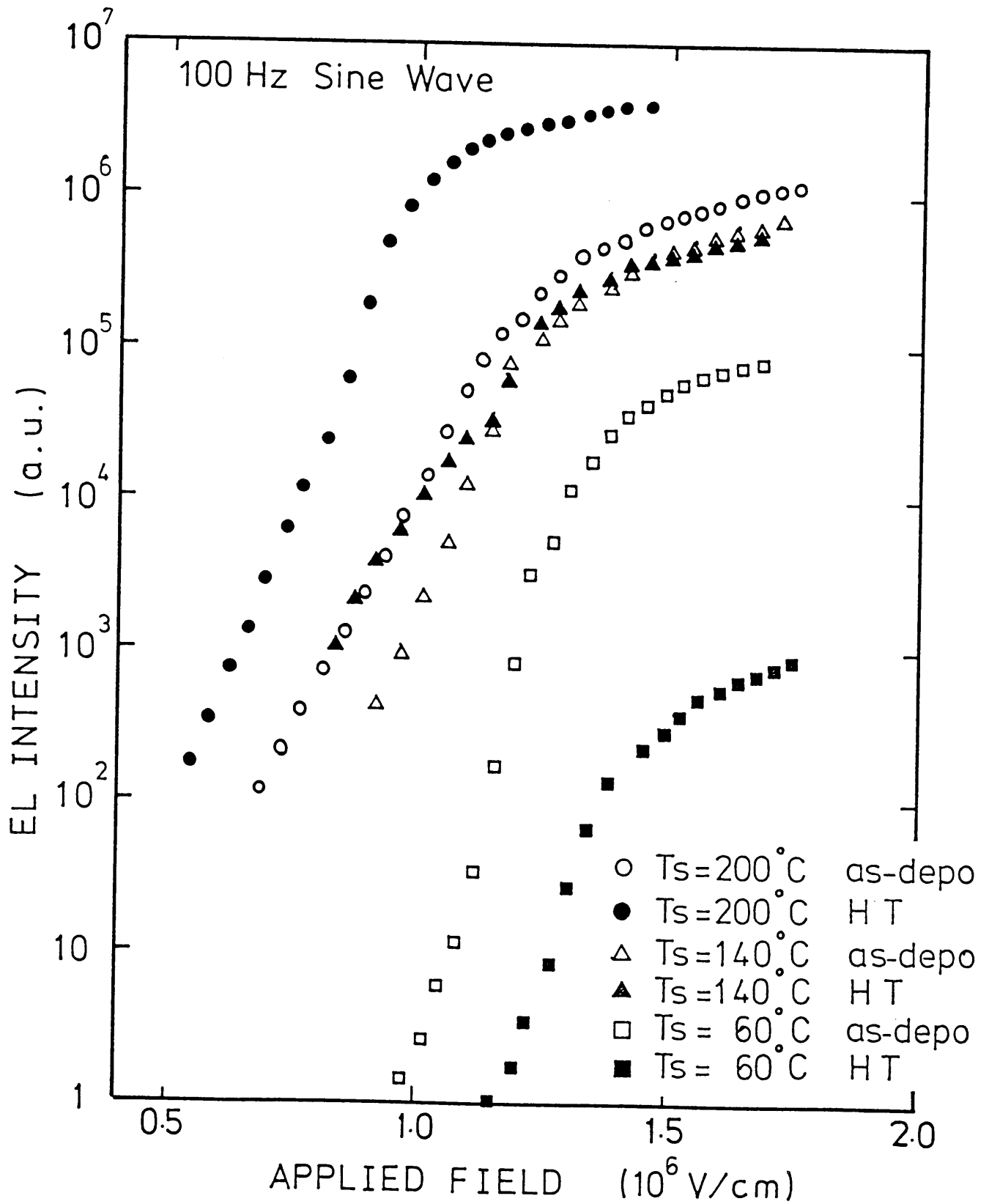


Fig.3-11 B-V characteristics of ZnS:Mn thin film EL devices.



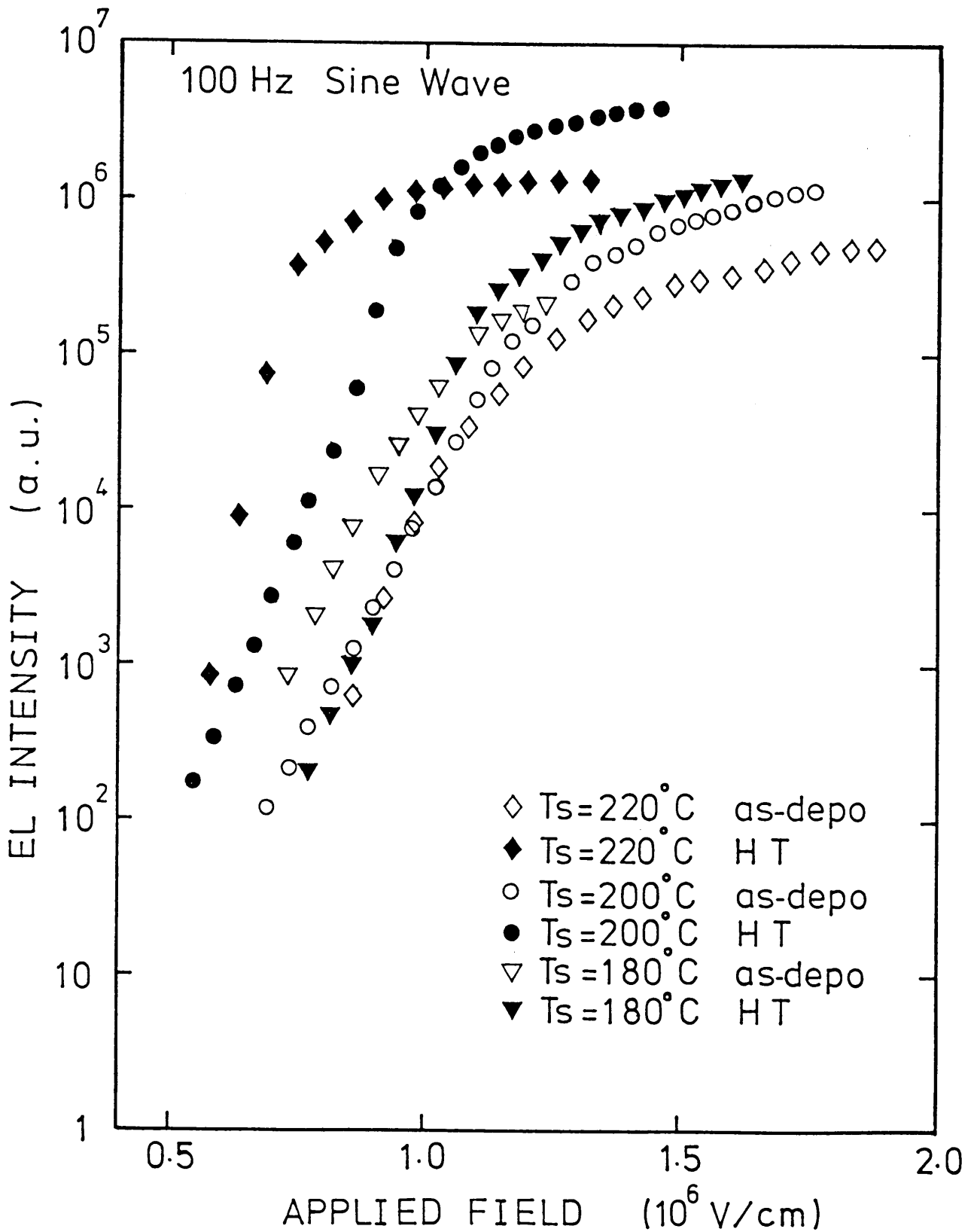


Fig.3-12 B-V characteristics of ZnS:Mn thin film EL devices produced at relatively high substrate temperature.

改善の原因について考えられることは、(i) Mn 原子又はイオンの拡散、(ii) ZnS の結晶性の改善、(iii) 非放射再結合中心の現象、である。従来、主として Mn の拡散と母体の再結晶化が主な要因であるとする報告<sup>4)</sup>と非放射再結合中心の減少が主な要因であるとする報告<sup>5, 8)</sup>とがある。本実験においては、3. 3. 1 で述べたように熱処理による母体の結晶性の改善は殆ど認められないので、上記の要因の中の (i) と (iii) の両方又はいずれかが熱処理による発光特性の改善の要因であると考えられるが、このことについては今後の課題である。

また、一般的には、蒸着後の熱処理により発光強度の増大が期待されるのであるが、60℃基板温度の場合熱処理を行うことにより EL 発光強度が低下すること、140℃基板温度では、熱処理を行っても発光強度に殆ど変化が認められないこと、などの原因については現段階ではまだ明らかではない。

### 3. 4 考 察

二重絶縁構造の ZnS : Mn 薄膜 EL 素子の励起、発光機構は次のような過程にわけて考えられている<sup>14, 15)</sup>。

- (1) ZnS : Mn 発光層と絶縁層との間の界面準位にある電子が高電界下でトンネリング等により発光層の伝導帯へ注入される。
- (2) 注入された電子の一部は  $1 \sim 2 \times 10^6$  V/cm の高電界によって加速され、発光中心の励起に必要なエネルギーを持つホットエレクトロンとなる。
- (3) ホットエレクトロンにより直接衝突されて  $Mn^{2+}$  発光中心の (3d)<sup>5</sup> 内殻電子が励起状態となる。
- (4) 励起状態から基底状態への内殻電子遷移により発光する。

電界 E の中での加速により、電子が発光中心の励起に必要なエネルギー  $\epsilon_0$  を得るためには、少なくとも  $\lambda_0 = \epsilon_0 / qE$  だけの距

離を動かさなければならない。電子は電界により加速される一方、フォノンとの衝突によりそのエネルギーを失う。電子が衝突を起こさずに $\lambda$ 以上の距離を進む確率は、電子の平均自由行程を $\lambda_a$ とすると、 $\exp(-\lambda/\lambda_a)$ であたえられる<sup>16)</sup>。従って、散乱を受けずに励起に必要なエネルギー $\varepsilon_0$ を得る確率は $\exp(-\varepsilon_0/q\lambda_a E)$ で与えられる。よって、この確率、つまり発光強度に影響を与えている因子は平均自由行程 $\lambda_a$ であることになる。實際上 $1 \sim 2 \times 10^6$  V/cmの電界下で十分な発光が得られるとすると、 $\varepsilon_0/q\lambda_a \sim 10^6$  V/cmと考え、 $\varepsilon_0 \sim 2.63$  eV<sup>17)</sup>とすると、 $\lambda_a \sim 300$  Åとなる。発光中心の衝突励起の過程に関してはまだ不明な点が多く、ここで求めた平均自由行程 $\lambda_a$ の正確さには問題があるが、一般的に高輝度の発光を示す素子では概ね $100$  Å前後であると考えられている<sup>18)</sup>。

重要なことは、二重絶縁構造のEL素子では、発光中心を励起するための電界がZnS:Mn薄膜の厚さ方向に印加されているということである。従って、電界によって生成されたホット電子は膜厚方向にドリフトする。そうすると、発光特性、特に、発光強度や発光効率を支配している重要な因子は膜厚方向の電子の平均自由行程であると考えられる。

本実験において、 $200^\circ\text{C}$ 基板温度では[111]繊維構造であり、膜厚方向の結晶性が良好であるのに対して、Fig. 3-1、Fig. 3-7及びFig. 3-8から、基板温度 $180^\circ\text{C}$ 以下で膜厚方向の[111]配向性が低下することが示された。また、Fig. 3-11及び12のB-V特性の測定結果から、やはり基板温度が $200^\circ\text{C}$ 以下で、最大発光強度が低下することが示された。また、Fig. 3-2(A)の(a)及びFig. 3-7に示されたように、基板温度が $220^\circ\text{C}$ の場合にも $200^\circ\text{C}$ の場合に比べて[111]配向性が低下している。Fig. 3-12から、 $220^\circ\text{C}$ 基板温度の場合、最大発光強度も、 $200^\circ\text{C}$ の場合に比べて、低下していることがわかる。このように、ZnS:Mn薄膜の[111]配向性と最

大発光強度とが非常によく対応していることがわかる。このことは基板温度の低下によって[111]配向性が低下し、grain boundaryの数は増加する。そのために厚さ方向の平均自由行程が小さくなると同時にgrain boundaryでの電圧降下が増加する。従って発光中心の励起効率即ち輝度が低下すると同時に発光開始電圧が高電圧側へシフトすると考えることができる。しかも、厚さ方向のこの[111]配向性の低下やgrain boundaryの数の増加は、実は200℃以下の低い基板温度では、二つの[111]繊維軸が或る角度をもって合成された構造をとることによること、並びに、200℃以上の基板温度では、蒸着膜が多結晶化することによることが本研究により明らかにされた。

EL発光強度はZnS:Mn薄膜の構造のみならず薄膜中のMn<sup>2+</sup>の濃度にも依存する。このMn<sup>2+</sup>の濃度は3.3.2で示されたように蒸着時基板温度に依存し、基板温度の低下によるEL発光強度の低下はMn<sup>2+</sup>濃度の低下にも依存していることがわかった。

Fig. 3-10に示されたMn<sup>2+</sup>濃度の定量化については、Mnの添加量をいくつか変えてZnS:Mn蛍光体粉末を作製し、ESR信号強度に対する検量線を作製して、薄膜中のMn<sup>2+</sup>濃度を求めた。検量線用の蛍光体粉末中のMn<sup>2+</sup>の濃度が添加濃度と概ね等しいと仮定すると、Fig. 3-10の基板温度が140℃以上の濃度は、蒸発源の濃度即ち1mol%と同程度であることがわかった。

また、Fig. 3-10に示されたMn<sup>2+</sup>濃度の基板温度依存性についてであるが、基板温度以外の薄膜作製の条件はほぼ一定であるから、薄膜中のMn（中性及びイオンを含めて）の濃度が基板温度を低くすると小さくなるということは考えにくい。そうすると、低い基板温度におけるMn<sup>2+</sup>以外のMnがどのような状態で存在しているかが問題となるが、Fig. 3-9に示されているように、Mn<sup>2+</sup>以外のスペクトルが認められないことから、ESRでは検出されないクラスター状のMnの存在等が考えられるが、詳しいことは

不明である。

### 3.5 おわりに

$Y_2O_3$  多結晶薄膜基板及び石英ガラス基板上に電子ビーム蒸着法により蒸着した  $ZnS:Mn$  薄膜の構造並びに二重絶縁構造における EL 発光特性の基板温度依存性を測定し、結晶構造並びに薄膜中の  $Mn^{2+}$  の濃度と EL 発光特性との関係について検討した。以下に得られた結果をまとめる。

- (1)  $ZnS:Mn$  薄膜は約  $200^\circ C$  の基板温度で [111] 繊維構造を示し、 $200^\circ C$  以下では、二つの [111] 繊維軸が或る角度をもって合成された構造を示し、室温基板では約  $70^\circ$  であった。
- (2) X線回折においては、(111) 回折強度は  $200^\circ C$  基板で最も強く、 $200^\circ C$  以下では、その回折強度は減少し、室温基板では殆ど認められなかった。この変化は、RHEED による測定の場合と非常によく対応していた。
- (3) ESR の測定により、 $ZnS:Mn$  薄膜中の  $Mn^{2+}$  の濃度は、 $140^\circ C$  以上の基板温度で、ほぼ一定であり、蒸発源のそれとほぼ同程度であると推定された。また  $140^\circ C$  以下では、基板温度の低下と共に急激に減少することがわかった。
- (4) EL 発光強度は  $200^\circ C$  基板温度で最大を示し、それよりも高くても、また、低くても EL 発光強度は減少した。

以上のことから、多結晶乃至非晶質基板上に作製された二重絶縁構造の  $ZnS:Mn$  薄膜 EL 素子の発光特性は膜厚方向、即ち電界方向の結晶状態に依存し、最も良い結晶状態、即ち膜面にほぼ垂直な [111] 繊維軸を持つとき最も良い発光特性を示すことがわかった。

## 参 考 文 献

- 1 ) T. Inoguchi, M. Tanaka, Y. Kakihara, Y. Nakata and M. Yoshida: 1974 SID Int. Symp. Digest (1974)p.84.
- 2 ) H. Sasakura, H. Kobayashi, S. Tanaka, J. Mita, T. Tanaka and H. Nakayama: J. Appl. Phys. 52(1981)6901.
- 3 ) H. Ohnishi, N. Sakuma, K. Ieyasu and Y. Hamakawa: J. Electrochem. Soc. 130 (1983)2115.
- 4 ) J. M. Hurd and C. N. King: J. Electron. Mater. 8 (1970)879.
- 5 ) A. F. Cattell and A. G. Cullis: Thin solid Films 92(1982) 211.
- 6 ) 田中省作, V. Shanker, 椎木正敏, 出口浩司, 小林洋志: 第203回蛍光体同学会講演予稿(1984)p.25.
- 7 ) 中西洋一郎, 木村浩二, 山崎真嗣, 島岡五朗: 第45回応用物理学会学術講演会予稿, 14p-G-7(1984.10).
- 8 ) 中西洋一郎, 山崎真嗣, 木村浩二, 島岡五朗: 第32回応用物理学関係連合講演会予稿, 1p-Y-3(1985.4).
- 9 ) 中西洋一郎, 木村浩二, 山崎真嗣, 島岡五朗: 第206回蛍光体同学会講演予稿, (1985.6)21.
- 10 ) 中西洋一郎, 木村浩二, 山崎真嗣, 島岡五朗: 電子通信学会技術研究報告 ED85(1985)75.
- 11 ) 中西洋一郎, 木村浩二, 山崎真嗣, 島岡五朗: 静岡大学電子工学研究所研究報告 20(1985)137.
- 12 ) H. Venghaus, D. Theis, H. Oppolzer and S. Schild: J. Appl. Phys. 53(1982)4146.
- 13 ) J. Kreissl and W. Gehlhof: Phys. Stat. Sol. (a)81(1984) 701.
- 14 ) W. E. Howard: Proc. SID 22(1981)47.

- 1 5 ) 笹倉 博, 小林洋志, 田中省作: 光物性ハンドブック, 塩谷  
繁雄, 豊沢 豊, 国府田隆夫, 柗元 宏 編集 (朝倉書店,  
昭和 5 9 年) p. 523.
- 1 6 ) P. Zalm: Philips Res. Repts. 11(1956)353.
- 1 7 ) C. Benecke, W. Busse, H.-E. Gumlich and U. W. Pohl: Phys.  
Stat. Sol. (b)128 (1985)701.
- 1 8 ) F. Williams: J. Luminescence 23(1981)1.

4. 1 はじめに

前章で述べたように、ZnS:Mn 薄膜の場合には高輝度の発光を示すので、更に高輝度化を目指した EL 素子の作製条件の最適化が検討されているのが現状である。一方 display を full color 化しようとする場合には赤、緑及び青の三原色の EL 素子が必要となる。これらの三原色については現在主として LnF<sub>3</sub> を付活剤とした研究が行われている<sup>1)</sup>。その中で ZnS:TbF<sub>3</sub> 緑色 EL 素子の輝度が ZnS:Mn のそれに近付いている<sup>2, 3, 4)</sup>ほかは赤色、青色共に輝度が低く、特に青色の輝度が極めて低いのが実状である。従って青色 EL 素子の開発が特に強く望まれている。青色発光用の材料としては ZnS:TmF<sub>3</sub> のほかに SrS:Ce<sup>5)</sup>があり、既に素子化されているが、いずれも輝度が低いことのほかに波長の純度が良くないという欠点がある。

本研究は Ag で付活した青色発光 ZnS 発光素子の作製を目的としたものである。ZnS を Ag で付活した蛍光体は電子線励起 (CL) や紫外線励起 (PL) によって高輝度の青色発光を示すことがよく知られており CRT 等に広く用いられている。そこで、青色発光 EL 素子への応用が期待されるわけであるが、粉末、薄膜いずれにおいても青色の EL は得られていない。特に、薄膜では、CL、PL でも発光が弱い。Ag 付活の青色発光はドナ・アクセプタ対 (D-A ペア) 発光中心<sup>6)</sup>による発光であり、ドナ準位は一般に Cl 等のハロゲン元素又は Al (これらを共付活剤と言う) が用いられる。薄膜で発光が弱いということは、D-A ペアの発光中心が薄膜では形成されにくいことを示している。この原因としては、真空蒸着法で薄膜を作製する場合、蒸着時に共付活剤が膜中に取り込まれにくいことが考えられている。従って、薄膜発光素子の作製に



際してはD-Aペア発光中心の形成（以下、発光中心の形成のことを「活性化」と言う）に対する方法が検討されなければならない。

#### 4. 2 ZnS薄膜の活性化

真空蒸着により得られるZnS薄膜の活性化については、いくつかの方法が考えられる<sup>7)</sup>、即ち、

- (a) 蛍光体粉末を蒸発源として蒸着し、熱処理する。
- (b) 母体材料と付活剤とを別々の蒸発源から同時蒸着し、熱処理する。
- (c) 母体材料の薄膜上に付活剤を蒸着し、熱処理する。
- (d) 母体材料の薄膜を蛍光体粉末又は母体、付活剤及び共付活剤の混合粉末中に埋め込み熱処理する。

Mn又はLnF<sub>3</sub>で活性化する場合には、電子ビーム蒸着又はスパッタリングにより、通常(a)の方法で行われる。これに対してD-Aペア発光中心の活性化においては、共付活剤としてハロゲン元素を用いた場合、(a)、(b)又は(c)のいずれの方法によっても活性化が殆ど行われぬ。これは、蒸着の際、ハロゲン元素が基板から再蒸発するためであると考えられる。一方、共付活剤にAlを用いた場合、再蒸発は起こらないが、蒸着後の熱処理によってもAlは母体中を動きにくいこと<sup>7)</sup>や高真空中ではAlが酸化され易いことなどがあって、Alを用いることも問題が多い。

以上のことから、ZnS薄膜のD-Aペア発光中心の活性化の問題はいかにして共付活剤を薄膜内に導入するかという問題に帰着すると考えてよい。

(d)の方法は「埋め込み法」(Embedding techniques)と呼ばれている方法<sup>7)</sup>、本研究で用いた方法である。これは、活性化に用いる不純物を高濃度に含むZnS粉末中にZnS薄膜を置き、その不純物を薄膜中に拡散させるために熱処理する方法である（以下、薄膜を埋め込むZnS粉末を「埋め込み粉末」と言う）。本研究に

において、ZnSのみの薄膜はAg及びClを含む埋め込み粉末中に埋め込み<sup>8,9)</sup>、(b)の方法で蒸着されたAgを含むZnS薄膜はClのみを含む埋め込み粉末中に埋め込み<sup>10,11,12)</sup>、それぞれ熱処理することにより、紫外線励起による発光であるが、青色発光を示すZnS:Ag, Cl薄膜を作製することができた。以下に活性化過程と薄膜の構造や形状の変化過程との関係を中心として研究結果を述べる<sup>13)</sup>。

### 4. 3 実験方法

#### 4. 3. 1 ZnS蒸着膜の作製

本研究では、ZnSのみの蒸着膜と同時蒸着によるAgを含むZnS蒸着膜の二種類を作製した。蒸発源のZnSは化成オプトニクス(株)製、5Nの粉末を用い、Agは5Nの粒状のものを希塩酸でエッチして用いた。

Fig. 4-1に用いた蒸着装置のベルジャー内の構成を示す。ZnS及びAgの蒸発はそれぞれ石英ガラスのクヌードセン・セルをタングステン・コイルで加熱することにより行った。セルの温度は熱電対によって測定した。ZnSは蒸着直前に約600℃に加熱し、脱ガスを行った。

基板には、光学研磨された石英ガラスを弱アルカリ性ガラス基板洗浄液にて超音波洗浄し、次いで、蒸留水及びメタノールで洗浄して用いた。

蒸着時の基板温度は200℃とした。ZnSの蒸着速度は水晶膜厚計を用いて制御し、水晶振動子上で約300Å/minとなるようにし、約1時間の蒸着で基板上で約1μmの膜厚を得た。蒸着中の真空度は $1 \sim 3 \times 10^{-6}$ Torrであった。Agを同時蒸着する場合、Agの蒸発源の温度を変化させることによりZnSに対するAgの割合を変化させた。その結果、発光特性上750~800℃が望ましい温度範囲であったので、本実験では、Agの蒸発源温度

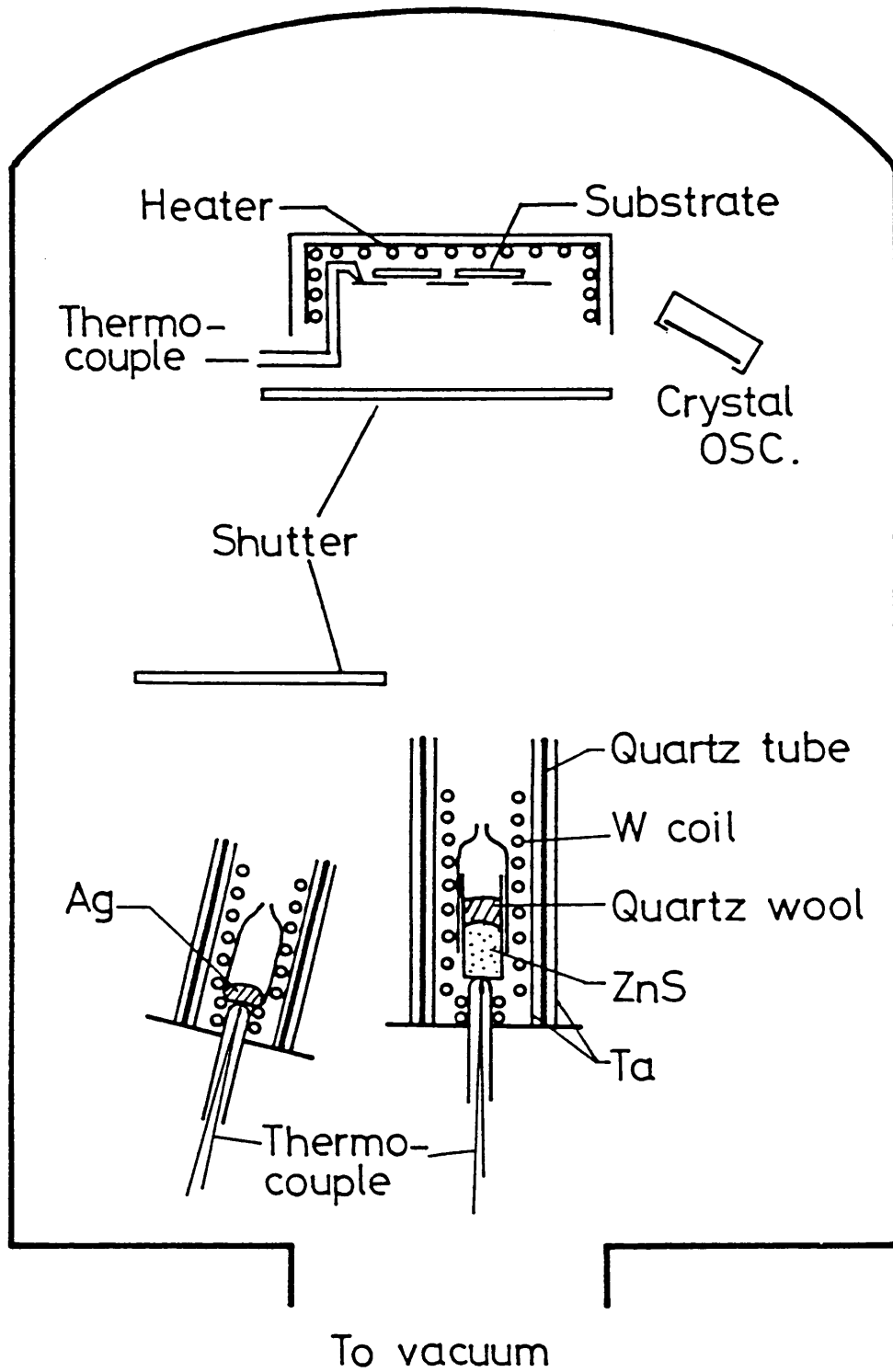


Fig.4-1 Schematic illustration of the vacuum evaporation system.

( $T_{As}$ ) として  $750^{\circ}\text{C}$  と  $800^{\circ}\text{C}$  の場合の結果を示す。

#### 4. 3. 2 蒸着膜の活性化

本研究における埋め込み法による青色の活性化は下記の二種類の方法により行った：

I. ZnS のみの薄膜を Ag 及び Cl を含む埋め込み粉末中に埋め込んで熱処理する。

(活性化 I ; activation I)

II. ZnS と Ag とを別々の蒸発源から同時蒸着して得られた薄膜を Cl のみを含む埋め込み粉末中に埋め込んで熱処理する。

(活性化 II ; activation II)

埋め込み粉末は活性化 I 及び II に応じてそれぞれ次のように作製した：

① 活性化 I : 水に懸濁させた未焼成の ZnS 粉末に  $\text{AgNO}_3$  の水溶液を加え、次いで  $\text{NaCl}$  の水溶液を加えて乾燥しただけのものであり、焼成は行っていない。Ag 及び Cl の添加量はそれぞれ  $1 \times 10^{-3}$  及び  $1 \times 10^{-2} \text{g} \cdot \text{atm/mol}$  とした。

② 活性化 II : 水に懸濁させた未焼成の ZnS 粉末に  $\text{NaCl}$  の水溶液を加えて乾燥しただけのものであり、焼成は行っていない。

Cl の添加量は  $1 \times 10^{-2} \text{g} \cdot \text{atm/mol}$  とした。

石英ガラスの容器中で、このようにして作製した埋め込み粉末中に、活性化したい薄膜を埋め込み、電気炉内にセットした。石英ガラス容器中の断面図を Fig. 4-2 に示す。

次に、Fig. 4-3 に示された温度プログラムに従って熱処理を行った。即ち、まず、室温で一昼夜排気後、 $100^{\circ}\text{C}$  及び  $200^{\circ}\text{C}$  でそれぞれ 1 時間加熱排気する。次いで、石英管内を Ar 雰囲気にし、所定の処理温度 (図中の  $T_H$ ) まで昇温し、1 時間熱処理を行う。熱処理後は  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の速度で徐冷した。この間の Ar の流量は  $50 \text{cc}/\text{min}$  とした。熱処理終了後、埋め込み粉末から取り出した薄膜試料を、膜面に付着した粉末を除去するためにアセトン中 3

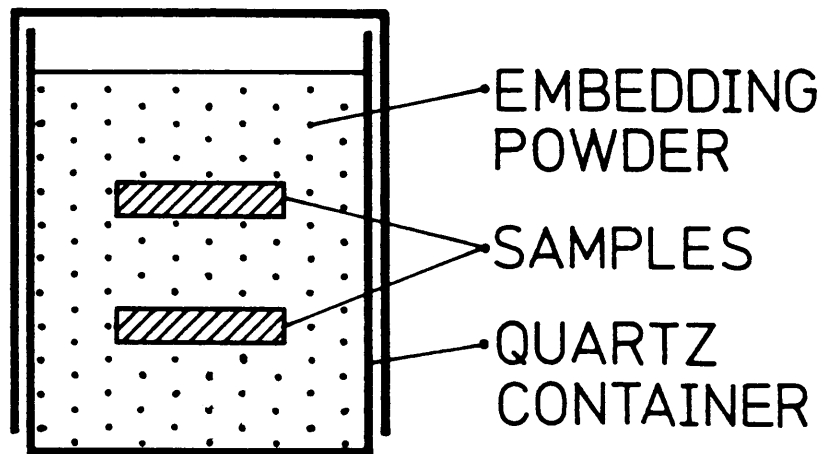


Fig.4-2 Sectional view of the embedding system.

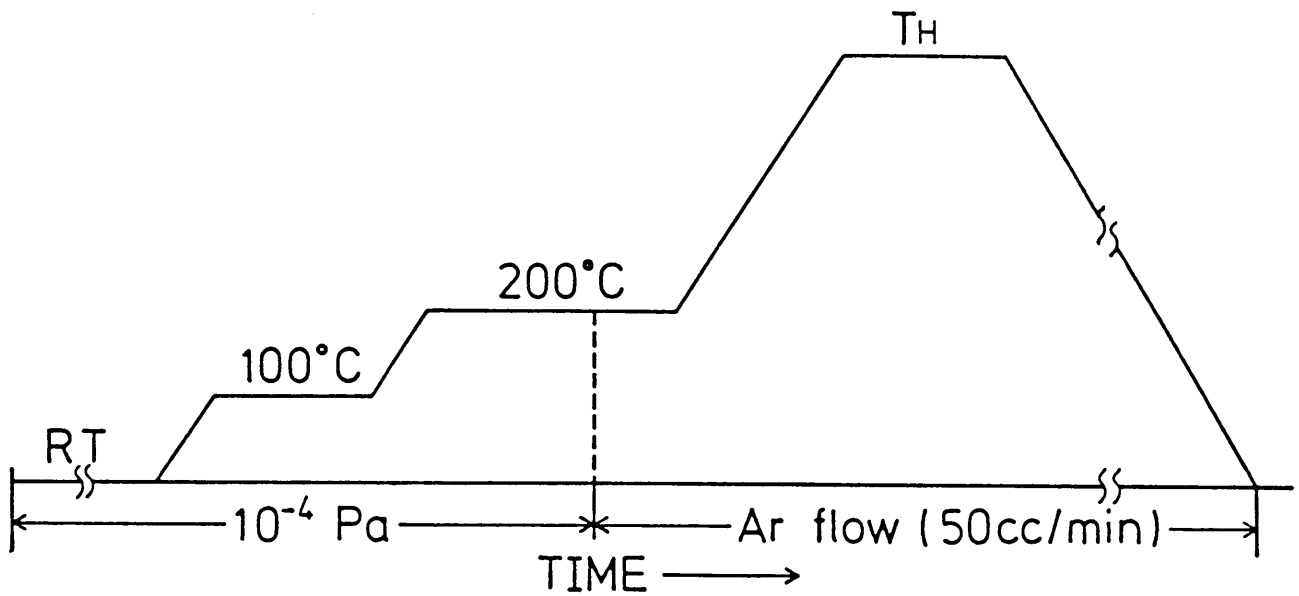


Fig.4-3 Temperature program in the embedding treatment.

0 秒間超音波洗浄し、測定用試料とした。なお、青色発光が活性化されるための処理温度が活性化 I と II とで異なったため、処理温度は活性化 I では 700、750、800 及び 850℃、活性化 II では 600、650、700 及び 750℃とした。

#### 4. 3. 3 測定及び評価

膜厚は S L O A N 社製表面あらさ計 D E K T A K を用いて測定した。薄膜試料の結晶性の評価は R H E E D 及び粉末 X 線回折により行った。試料表面の形状は走査型電子顕微鏡により観察した。

薄膜試料の発光特性は、本実験では、すべて P L によるものである。励起は 500 W X e ランプの光を分光した 330 nm を用いて行い、測定は室温で行った。また、分光透過率は日立製作所製 340 形自記分光光度計により測定した。

### 4. 4 実験結果

#### 4. 4. 1 発光特性

F i g . 4 - 4 に活性化 I の方法で活性化した試料の規格化された P L スペクトルを示す。励起波長は、励起スペクトルのピーク位置がすべての試料について約 330 nm であったので、本実験ではすべて 330 nm とした。約 700℃あたりから埋め込み処理による活性化が認められた。700℃での埋め込み処理では、図に示されているように、青色以外に赤色の発光も現れているが、750℃以上では約 445 nm にピークを持つ青色のみの発光となっていることがわかる。なお、この赤色の発光は自己共付活発光と呼ばれる発光と思われる<sup>14)</sup>。

F i g . 4 - 5 に活性化 II により活性化された試料の P L スペクトルを示す。この図は、同時蒸着の際の  $T_{A_s}$  が 750℃の場合の結果である。この場合、処理温度が 600℃あたりから発光が現れ始めた。図から、処理温度が 600℃では活性化 I の 700℃処理の

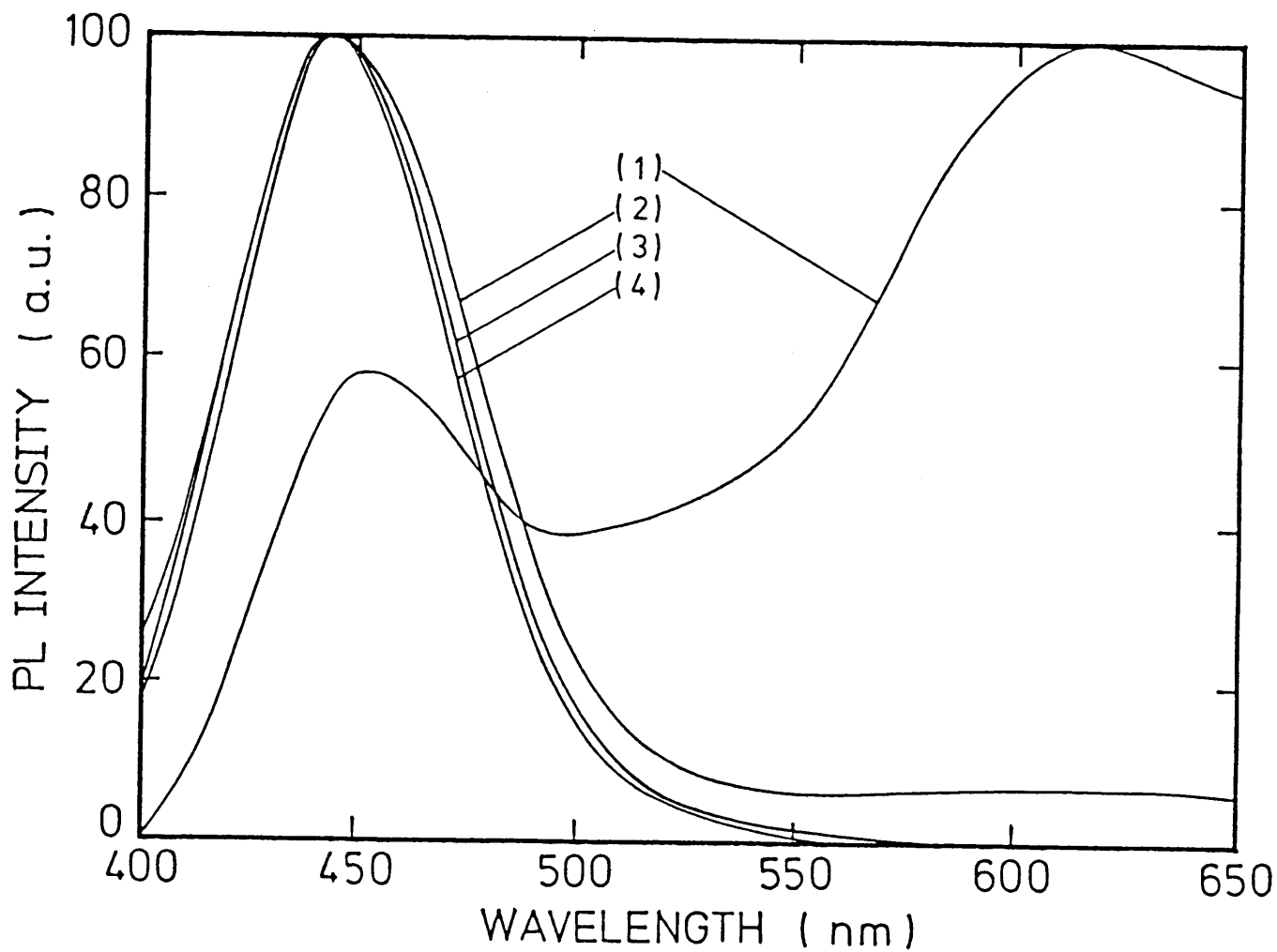


Fig.4-4 PL spectra of ZnS films activated by the activation I. Embedding temperature:(1) 700°C, (2) 750°C, (3) 800°C and (4) 850°C.



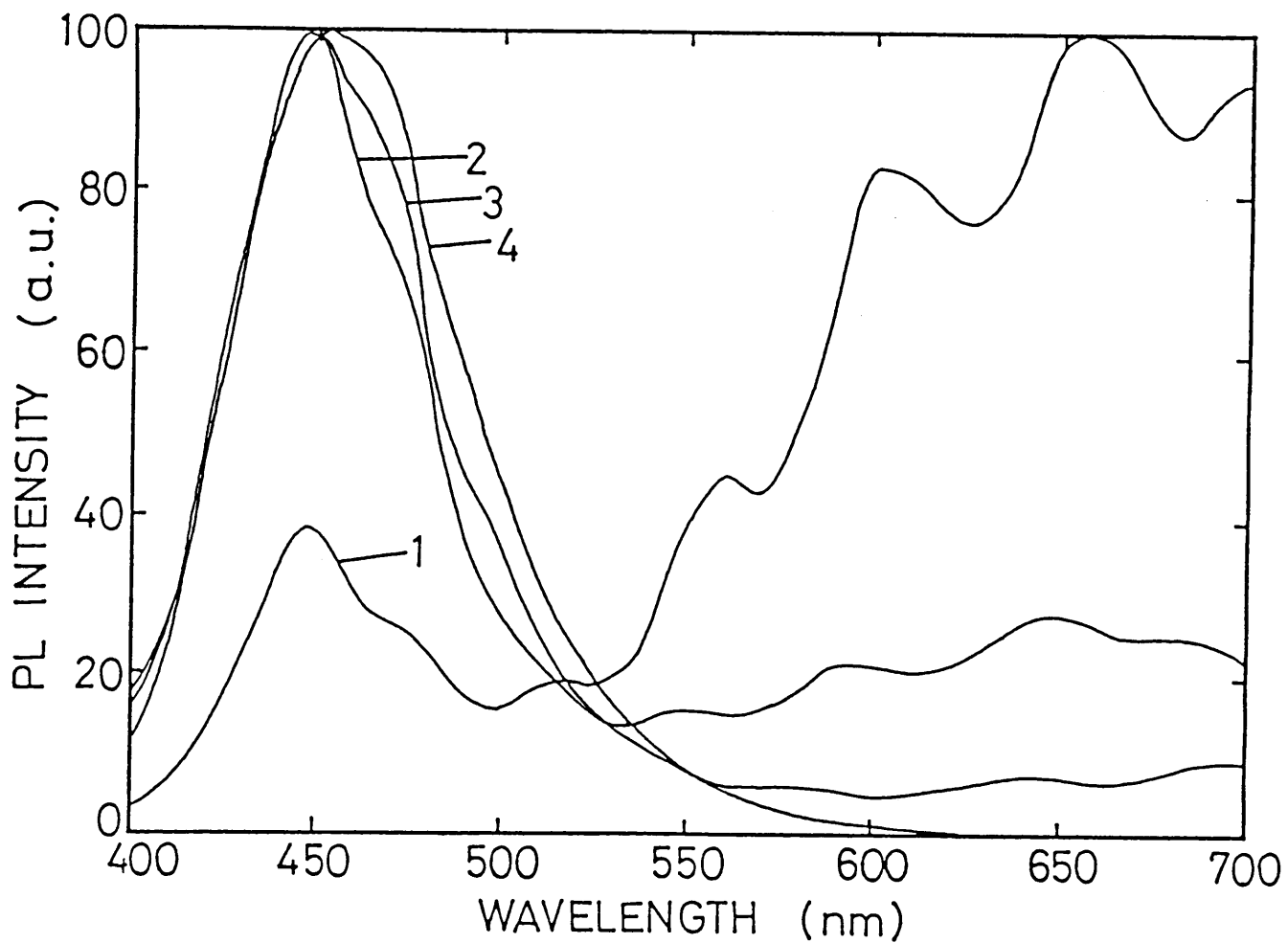


Fig.4-5 PL spectra of ZnS films activated by the activation II ( $T_{Ag}=750^{\circ}\text{C}$ ). Embedding temperature : (1)  $600^{\circ}\text{C}$ , (2)  $650^{\circ}\text{C}$ , (3)  $700^{\circ}\text{C}$  and (4)  $750^{\circ}\text{C}$ .

場合と同様に、青色以外に長波長側にも発光が現れるが、650℃以上では約450nmにピークをもつ青色のみの発光が得られていることがわかる。T<sub>A<sub>s</sub></sub> = 800℃の場合もほぼ同様の結果が得られた。Fig. 4-5のスペクトルに脈動が含まれているのは、干渉によるものであり、T<sub>A<sub>s</sub></sub>が低く且つ処理温度が低い場合には、埋め込み処理後も膜面が或る程度光学的に平坦であることを示している。

以上の結果から、埋め込み法によりZnS薄膜の青色の活性化を行うことが可能であることが示された。またいずれも、青色発光強度は処理温度の上昇に伴って増加した。Fig. 4-6に活性化された青色の発光強度と熱処理温度との関係を示す。横軸は処理温度の逆数で、縦軸は相対発光強度の対数である。この図から、同じ処理温度では活性化Ⅱの発光強度はⅠより約2桁大きく、同じ発光強度を得るのに活性化Ⅰに比べて活性化Ⅱの処理温度を100℃程度低くすることができることがわかる。また活性化Ⅱにおいて、本実験の範囲内では、T<sub>A<sub>s</sub></sub>が高い方が発光強度が大であることもわかる。

更にFig. 4-6から、青色の発光強度が埋め込み温度T(K)に対してほぼ $\exp(-\Delta E/kT)$ に従って変化しており、直線の傾きは活性化Ⅰの方が大きく、また活性化ⅡではT<sub>A<sub>s</sub></sub>が異なっても、直線の傾きはほぼ等しいことがわかる。図に示された直線の傾きから求めた活性化エネルギー $\Delta E$ に相当する値は活性化Ⅰで約3.4 eV、活性化Ⅱで約2.9 eVである。

#### 4.4.2 結晶性とモフォロジー

薄膜をEL素子化する場合には、ZnS薄膜上に更に絶縁層や電極が蒸着されるので、ZnS薄膜表面の結晶性や表面の形状はELの発光特性を左右する大きな因子となることが予想される。そこで埋め込み前及び埋め込み処理による試料表面の結晶性及び破断面の形態変化をRHEED及びSEMにより観察した。結果の一例を活性化ⅡのT<sub>A<sub>s</sub></sub> = 750℃の場合につきFig. 4-7に示す。埋め込み処理前の膜(図の(a))は、RHEEDパターンの解析から

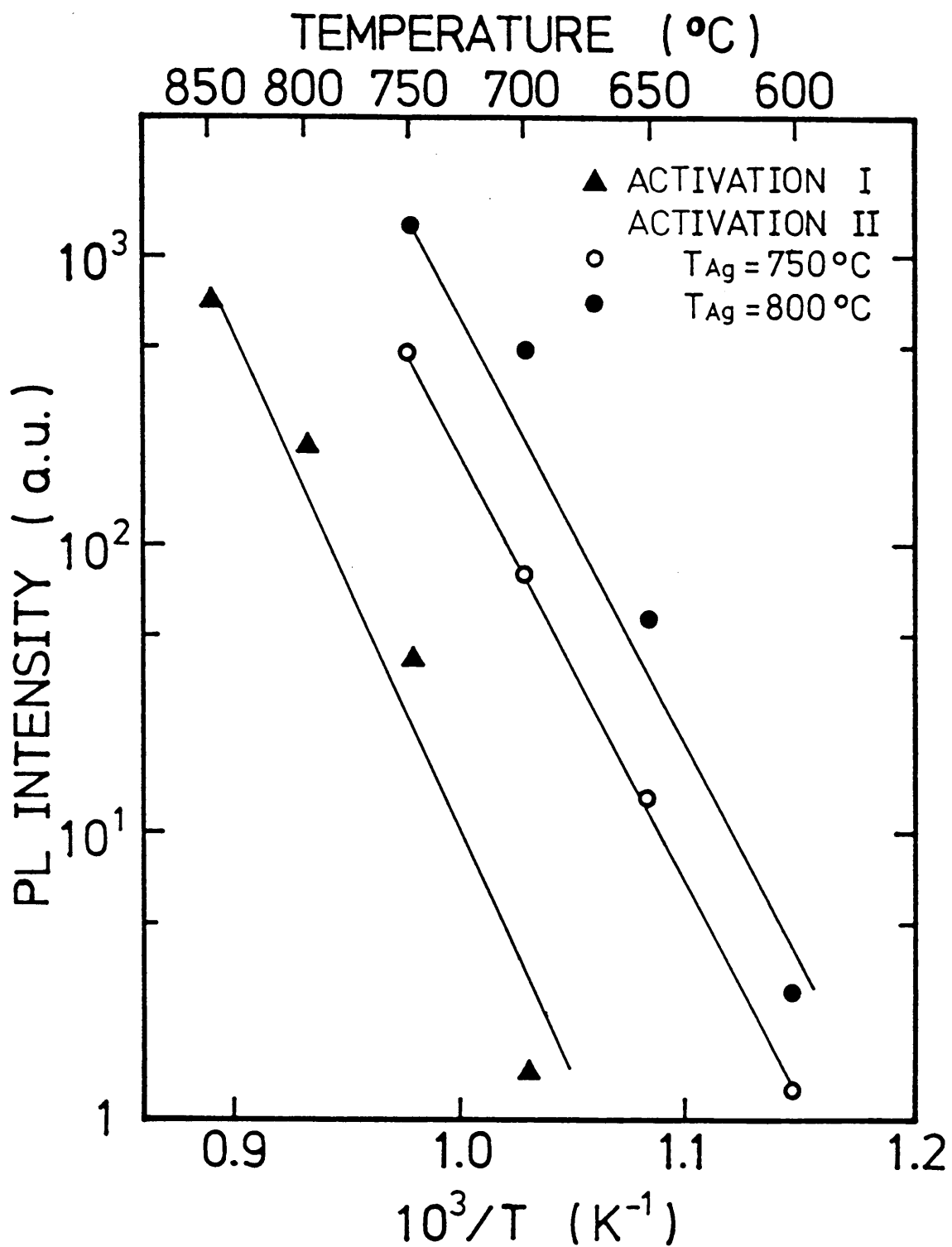


Fig.4-6 Dependence of PL intensities of ZnS films activated by the embedding treatment on embedding temperature.

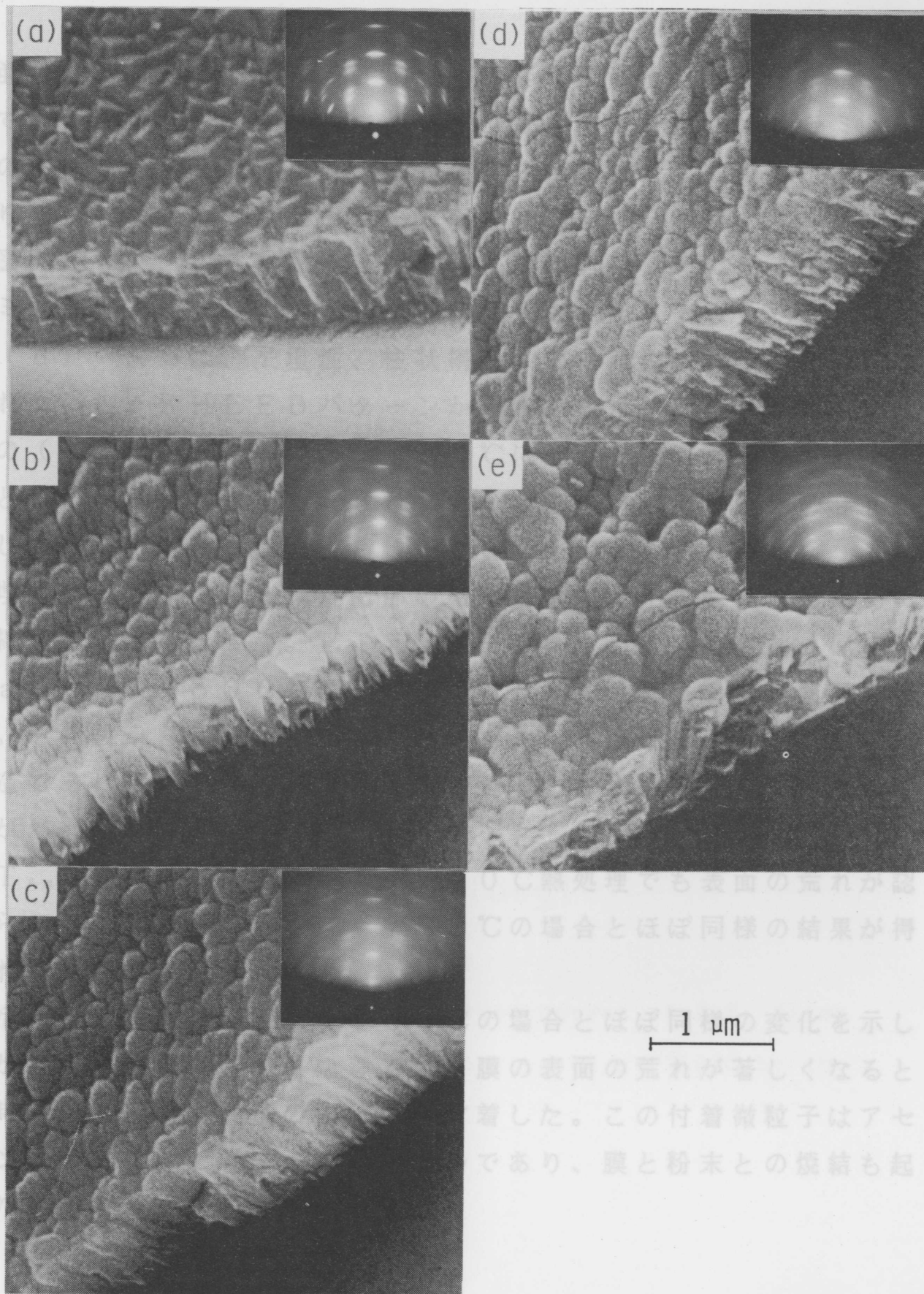


Fig.4-7 Scanning electron micrographs and RHEED patterns of ZnS films activated by the activation II ( $T_{Ag}=750^{\circ}\text{C}$ ). Embedding temperature : (a) as-deposited, (b)  $600^{\circ}\text{C}$ , (c)  $650^{\circ}\text{C}$ , (d)  $700^{\circ}\text{C}$  and (e)  $750^{\circ}\text{C}$ .

閃亜鉛鉱型構造の ZnS で、[111] 軸が基板に垂直な繊維構造となっていることがわかった。また SEM 像から、表面にはピラミッド形のファセットが認められ、破断面は柱状構造をしていることがわかり、RHEED の結果とよく対応している。

図の (b), (c), (d) から、埋め込み処理により表面のピラミッドのエッジは丸みを帯びた状態となるが、700℃ 処理 (図の (d)) までは、平坦性、柱状構造共にそれ程大きな変化は認められないし、RHEED パターンからもそのことがうかがわれる。図の (e) から、処理温度が 750℃ になると、表面が荒れてくることがわかる。もっとも、RHEED パターンは方位配列の存在を示しており、結晶構造上は特に著しい変化は認められない。

埋め込み処理による試料内部の結晶構造の変化を観察するために X 線回折測定を行った。Fig. 4-8 に埋め込み処理前 (図の (a)) 及び 750℃ 処理後 (図の (b)) の試料の測定結果を示す。この図から、試料内部においても [111] 軸が表面に垂直な繊維構造であり、その構造は 750℃ 熱処理まで認め得る変化はないことがわかった。

$T_{As} = 800^\circ\text{C}$  の試料では、700℃ 熱処理でも表面の荒れが認められたこと以外は、 $T_{As} = 750^\circ\text{C}$  の場合とほぼ同様の結果が得られた。

活性化 I の場合も  $T_{As} = 750^\circ\text{C}$  の場合とほぼ同様の変化を示したが、800℃ 以上の熱処理では、膜の表面の荒れが著しくなると同時に膜の表面に少量の微粒子が付着した。この付着微粒子はアセトン洗浄によって除去されないものであり、膜と粉末との焼結も起こり始めているものと思われる。

#### 4. 4. 3 分光透過率

活性化 II、 $T_{As} = 750^\circ\text{C}$  の場合の分光透過率の測定結果を Fig. 4-9 に示す。処理前の試料 (図中、番号 1 の曲線) は薄い褐色を帯びており、 $T_{As} = 800^\circ\text{C}$  の場合の方が濃かった。この着色

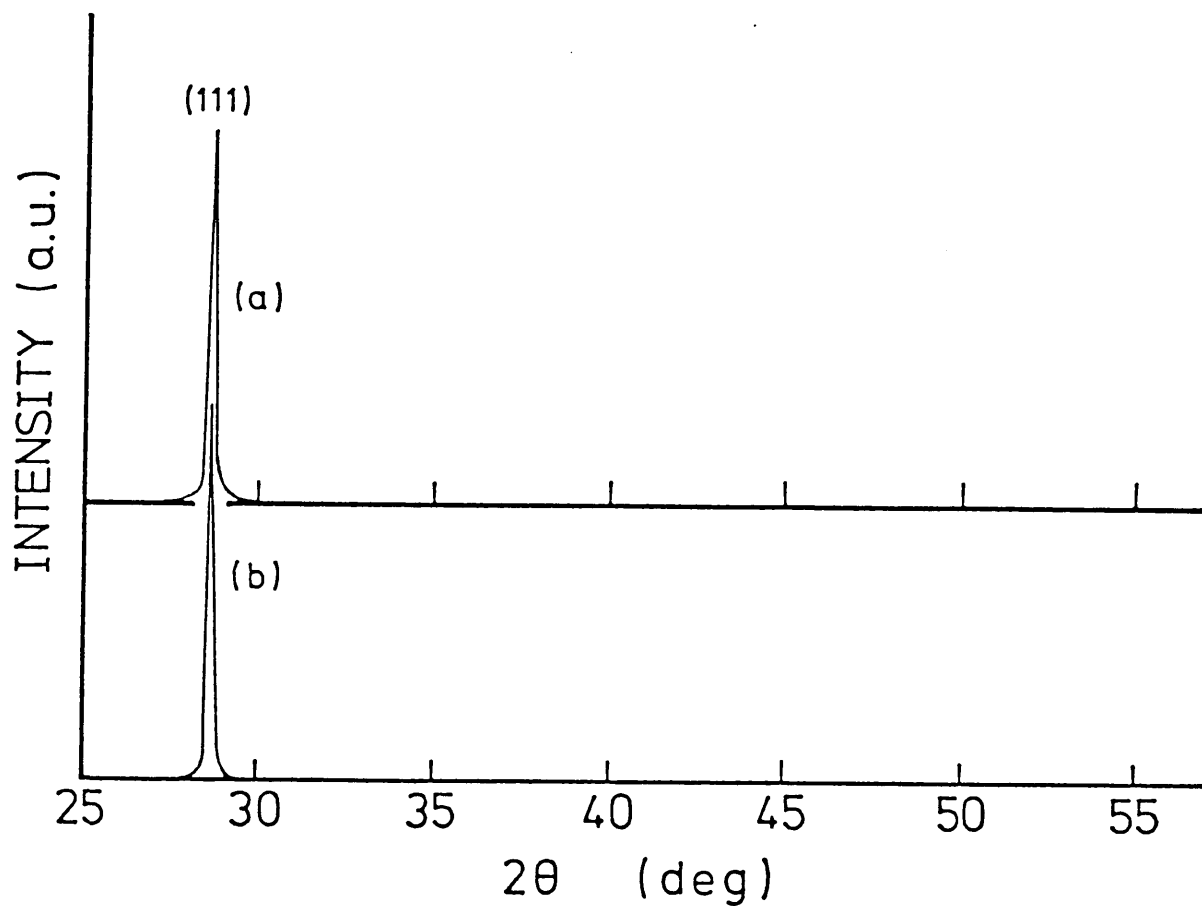


Fig.4-8 X-ray diffraction curves of ZnS films  
(a) as-deposited and (b) activated at 750°C by the  
activation II ( $T_{Ag}=750^{\circ}\text{C}$ ).

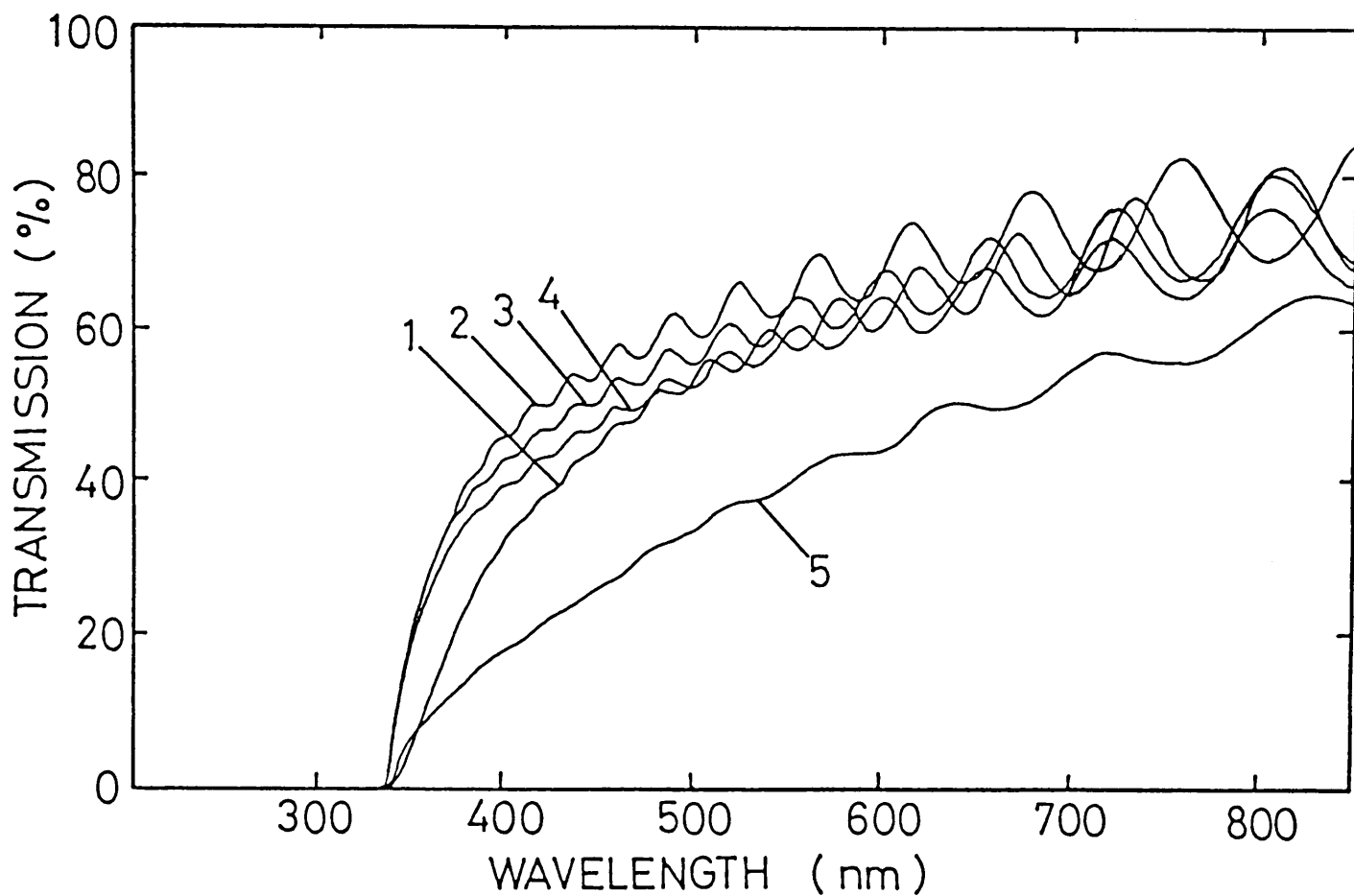


Fig.4-9 Transmission spectra of ZnS films activated by the activation II ( $T_{Ag}=750$  °C). Embedding temperature : (1) as-deposite, (2) 600°C, (3) 650°C, (4)700°C and (5) 750°C.

は同時蒸着した Ag が結晶粒界等に析出したためであると思われる。また透過率曲線の振動は透過光の膜中での干渉によるものであり、膜面が光学的に平坦であることを示している。

600℃埋め込み処理により、薄い褐色の着色は退色した。このことは、Fig. 4-9の未処理の試料の透過率曲線から600℃処理のそれへの変化に示されている。従って、埋め込み処理により、Agが母体中の適当な格子点を占めるものと思われる。また700℃処理までは、透過率曲線の振動の振幅は僅かに小さくなるだけであり、膜面の平坦性が保たれていることがうかがわれる。このことは、Fig. 4-7の(b)~(e)のSEM像に示された結果とよく対応している。これに対して、750℃処理では、透過率、振動の振幅共に減少しており、Fig. 4-7の(e)と共に、膜面の荒れが進行したことを示している。

$T_{Ag} = 800^\circ\text{C}$ の場合では、700℃熱処理でも透過率、振幅共に減少し、Agの濃度の増加は膜面の状態が変化する温度を低くすることがわかった。

一方、活性化Iで活性化された試料の分光透過率は、上述の $T_{Ag} = 750^\circ\text{C}$ の場合とほぼ同様の結果を示したが、800℃及び850℃の埋め込み処理では、膜面の荒れが更に進行し、透過率が20%程度まで低下した。

#### 4.5 考 察

ZnS:Mn系の場合には、4.2で述べた活性化の方法のうち、(a)、(b)、(c)いずれの方法によっても満足できる発光が得られる。例えば、(c)の方法、即ち、ZnS薄膜上にMnを蒸着後、熱処理することによっても十分な明るさのEL素子が得られており、オージェ電子分光法による膜中のMn濃度の分析から、350℃乃至500℃の熱処理の範囲内で、Mnの拡散の活性化エネルギーとして約1.2 eVが得られている<sup>15)</sup>。



このように、Mn付活の場合、活性化が容易であるのは、共付活剤を必要としないことやZn<sup>2+</sup>及びMn<sup>2+</sup>のイオン半径がそれぞれ0.71及び0.80 Åと比較的近い値であること等によると思われる。

これに対して、Ag又はCuを付活剤とするD-Aペア発光中心の活性化は4.2で述べた四つの活性化の方法のうち(d)の方法即ち、埋め込み法によってのみ可能であった。つまり、(a)～(c)の方法で活性化することの困難さは実は共付活剤であるハロゲン又はAlを母体内に導入することの困難さに起因していると考えられるのであるが、Clを含んだ埋め込み粉末を用いて、埋め込み処理を施すことにより、共付活剤の導入という問題が或る程度克服されたと考えられる。

石英ガラス基板上に真空蒸着法により作製されたZnS薄膜は強く配向した多結晶体である。従って、薄膜中に多数の結晶粒界が含まれているものと思われる。一方では、単結晶にAgを拡散させる場合、700℃程度の熱処理では結晶全体に亘っての均一な拡散は起こりにくく、格子欠陥、例えば、転位線等に沿った拡散が支配的となることが報告されている<sup>16)</sup>。これらのことから、本実験において、AgやClは埋め込み処理によってZnS薄膜の結晶粒界に沿って拡散し、母体の格子点を置換し、発光中心を形成するものと思われる。本実験の活性化IIにおいては、AgはZnSとの同時蒸着により添加された。埋め込み処理前では、同時蒸着された薄膜は薄く褐色に着色したことから、Agが結晶粒界等に単体又は硫化銀のような形で析出しているものと思われる。従って、埋め込み粉末から薄膜中へ導入される必要があるのはClのみである。埋め込み処理の過程で薄膜中へ導入されたClと既に存在しているAgとによりD-Aペアの青色発光中心が形成されるものと考えられる。活性化Iでは、埋め込み粉末からZnS薄膜にAgとClの両方を導入する必要があった。従って、Fig. 4-6に示された結果から求められた活性化エネルギーの値、約3.4 eV(活性化I)と約

2. 9 e V (活性化Ⅱ)との違いは、少なくとも一部は埋め込み粉末からの A g の導入の有無に起因しているものと考えられる。イオン半径が S<sup>2-</sup>の 1. 8 5 Å と Cl<sup>-</sup>の 1. 8 1 Å が殆ど等しいのに対して、Z n<sup>2+</sup>の 0. 7 1 Å に比べて A g<sup>+</sup>が 1. 2 6 Å と 2 倍に近い値をとることも A g の導入に際して活性化エネルギーの値を大きくしている原因の一つと考えられる。

青色発光強度が処理温度の増加に対して概ね  $\exp(-\Delta E/kT)$  に従って増加するのに対して、F i g. 4-7 及び F i g. 4-9 に示された結果からわかるように、膜面の平坦性は処理温度の上昇と共に悪くなる。これは、処理温度が高くなると結晶粒の成長が起こるためであると思われる。但し、活性化Ⅱ、T<sub>A<sub>s</sub></sub> = 7 5 0 °C では約 7 0 0 °C 処理まで、T<sub>A<sub>s</sub></sub> = 8 0 0 °C では約 6 5 0 °C 処理までは膜面の状態にそれ程大きな変化はなく、また、活性化Ⅰに比べてⅡの方が処理温度を低くすることができることから、本実験の範囲内では、活性化Ⅱで 6 5 0 ° ~ 7 0 0 °C での熱処理が埋め込み処理の最適条件であると考えられる。

#### 4. 6 お わ り に

付活剤として A g を共付活剤として Cl を用いて、埋め込み法により Z n S 薄膜の青色発光の活性化を行った。この際、活性化Ⅱの方法により活性化を行った方が活性化Ⅰに比べて処理温度を約 1 0 0 °C 低くすることができ、活性化エネルギーも活性化Ⅰの約 3. 4 e V から活性化Ⅱの約 2. 9 e V まで小さくすることができた。

以上本研究における方法により、活性化Ⅱの方法で 6 5 0 ° ~ 7 0 0 °C の埋め込み処理を行うことにより、膜質の劣化が少なく、しかも紫外線励起による発光では約 4 5 0 n m にピークをもつ波長純度の極めて優れた青色発光を示す Z n S : A g , Cl 薄膜を作製することができた。

## 参 考 文 献

- 1) 浜川圭弘, 岡元謙次, 須山尚志, 市川 徹, 大石芳郎: 電子通信学会技術研究報告 CPM82 (1982)15.
- 2) H. Ohnishi, H. Yoshino, N. Sakuma, K. Ieyasu and Y. Hamakawa: Proc. 3rd Int. Display Res. Conf. (1983), (Japan Display '83) p.88.
- 3) S. Miura, K. Okamoto, S. Sato, S. Ando, H. Ohnishi and Y. Hamakawa: *ibid.* p.84.
- 4) 谷口浩司, 三上明義, 小倉 隆, 田中康一, 吉田 勝, 中島重夫: 電子通信学会技術研究報告 ED85(1985)61.
- 5) 田中省作, V. Shanker, 椎木正敏, 出口浩司, 小林洋志: 第203回蛍光体同学会講演予稿, (1984)25.
- 6) A. Suzuki and S. Shionoya: J. Phys. Soc. Japan 31(1971) 1455, 1462.
- 7) A. Vecht: Physics of Thin Films, G. Hass and R.E. Thun ed. (Academic Press, New York 1966) Vol. 3, p.165.
- 8) 中西洋一郎, 村上弘三, 坂本文彦, 島岡五朗: 第30回応用物理学関係連合講演会予稿, 4p-R-4(1983.4).
- 9) 中西洋一郎, 坂本文彦, 村上弘三, 島岡五朗: 静岡大学電子工学研究所研究報告 18(1983)17.
- 10) 村上弘三, 中西洋一郎, 島岡五朗: 第30回応用物理学関係連合講演会予稿, 4p-R-3(1983.4).
- 11) 村上弘三, 中西洋一郎, 島岡五朗: 第44回応用物理学会学術講演会予稿, 28a-J-5(1983.9).
- 12) 中西洋一郎, 村上弘三, 島岡五朗: 静岡大学電子工学研究所研究報告 18(1983)93.
- 13) 中西洋一郎, 島岡五朗: 電子通信学会技術研究報告 ED84 (1984)27.

- 1 4 ) M.H.Aven and R.M.Potter:J. Electrochem. Soc.105 (1958)  
134.
- 1 5 ) J.M.Hurd and C.N.King:J. Electronic Materials 8(1979)  
879.
- 1 6 ) T.Lukaszewicz:Phys. Stat. Sol.(a) 73(1982)611.

## 第 5 章

### S i (111) 基板上的 Z n S 薄膜のエピタキシャル成長

#### 5. 1 はじめに

現在、Z n S : M n 薄膜を発光層とする E L パネルを実用レベルの輝度で発光させるために、1 k H z 前後の周波数で 2 0 0 V 前後の印加電圧を必要とする。このために、専用の駆動用高耐圧 I C が開発されている。しかし、駆動電圧を低くすることが望まれており、また駆動回路から見れば直流駆動で発光が可能であることが望まれている。

E L 素子の駆動電圧は、膜厚を薄くすることで低減化されると期待される。しかし、E L 素子の薄膜を非晶質基板乃至多結晶基板上に作製した場合、成長初期の部分（約 2 0 0 0 Å 以下）は結晶性が悪い。従って膜厚を薄くした場合、この結晶性の悪い部分による影響が大きくなり、発光効率及び輝度が低下する<sup>1, 2)</sup>。薄い膜厚でも結晶性の低下を生じさせない方法は単結晶薄膜を作製することである。即ち単結晶基板上にエピタキシャル薄膜を成長させることができれば、優れた結晶性を保たせながら膜厚を薄くすることができる。

また単結晶基板に低抵抗の IV 族や III - V 族化合物を用いてヘテロ接合や M I S 構造を形成させ、直流電圧で発光する E L 素子の試作が主として Z n S e : M n 薄膜を用いて行われている<sup>3, 4)</sup>。

また第 3 章で述べたように、結晶性の良否は高電界下での平均自由行程、grain boundary の数、非放射再結合中心の濃度等を左右するので電界発光形 E L 素子の性能に影響を与える最も重要な要素である。従ってできるだけ結晶性の優れた薄膜を作製することは薄膜 E L 素子の作製において不可欠の課題である。その意味において単結晶薄膜の作製は薄膜 E L 素子の開発において最も重要な研究課題である。

II-VI族化合物のエピタキシャル薄膜を作製するにあたっては、そのために必要な基板温度の範囲（エピタキシャル基板温度範囲）が存在するが<sup>5)</sup>、このエピタキシャル基板温度範囲は、薄膜のいろいろな成長条件によって決まる値であって、蒸着物質と基板材料のみによっては決定されない。代表的な決定要因としては、蒸着の方法、蒸着物質や基板材料の質、基板表面の状態、蒸着速度、蒸着時の真空度などがあげられる。一般に、成長条件が清浄であるほどエピタキシャル基板温度の下限が低い方へ広がる。例えば、Woodcock及びHolt<sup>6)</sup>によれば、NaCl(100)基板上のZnS薄膜の作製において、真空度が高いほど、基板表面が清浄であるほど、閃亜鉛鉱型構造のZnSのエピタキシャル温度が低くなること、また電子ビームを用いた蒸着が、Taヒーターを用いた場合よりそのエピタキシャル温度範囲が広く、これは、Taによる基板や薄膜の汚染を防ぎうるということが述べられている。一般に、ZnSの真空蒸着によるエピタキシャル薄膜の作製に関する報告は少なく、用いられた基板はNaCl、Si、Geなどで、なかでもNaClを基板とした場合の報告が多い。NaClのようなイオン結晶では、真空中へき開が容易であるため、清浄な基板表面が得られ易いこと、蒸着膜を基板から分離できるので、透過電子顕微鏡による観察が可能で、また透過電子回折像とも対応でき、蒸着膜の構造について詳しく評価することができる。一方、SiやGeのような共有結合性の結晶を基板に用いた場合の報告はそれ程多くはない。これは、Siの場合、清浄表面を作製し、これを必要な時間維持するために超高真空が要求されること及びSi基板上のZnSヘテロエピタキシャル薄膜のデバイスとしての必要性が従来それ程強くなかったこと等によるものと思われる。それでもJones等<sup>7)</sup>がSi基板上のZnSの真空蒸着によるエピタキシャル成長について報告して以来、image converterへの応用のための半導体ヘテロ接合の形成を目指したSi基板上のZnS薄膜の構造やエピタキシャルの質についての研究<sup>8・9)</sup>、電氣的集積回路への光学的集積回路の結合のための低損失の光導波路とし

てSi基板上的のZnSエピタキシャル薄膜を利用することについての研究<sup>10,11)</sup>等が報告されている。これらの研究に共通していることは、蒸着前のSi基板表面をいずれも超高真空中で加熱清浄化していることである。

ところで、Siのダイヤモンド構造とZnSの閃亜鉛鉱型構造はよく似た結晶構造であること、Siに対するZnSのミスフィットはTable 5-1に示すように、約0.4%と非常に小さいこと等から、エピタキシャル成長の観点からSiとZnSは非常に良い組み合わせであると考えられる。更に、青色のEL発光を示すヘテロエピタキシャル薄膜発光素子の開発の観点からもこれらの組み合わせは非常に興味がある。

そこで、本研究では、Si基板上的のエピタキシャル ZnS薄膜EL素子作製のための基礎研究として、作製方法の異なった二種類のSi(111)基板に真空蒸着したZnS薄膜の構造、エピタキシー及び表面状態を反射高速電子回折(RHEED)、電子顕微鏡、X線光電子分光分析(XPS)及びオージェ電子分光分析(AES)により観察した。また蒸着の直前及び初期段階において、基板表面へ低速の電子線を照射し、薄膜のエピタキシーに及ぼす影響についても調べた<sup>12-15)</sup>。

## 5. 2 実験方法

### 5. 2. 1 ZnSの蒸着

用いた蒸着装置の概要をFig. 5-1に示す。蒸発源としては5NのZnS粉末をペレット状にして石英ガラスで作ったクヌードセン・セルに充填し、タングステン・ヒータで加熱蒸発させた。基板には、二種類のSi(111)面を用いた。一つは、Siウェーハを鏡面研磨したもので(研磨基板)、他の一つは、その上にSiをエピタキシャル成長させたもの(エピタキシャル基板)である。成長層の厚さは約6 $\mu$ mである。いずれも日本シリコン(株)製である。

Table 5-1 Lattice constants and coefficients of linear expansion of zincblende ZnS and Si.

	Lattice constant ( $\text{\AA}$ )	Misfit for ZnS (%)	Coefficient of linear expansion ( $10^{-6}\text{K}^{-1}$ )
$\beta$ - Z n S	5.4093	—	6.5-8.5
S i	5.4309	0.40	4.2



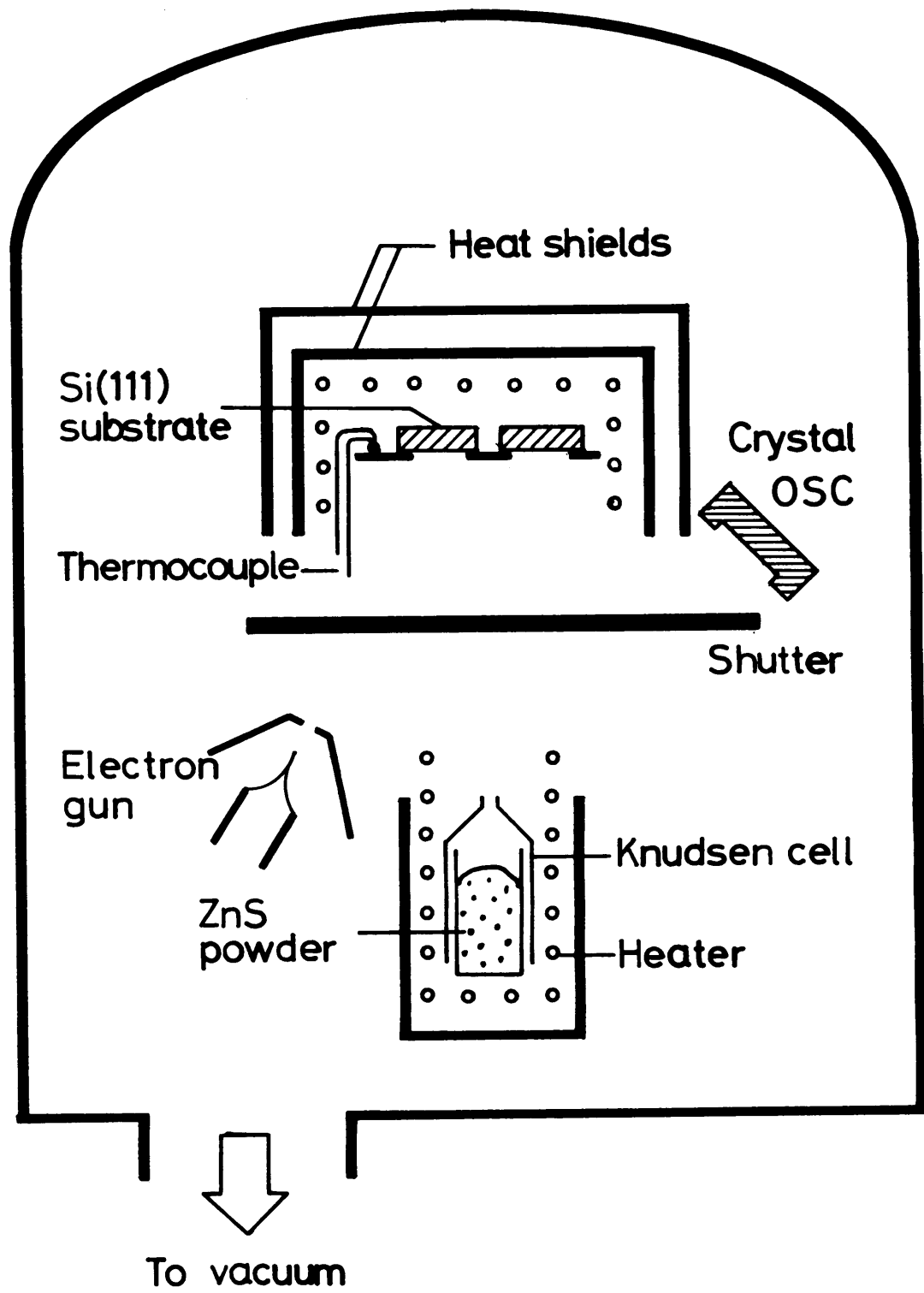


Fig.5-1 Schematic illustration of the vacuum evaporation of ZnS on Si(111) substrates.

弱アルカリ性半導体洗浄液にて洗浄後、研磨基板は、硝酸3・酢酸1・弗化水素酸1のエッチング液で、エピタキシャル基板は、水4・弗化水素酸1のエッチング液で、それぞれ1分間エッチし、蒸留水及びメタノール中で洗浄した後、ベルジャー内の基板ホルダーにセットし、直ちに排気した。

エピタキシャルSi基板については、蒸着直前に300℃で約40分間及び700℃で約15分間熱処理を行う実験も行った。

蒸着速度の制御には水晶式膜厚計を用い、蒸着速度が100Å/minとなるように蒸発源の温度を制御し、蒸着時間は60分とした。またFig. 5-1に示すように小型の電子銃を用いて、蒸着前又は蒸着中に基板表面に電子線（加速電圧：500V）を照射することによる蒸着膜の構造の変化も併せて調べた。熱処理時及び蒸着中の真空度は約 $3 \times 10^{-6}$ Torrであった。

## 5. 2. 2 評価

得られたZnS蒸着膜の構造は、RHEEDにより調べた。Si基板又はZnS蒸着後の表面モフォロジーは、アセチル・セルロース二段レプリカ法により調べた。シャドウイングにはCrを用い、レプリカの解像度を高くするためにCrの蒸着にあたっては、スリットを用い<sup>16)</sup>、且つ、シャドウ・アングルを約10°とした。Si基板上に蒸着した後のZnSの膜厚はスローン社製表面粗さ計DEKTA Kを用いて測定した。

また、基板の表面状態をX線光電子分光(XPS)法により測定した。XPSの測定条件はTable 5-2に示す通りである。被測定基板はXPS測定用chamber内へ導入する際、一旦、大気中に取り出すので、この時の表面吸着層を除去するために、Arイオンによりスパッタ・エッチングを行った。エッチング条件は2kV、0.7μA/cm<sup>2</sup>で約10分間である。

ZnS薄膜中のC及びOの量の深さ方向の変化をオージェ電子分光法(AES法)によって測定した。AESの入射電子のエネルギー

Table 5-2      Conditions of XPS measurement.

X-RAY SOURCE	M g K $\alpha$ , 15kV, 10mA
PRESSURE	$5 \times 10^{-10}$ Torr
ENERGY RESOLUTION	1.21eV (FWHM of Ag3d5/2)
ANGLE BETWEEN THE OPTICAL AXIS OF ANALYZER AND NORMAL OF A SAMPLE SURFACE	45°
ION ETCHING	
GAS	A r
BEAM VOLTAGE	2kV
BEAM CURRENT	0.7 $\mu$ A/cm <sup>2</sup>
PRESSURE	$2 \times 10^{-8}$ Torr (differential pumping)

ー及びビーム電流はそれぞれ  $3\text{ keV}$  及び  $42\ \mu\text{A}$ 、変調振幅は  $6\text{ eV}$  であった。深さ方向の測定を行うため、 $500\text{ V}$ 、 $10\text{ mA/cm}^2$  の条件で Ar イオン・スパッタリングを行った。スパッタリング時間とスパッタされた ZnS 薄膜の深さとの関係は、既知の膜厚の ZnS 薄膜のスパッタリング開始から Si のオージェ信号が検出されるまでの時間から求めた平均値に基づき、約  $11\ \text{\AA}/\text{min}$  とした。

### 5. 3 実験結果及び考察

#### 5. 3. 1 Si(111) 基板表面の観察

Fig. 5-2 (a) 及び (b) にそれぞれ鏡面研磨 Si(111) 基板面及びエピタキシャル Si(111) 基板面の化学エッチング後 (as-etch) の RHEED パターンを示す。この場合、電子線は Si の  $[1\bar{1}0]$  方向に平行である。鏡面研磨基板ではスポット状のパターンを示し、表面は比較的凹凸の多い状態であることがわかる。エピタキシャル基板では基板表面に垂直な方向のストリーク状のパターンと鋭い菊池ラインを示し、表面が平坦で且つ結晶の完全性の高いことがわかる。いずれのパターンからも Si 以外のものは認められない。

次に、エピタキシャル Si 基板を  $300\text{ }^\circ\text{C}$  及び  $700\text{ }^\circ\text{C}$  で熱処理を行った場合の RHEED パターンをそれぞれ Fig. 5-3 の (a) 及び (b) に示す。図の (a) から、 $300\text{ }^\circ\text{C}$  熱処理した基板の RHEED パターンは as-etch のそれとほぼ同様であることがわかる。しかし、図の (b) において、ハローパターンが重畳して観察されることから、 $700\text{ }^\circ\text{C}$  で熱処理することにより、基板表面に薄い非晶質層が形成されたことがわかる。

これらのエピタキシャル Si 基板の表面状態を XPS により測定した。測定結果を Fig. 5-4 に示す。これは基板からの  $\text{Si } 2p$  のスペクトルである。下から順に as-etch、 $300\text{ }^\circ\text{C}$  及び  $700\text{ }^\circ\text{C}$

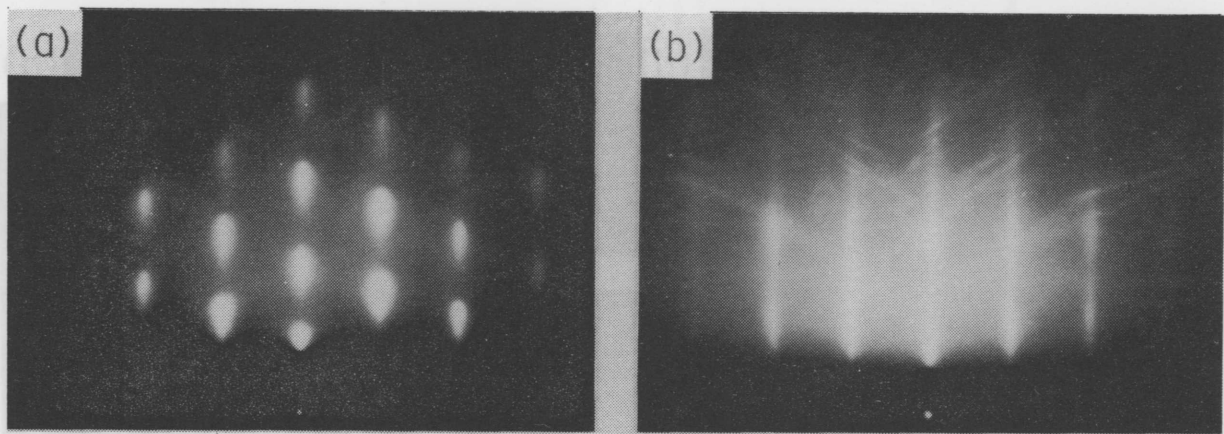


Fig.5-2 RHEED patterns of (a) polished and (b) epitaxial Si(111) substrates after chemical etching. The electron beam was parallel to the  $[1\bar{1}0]$  direction of Si.

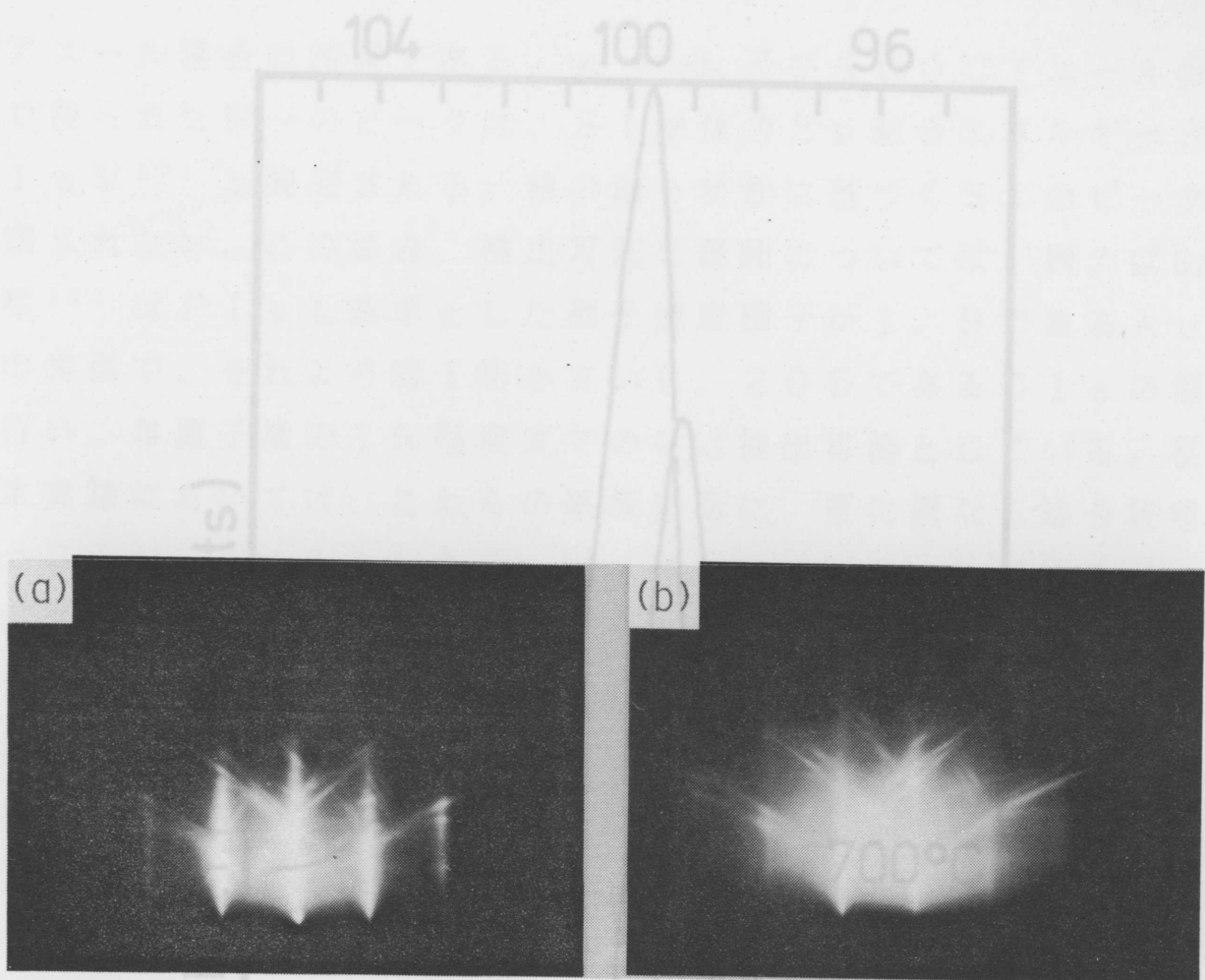


Fig.5-3 RHEED patterns of epitaxial Si(111) substrates annealed at (a) 300°C and (b) 700 °C. The electron beam was parallel to the  $[1\bar{1}0]$  direction of Si.

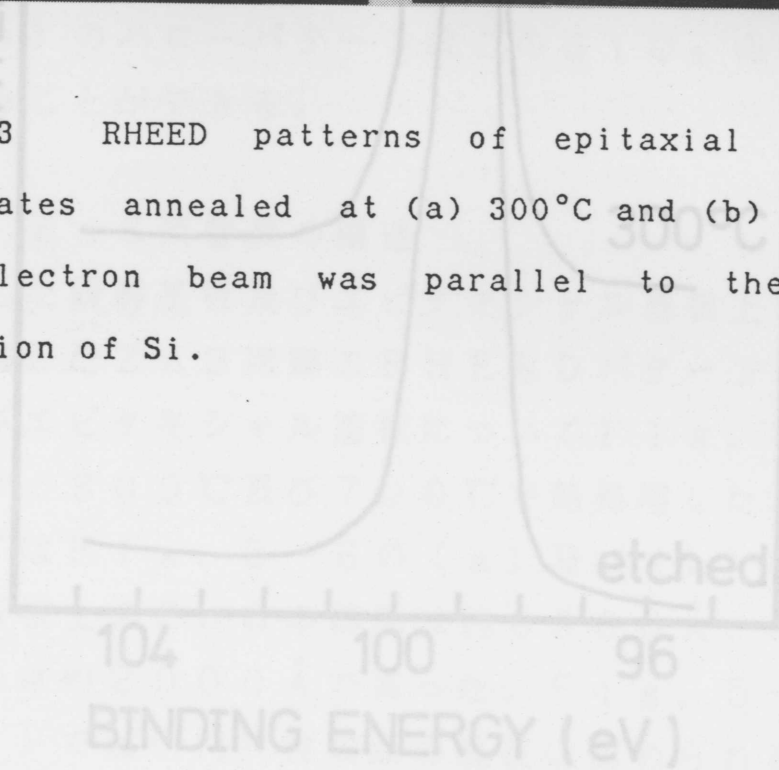


FIG.5-4 XPS spectra of Si2p from epitaxial Si(111) substrates as-etched and, annealed at 300 °C and 700°C.

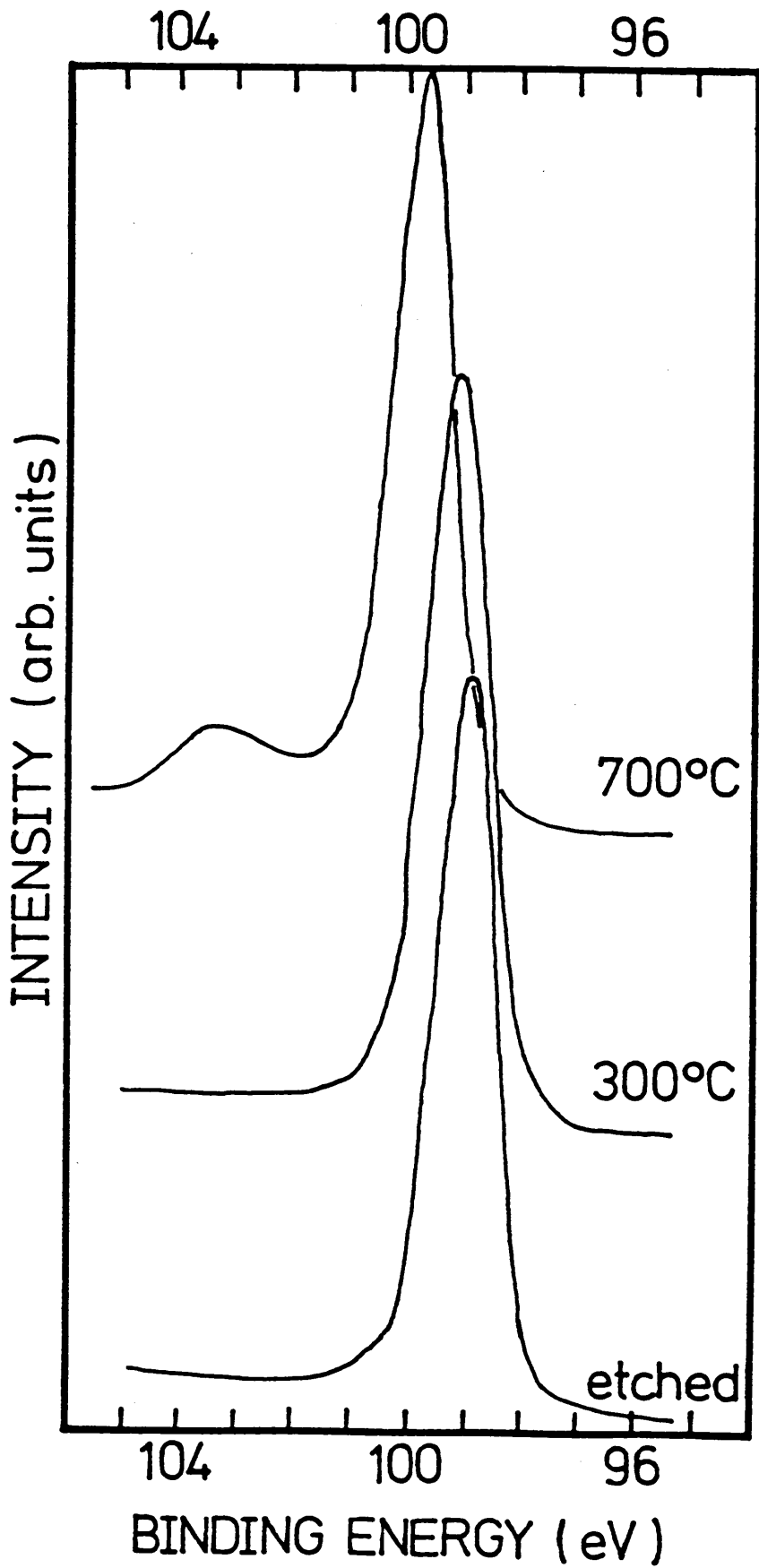


Fig.5-4 XPS spectra of Si<sub>2p</sub> from epitaxial Si(111) substrates as-etched and, annealed at 300 °C and 700 °C.

アニール場合の結果である。as-etch 及び 300℃アニールの試料で得られた単一のピークは、Si 単体の 2p 結合エネルギー 99.1 eV<sup>17)</sup> と同定される。他の結合状態に基づく Si のピークは観察されない。この場合、検出可能な範囲については、例えば Brundle 等<sup>18)</sup> は F 1s を基準とした原子感度因子が 1.9 である Au 薄膜の表面で、それより約 1桁小さい 0.205 である C 1s の測定を行い、単原子層の 1% 程度までの C は検出可能としている。従って、本実験においては、これらの基板表面に、仮に異なる結合状態を持つ Si が存在するとしても、同じ原子感度因子で比較するので、検出可能な範囲は約 0.1% 以下であると考えることができる。

しかし、700℃熱処理した基板からは、図に示すように、103.5 eV 付近に SiO<sub>2</sub> 中の Si のピーク<sup>17)</sup> が観察された。このピーク強度が約 99.1 eV の基板 Si からのピーク強度の 1/7 程度であることから、Si 2p の電子の escape 深さを約 20 Å とすると、SiO<sub>2</sub> 層の厚さは約 3 Å であると考えられる。Fig. 5-3 の (b) のハローパターンはこの SiO<sub>2</sub> の存在によって現れたと考えることができる。

### 5.3.2 ZnS 蒸着膜の構造

前節で示した研磨基板及びエピタキシャル基板上に、基板温度 200℃で蒸着した ZnS 薄膜の RHEED パターンを、as-etch の研磨基板及びエピタキシャル基板について Fig. 5-5 の (a) 及び (b) に、300℃及び 700℃で熱処理したエピタキシャル基板については Fig. 5-6 の (a) 及び (b) に示す。

鏡面研磨基板上の ZnS の膜厚は約 6000 Å、エピタキシャル基板上のものは約 2000 Å であった。Fig. 5-5 及び Fig. 5-6 の (a) では {111} 微双晶の混在は認められるが、いずれも閃亜鉛鉱型の ZnS エピタキシャル薄膜であることがその理論図形 (Fig. 5-7 (a) 及び (b)) からわかった。また、両者の方位関係は (111), [1 $\bar{1}$ 0]ZnS // (111), [1 $\bar{1}$ 0]Si であった。



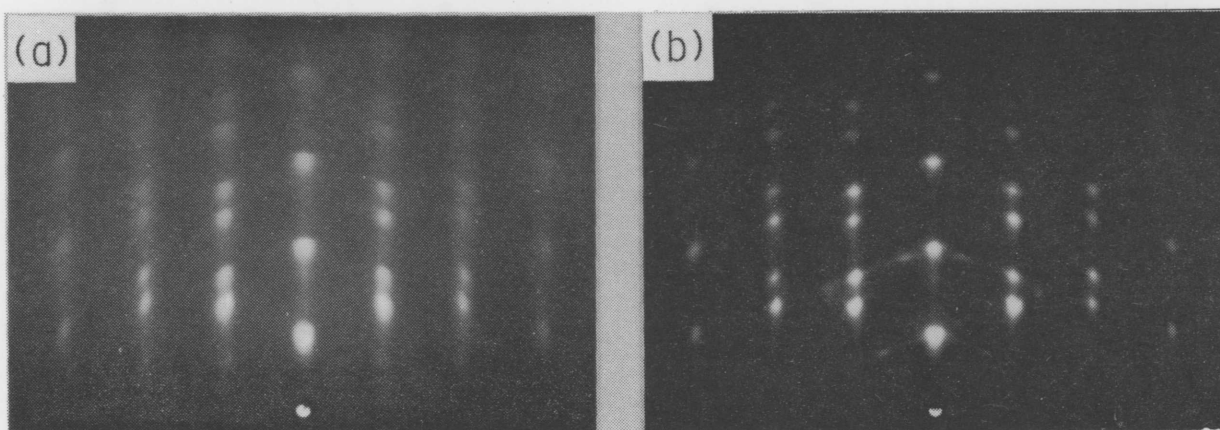


Fig.5-5 RHEED patterns of ZnS films evaporated onto (a) polished and (b) epitaxial Si(111) substrates at 200 °C. The electron beam was parallel to the  $[1\bar{1}0]$  direction of ZnS.

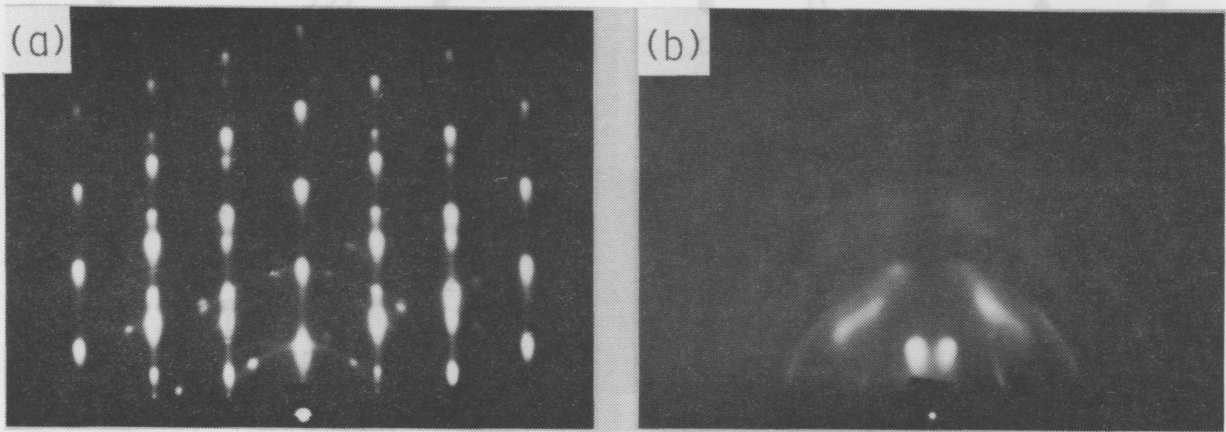


Fig.5-6 RHEED patterns of ZnS films evaporated onto epitaxial Si(111) substrates annealed at (a) 300 °C and (b) 700 °C. The electron beam was parallel to the  $[1\bar{1}0]$  direction of ZnS.

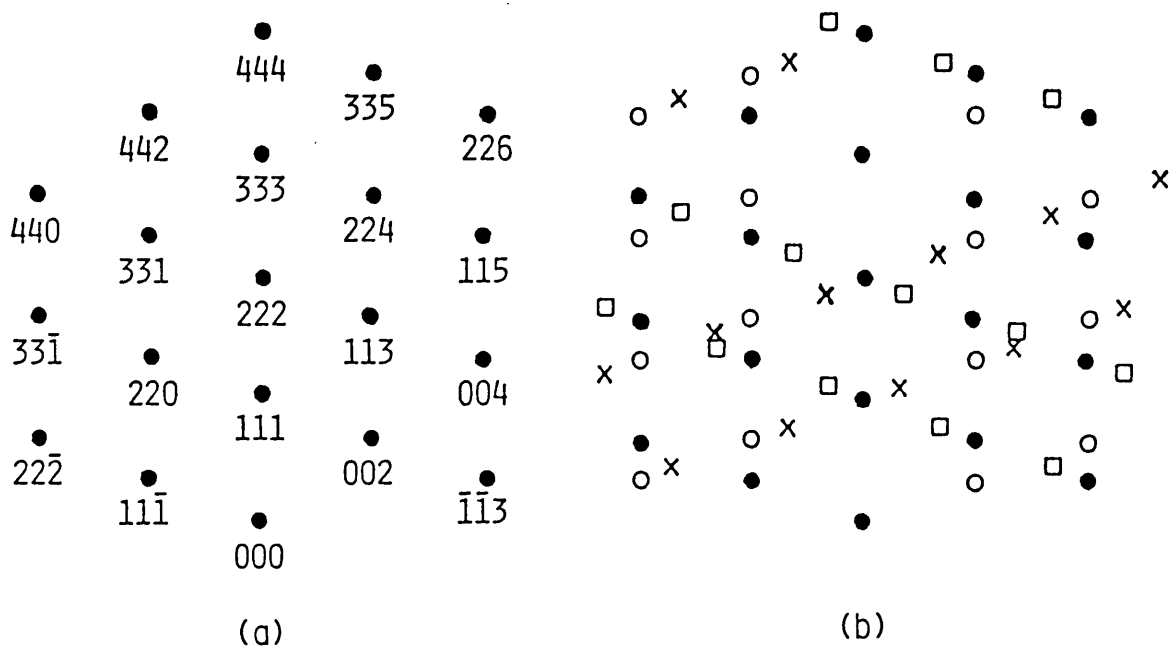


Fig.5-7 Theoretical RHEED patterns from (111) oriented zincblende surfaces. Beam parallel to the [110], (a) without and (b) with {111} twins.  $\circ$ ,  $\square$  and  $\times$  indicate spots due to {111} twins.

このように、 $200^{\circ}\text{C}$ 基板温度でエピタキシャル薄膜が得られたということは、化学エッチング及び $300^{\circ}\text{C}$ 熱処理により、Fig. 5-2, Fig. 5-3の(a)及びFig. 5-4に示したように、Si(111)基板表面上にZnSがエピタキシャル成長するのに適した表面状態が生成されたと考えることができる。

基板温度を $200^{\circ}\text{C}$ より高くしていくと、結晶性の若干の改善が認められるが、 $300^{\circ}\text{C}$ 以上では、ZnSがSi基板に殆ど付着しなくなった。従って、本実験では、ZnSがSi(111)基板上にエピタキシャル成長する基板温度範囲(エピタキシャル基板温度範囲)は概ね $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ であると言える。更に、ZnS蒸着膜の結晶性に関しては、エピタキシャル基板の場合の方が研磨基板に比べて優れていることがわかる。

一方、 $700^{\circ}\text{C}$ で熱処理した基板上には、Fig. 5-6の(b)に示されているように、エピタキシャル薄膜が得られず、[111]軸を繊維軸とする繊維構造のZnS薄膜が得られた。この結果は、Fig. 5-3の(b)及びFig. 5-4に示された結果からわかるように、基板上の $\text{SiO}_2$ 表面層の存在がZnSのエピタキシャル成長を妨げているものと考えられる。

Si基板上のZnS薄膜のエピタキシャル基板温度範囲は、いくつか報告されているが<sup>7-11, 19)</sup>、 $220\sim 300^{\circ}\text{C}$ 程度であり、本研究で得られた $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ は、これらの報告とほぼ一致している。またエピタキシーの度合いに関しては、RHEED又はTHEEDパターンや表面のモフォロジーが二、三の報告<sup>7, 8, 19)</sup>にしか示されていないので十分な比較を行うことはできないが、本実験の結果はこれまでの報告よりやや低い基板温度でもよいエピタキシーを示している。

以上のことから、薄膜発光素子作製の立場から考えたとき、エピタキシャルSi(111)基板を、化学エッチングし、又は、これを更に $300^{\circ}\text{C}$ 程度まで熱処理して用いることにより、高真空中でエピタキシーの優れた薄いZnS薄膜を作製することができた。もっと

も、厳密な観点からは、本実験の場合、蒸着時基板表面の残留ガスの吸着やCによる汚染がないとは言えないであろう。そこで、ZnS薄膜中のC及びOの量の深さ方向における変化をAESにより測定した。その結果の一例をFig. 5-8に示す。これはas-etchのエピタキシャルSi(111)基板上に基板温度200℃で蒸着されたZnS薄膜について得られたものである。図の(a)はZnS薄膜表面でのAESスペクトル、(b)及び(c)は、それぞれ0.5及び1分間のArスパッタリング後のAESスペクトルを示す。C及びOのZnSに対する割合は求めていないが、Fig. 5-8から、表面でのOの量は非常に少なく、またCもそれ程多いとは言えない。これらの量は深さ方向において更に減少し、Cも約10Åの深さのところまで殆ど認められなくなっている。従ってCやOは膜内における汚染ではないと考えられる。

### 5. 3. 3 電子線照射の効果

前節で述べたように普通の真空蒸着では、得られたZnS蒸着膜はエピタキシャル成長してはいるが、{111}微双晶を含んでいる。従来報告されているSi基板上のZnS蒸着膜にはいずれもこのような微双晶が存在している。200℃基板では、場合によっては、多結晶成分も混在している。このような微双晶や多結晶成分をなくし、蒸着膜の構造を改善する試みは、これまでのところまったく成功していなかった。

NaClなどのイオン結晶基板上の蒸着では、蒸着の直前乃至初期に基板表面に電子線を照射することにより、蒸着膜のエピタキシーが著しく改善されることが島岡によって見出されている<sup>20-22)</sup>。

本研究では、蒸着開始5分前から開始後1分まで合計6分間、加速電圧500Vの電子線を基板に対しほぼ垂直な方向から照射した。電子線の照射量は $\sim 10^{12}$ 、 $\sim 10^{13}$ 及び $\sim 10^{14}$  electrons/cm<sup>2</sup> secの3種類の範囲のものである。

電子線照射された鏡面研磨Si基板に300℃で蒸着したZnS

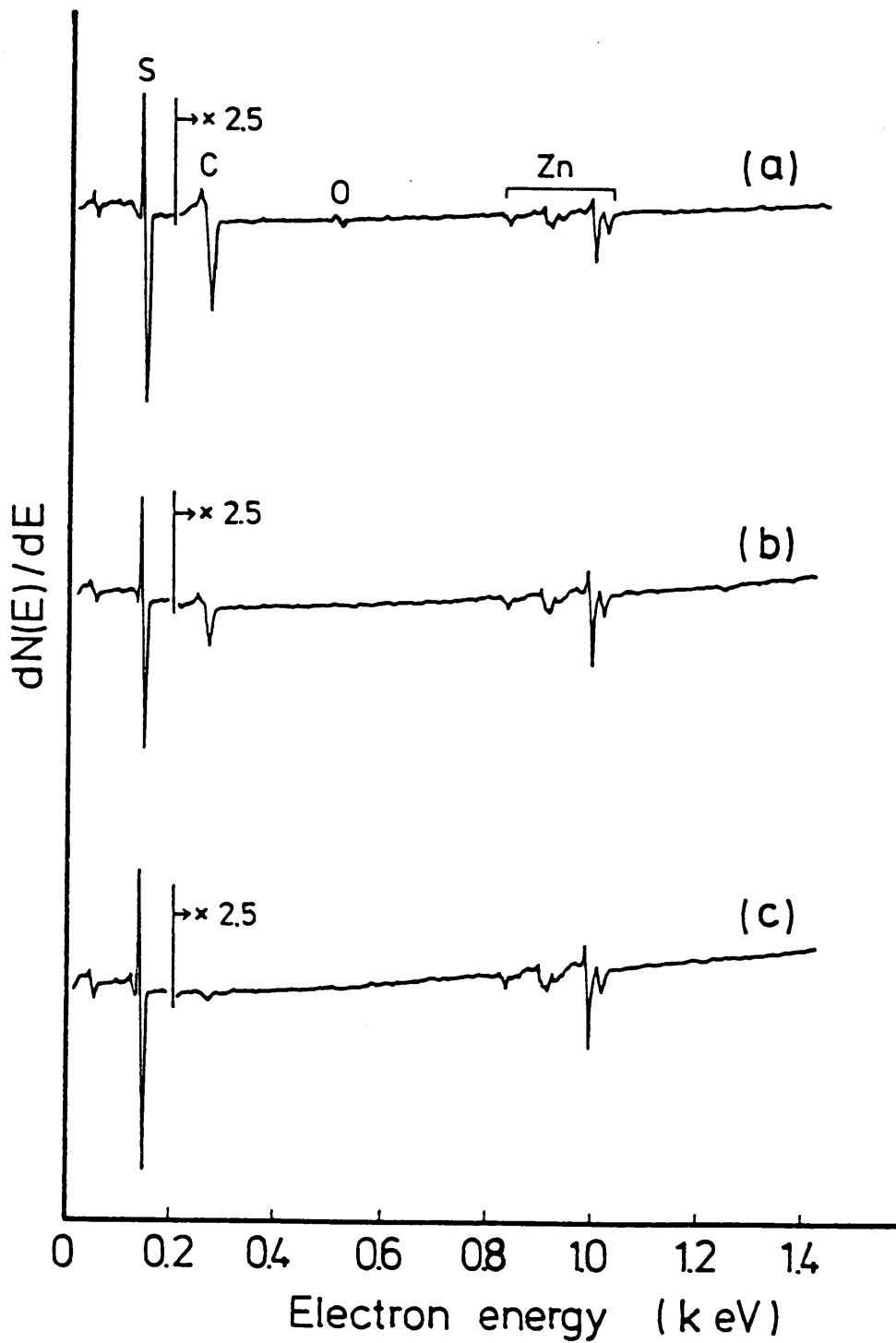


Fig.5-8 Auger electron spectra obtained from a ZnS film evaporated onto epitaxial Si(111) substrate at 200°C, (a) without and (b) with Ar ion sputtering for 0.5 min and (c) 1 min.

薄膜の R H E E D パターンと表面のレプリカ像を F i g . 5 - 9 に示す。同図 ( a ) は電子線を照射しない場合 ; ( b ) 、 ( c ) 及び ( d ) はそれぞれ電子線照射量  $\sim 10^{12}$ 、 $\sim 10^{13}$  及び  $\sim 10^{14}$  electrons/cm<sup>2</sup> · sec の場合である。( a ) 、 ( b ) 及び ( c ) の R H E E D パターンでは電子線照射量  $\sim 10^{13}$  までは照射量が増すに従って、Z n S 蒸着膜の構造は明らかに改善され、多結晶成分が多く存在する結晶状態から単結晶配列へと変化した。双晶も非常に少なくなりピラミッド状のファセットが明瞭になっていることがわかる。しかし、照射量が  $\sim 10^{14}$  になると ( d ) に示されるように、R H E E D パターンは単結晶配列を示さず、結晶性の劣った繊維構造を示している。またレプリカ像から、不均一な荒れた表面へと変化している様子がわかる。このことは、Z n S 薄膜のエピタキシーは適度の電子線照射により改善されるが、過度の照射によりかえって損なわれることを示している。

F i g . 5 - 10 はエピタキシャル S i (111) 基板について上と同様な条件で電子線照射を行って蒸着した Z n S 薄膜の R H E E D パターンと表面のレプリカ像を示す。同図 ( a ) は電子線を照射しない場合 ; ( b ) 、 ( c ) 及び ( d ) はそれぞれ電子線照射量  $\sim 10^{12}$ 、 $\sim 10^{13}$  及び  $\sim 10^{14}$  electrons/cm<sup>2</sup> · sec の場合である。R H E E D パターンの観察から、( a ) では既にかなり良いエピタキシーが得られており、( b ) 及び ( c ) ではあまり著しい変化は認められないが、( d ) ではもはや単結晶配列を示さず、エピタキシーが著しく劣化していることがわかる。またレプリカ像では  $\sim 10^{13}$  の照射量まではあまり著しい凹凸は認められず、三角形状のファセットが認められるだけであるが、 $\sim 10^{14}$  の照射量では凹凸が激しくなる様子がわかる。

以上のことから、適度な電子線照射は S i 基板上の Z n S 薄膜のエピタキシーを著しく改善するが、一方、過剰の電子線照射は Z n S 薄膜のエピタキシーを低下させることが初めて明らかとなった。

エピタキシー改善の機構については現在なお検討されているとこ

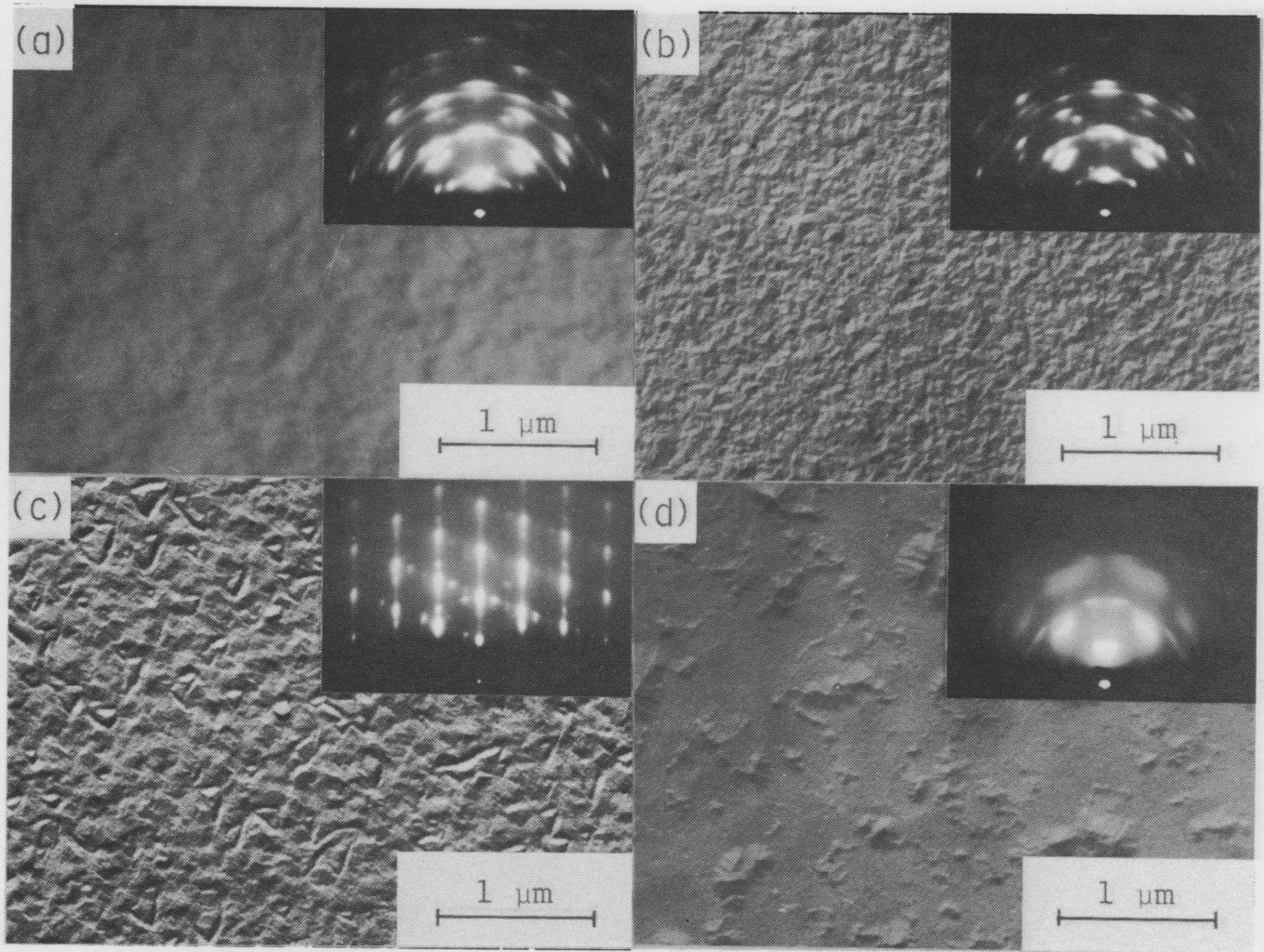


Fig.5-9 RHEED patterns and replica electron micrographs of ZnS films evaporated onto polished Si(111) substrates, (a) without and (b) with electron irradiation of  $\sim 10^{12}$ , (c)  $\sim 10^{13}$  and (d)  $\sim 10^{14}$  electrons/cm<sup>2</sup>.sec at 500V for 5 min before plus 1 min during evaporation at 300°C substrate temperature.



るであるが、エピタキシーに影響を与える電子線照射の主な効果として、

(a) 基板表面のクリーニング効果

(b) 基板表面近傍へ到達した蒸着粒子のイオン化

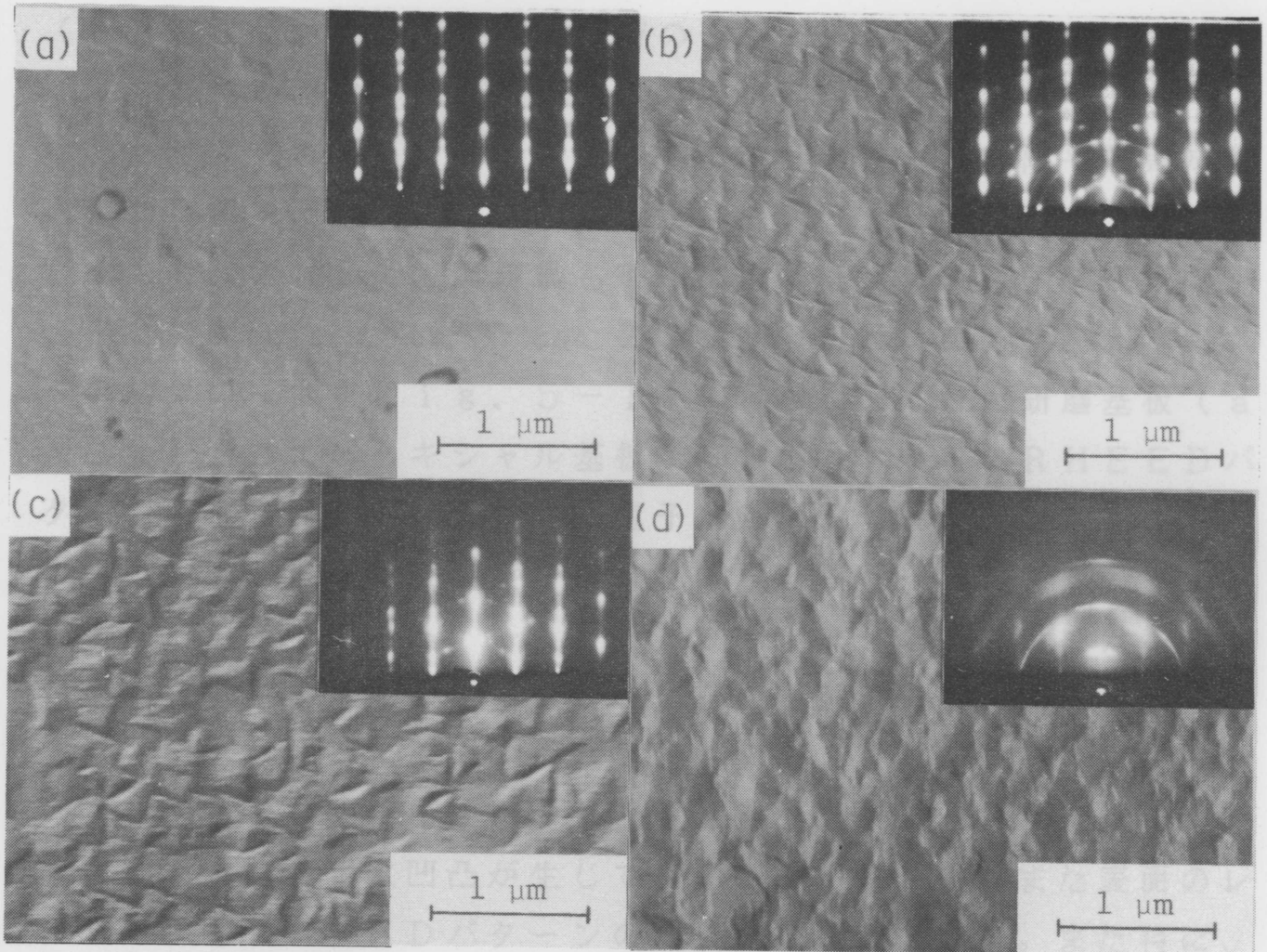


図 (d) では欠陥の集合体と思われる直径約 500 Å 程度の半球状

Fig.5-10 RHEED patterns and replica electron micrographs of ZnS films evaporated onto epitaxial Si(111) substrates, (a) without and (b) with electron irradiation of  $\sim 10^{12}$ , (c)  $\sim 10^{13}$  and (d)  $\sim 10^{14}$  electrons/cm<sup>2</sup>·sec at 500V for 5 min before plus for 1 min during evaporation at 300 °C substrate temperature.

るであるが、エピタキシーに影響を与える電子線照射の主な効果として、

- (a) 基板表面のクリーニング効果
- (b) 基板表面近傍へ到達した蒸着粒子のイオン化
- (c) 基板表面に蓄積された電荷の影響
- (d) 基板表面における原子的な欠陥の発生

などが考えられ、いずれかの因子が蒸着膜の核生成段階や初期成長過程に影響を及ぼすと考えられる。

そこで、ZnS蒸着膜が最も著しい影響を受けた電子線照射量、 $\sim 10^{14}$  electrons/cm<sup>2</sup> · sec のSi基板表面への影響を調べた。その結果の一例をFig. 5-11に示す。図は鏡面研磨基板(a及びc)及びエピタキシャル基板(b及びd)からのRHEEDパターン及び表面レプリカ像で、電子線照射前(a及びb)及び $\sim 10^{14}$ の照射を基板温度300°Cで6分間行った後(c及びd)に得られたものである。 $\sim 10^{12}$ 及び $\sim 10^{13}$ の照射量では特に著しい変化は認められなかったが、上記の照射量では、図(c)及び(d)にみられるように、両基板ともRHEEDパターンはストリーク状のものが明瞭なスポット乃至は伸びたスポット状に変化し、表面に小突起乃至は凹凸が生じていることがわかる。また表面のレプリカ像もRHEEDパターンの結果を裏付けている。また特に、図(d)では欠陥の集合体と思われる直径約500 Å程度の半球状の欠陥構造が認められる。

研磨Si基板の表面を考えると、これには、化学エッチング後も研磨による損傷が残っており、これが薄膜のエピタキシーを低下させている主な原因と考えられる。このような表面に低速の電子線を照射することによってマクロな表面損傷が消失し、核発生に寄与する原子的な欠陥が発生し、エピタキシーの改善がもたらされるものと考えられる。電子線照射による格子欠陥の発生については、NaCl単結晶基板表面に過度の照射(例えば、 $\sim 10^{14}$  electrons/cm<sup>2</sup> · secで約3分)を行うと、基板の表面は荒れた状態になるこ

とが報告されており<sup>28)</sup>、本研究においても、Fig. 5-11 (d) に示されたように、 $\sim 10^{14}$  の照射によって、格子欠陥の集合と思われる直径約 500 Å 程度の欠陥構造が認められていることから、 $\sim 10^{13}$  以下においても、原子レベルでの格子欠陥の発生が

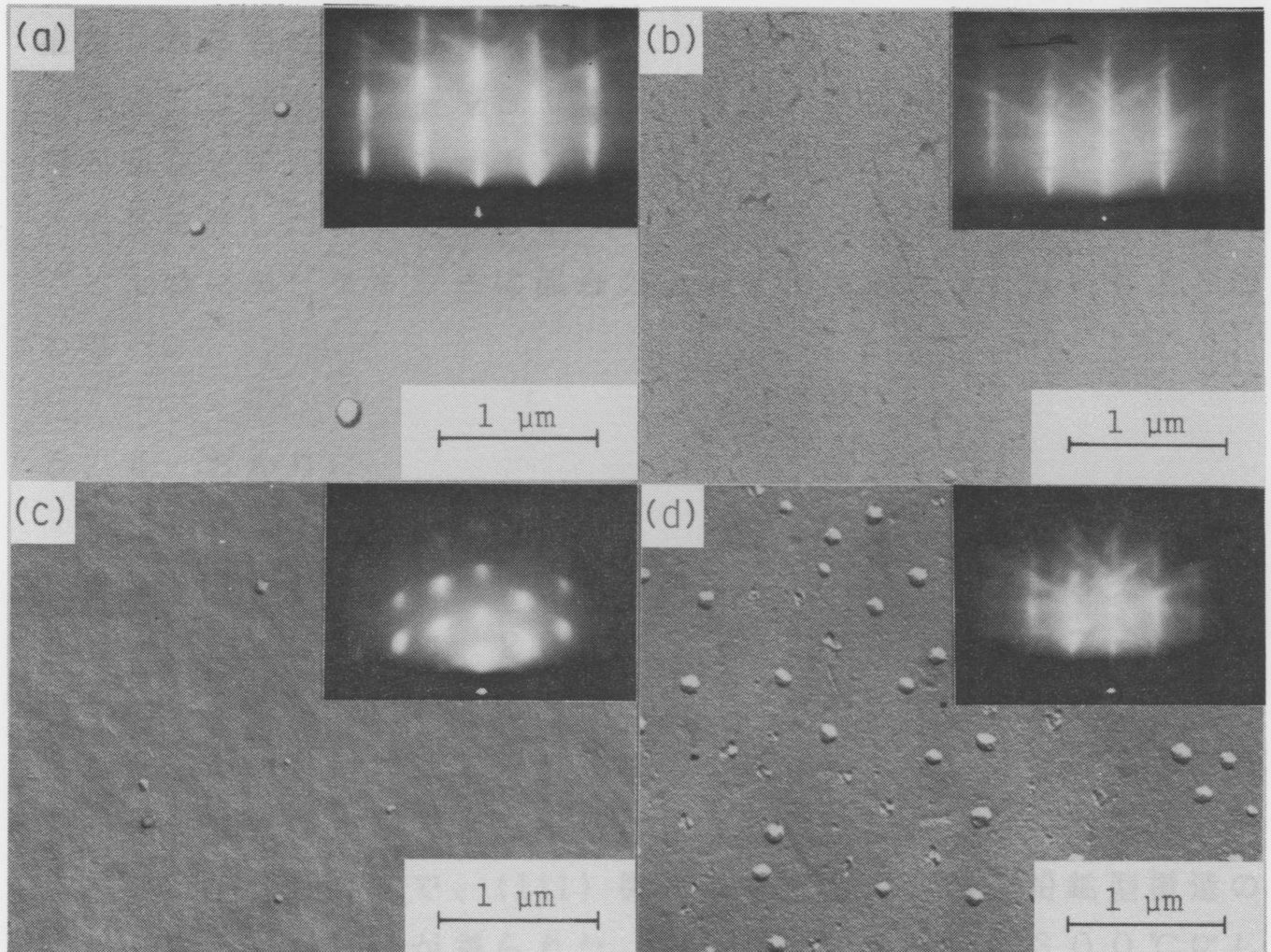


Fig.5-11 RHEED patterns and replica electron micrographs of polished (a and c) and epitaxial (b and d) Si(111) substrates. (a) and (b) without; and (c) and (d) with electron irradiation of  $10^{14}$  electrons/cm<sup>2</sup>.sec at 500V for 6 min at 300 °C substrate temperature.

とが報告されており<sup>23)</sup>、本研究においても、Fig. 5-11 (d) に示されたように、 $\sim 10^{14}$ の照射によって、格子欠陥の集合と思われる直径約500 Å程度の欠陥構造が認められていることから、 $\sim 10^{13}$ 以下においても、原子レベルでの格子欠陥の発生が推測されるわけである。

一方、エピタキシャルSi基板の場合、最初から研磨による損傷等が存在せず、化学エッチングのみでも既にZnSのエピタキシャル成長に適した表面状態となっており、従って、電子線照射を行っても、特にエピタキシーに都合のよい変化は認められないものと思われる。

#### 5. 4 おわりに

クヌードセンセルを用い、鏡面研磨Si(111)及びエピタキシャルSi(111)基板状に、200~300°Cの基板温度でZnSを蒸着した。Si基板の表面処理として、化学エッチング及び高真空中、300°Cでの熱処理はZnS薄膜のエピタキシーに効果的であることがRHEED及びXPS観察によりわかった。

基板温度200°Cで、{111}微双晶を含むが、閃亜鉛鉱型構造のエピタキシャル薄膜が得られた。しかし、基板温度を300°Cにしても、結晶性の若干の改善以外、その構造についてとくに著しい改善は認められなかった。Si基板を高真空中、700°Cで熱処理することにより、表面に3 Å程度のSiO<sub>2</sub>層が形成されることがXPS測定によりわかった。そして、3 Å程度、即ち、一分子層程度のSiO<sub>2</sub>層が存在すると、蒸着されたZnS薄膜はもはやエピタキシャル成長しないことがRHEED観察の結果わかった。

蒸着の直前及び初期段階で基板表面へ電子線照射を行った場合は、ほぼ $10^{12} \sim 10^{13}$  electrons/cm<sup>2</sup> · sec で6分間の照射ではZnS薄膜のエピタキシーの改善が認められ、特に、鏡面研磨基板ではその効果が顕著であった。しかし、照射量が $\sim 10^{14}$ の場合はいず

れの基板においてもエピタキシーの劣化が認められ、表面は非常に荒れた状態となることがわかった。この場合、Si基板の表面には直径500 Å程度の半球状の欠陥が生じていることが認められた。

本研究において得られたSi単結晶基板上的エピタキシャルZnS薄膜をEL素子化することにより、優れた結晶性及び膜質に基づく効率及び輝度の向上が達成され、また膜厚を薄くすることにより低電圧駆動化が実現するものと考えられる。

## 参 考 文 献

- 1 ) H.Sasakura, H.Kobayashi, S.Tanaka, J.Mita, T.Tanaka and H.Nakayama: J. Appl. Phys. 52(1981)6901.
- 2 ) H.Ohnishi, H.Yoshino, N.Sakuma, K.Ieyasu and Y.Hamakawa: Proc. 3rd Int. Display Res. Conf. (1983)(Japan Display '83)p.68.
- 3 ) H.Ohnishi and Y.Hamakawa: Jpn. J. Appl. Phys. 17(1978)1225.
- 4 ) T.Mishima, W.Quan-Kun and K.Takahashi: J. Appl. Phys. 52(1981)5797.
- 5 ) D.B.Holt: Thin Solid Films 24(1974)1.
- 6 ) J.M.Woodcock and D.B.Holt: J. Phys. D, Appl. Phys. 2(1969)775.
- 7 ) P.L.Jones, C.N.W.Litting, D.E.Mason and W.A.Williams: J. Phys. D, Appl. Phys. 1(1968)283.
- 8 ) T.G.R.Rawlings: J. Mater. Sci. 5(1970)881.
- 9 ) J.S.Hill and G.N.Simpson: J. Phys. E 6(1973)299.
- 1 0 ) P.L.Jones and K.A.H.Al-Khateeb: Electron. Lett. 11(1975)262.
- 1 1 ) P.L.Jones, J.Esson and K.E.Singer: Thin Solid Films 43(1977)295.
- 1 2 ) 山下博通, 前原健二, 中西洋一郎, 島岡五朗: 第28回応用物理学関係連合講演会予稿, 29a-E-6(1981.3).
- 1 3 ) 中西洋一郎, 鈴木佳子, 島岡五朗: 第42回応用物理学会学術講演会予稿, 8a-T-7(1981.10).
- 1 4 ) 中西洋一郎, 山下博道, 鈴木佳子, 島岡五朗: 真空 26(1983)770.
- 1 5 ) 中西洋一郎, 鈴木佳子, 大野守史, 島岡五朗: 第32回応用物理学関係連合講演会予稿, 30p-X-6(1985.3).

- 1 6 ) 小坂雅夫：電子顕微鏡試料技術集（電子顕微鏡学会関東支部編（誠文堂新光社，昭和46年）p.86.
- 1 7 ) HANDBOOK OF X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY,  
G.E.Muilenberg ed.(Perkin-Elmer Corporation,Minnesota,  
1979).
- 1 8 ) C.R.Brundle and M.W.Roberts:Proc. Roy. Soc. (London)  
Ser.A 331(1972)383.
- 1 9 ) P.Wilkes:J. Mater. Sci. 4(1969)91.
- 2 0 ) G.Shimaoka:J. Cryst. Growth 45(1978)313.
- 2 1 ) G.Shimaoka:Surf. Sci. 86(1979)182.
- 2 2 ) G.Shimaoka:Proc. 8th. Int. Vacuum Congress,Cannes,  
France, Vol.1,Thin Films(1980)p.145.
- 2 3 ) 清水安元，島岡五朗：真空 24(1981)215.

## 第 6 章

### Si 基板上的のエピタキシャル ZnO / ZnS 複合薄膜の 構造と発光特性

#### 6. 1 はじめに

ZnO 薄膜は表面弾性波素子<sup>1)</sup>、光導波路<sup>2)</sup>、発光材料<sup>3, 4, 5)</sup>、光電変換素子<sup>6)</sup>などへの広い応用が期待されるため、ZnO 薄膜作製の方法及び作製された薄膜の性質に関して数多くの報告がされている。

一般に、ZnO 薄膜は蒸発温度が分解温度より高いので ZnO を蒸発源として真空蒸着によって作製することが困難である。しかし Zn は比較的酸化され易く、その新鮮な表面を空气中にさらすと室温で容易に酸化層が形成される。Zn の粉末から ZnO の粉末を得ることは容易であるが、ZnO の単結晶あるいはエピタキシャル薄膜を作製することは容易ではない。そこで、スパッタリング法や CVD 法がエピタキシャル薄膜の作製のために用いられている。

本研究では、Si 基板上に成長させたエピタキシャル ZnS 薄膜とその上に蒸着された Cu 薄膜との熱処理による固相反応を用いてエピタキシャル ZnO 薄膜を成長させた。得られた ZnO について PL 発光特性を検討した<sup>7-9)</sup>。

#### 6. 2 実験方法

##### 6. 2. 1 蒸着膜の作製

本実験における蒸着膜作製の手順は、最初に ZnS 膜を蒸着し、更にその上に金属 Cu 膜を重ねて蒸着する方法である。基板には約 6  $\mu\text{m}$  のエピタキシャル成長層を有する日本シリコン(株)製 Si (111) 面を用いた。



蒸着前の基板の表面処理は次の通りである。まず、フルウチ化学（株）製の弱アルカリ性半導体洗浄液にて洗浄する。次に、水4、弗化水素酸1のエッチング液で1分間化学エッチングを行い、蒸留水及びメタノール中で洗浄後蒸着装置のベルジャー内の基板ホルダーにセットする。

蒸発源のZnS母体としては、既にClでドーピングした自己付活青色発光を示すZnS:Cl蛍光体粉末（化成オプトニクス㈱製、5N）を用い、これをペレット状に成型して電子ビーム蒸着法により蒸着を行った。金属Cuの蒸着は5Nの線状のものをタングステンフィラメントに一定の量まきつけて抵抗加熱により行った。蒸着時の基板温度は200℃で、ZnS:Clの蒸着が終了後引き続き同じ基板温度でCuを蒸着した。

ZnS:Clの膜厚は水晶式膜厚計を用いて制御し、ほぼ室温に保たれている水晶振動子への蒸着速度が $500 \text{ \AA} / \text{min}$ となるように蒸発源を設定した。Si基板上的ZnS:Cl薄膜は約 $2000 \text{ \AA}$ になるようにした。この膜厚を得るために必要な蒸着時間は約20分であった。水晶振動子上とSi基板上的膜厚の違いは基板温度や表面状態の相違によって生じる付着率の違いによるものと思われる。CuのZnS:Cl薄膜上の膜厚は、蒸発源が点でCuがそこから放射状に全部蒸発したとして計算から求めたもので、10、20、50及び $100 \text{ \AA}$ とした。Cuの膜厚が $10 \text{ \AA}$ のときZnSに対するモル比は約 $1.7 \times 10^{-2}$ である。

Fig. 6-1に使用した蒸着装置内の構成を示す。蒸着中の真空度は $1 \sim 3 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ であった。

## 6. 2. 2 蒸着膜の熱処理

前節で述べた手続きにより得た薄膜試料を一旦空気中に取り出し、電気炉中で熱処理を行った。試料を直径35mmの透明石英管内にセットし、 $10^{-6} \text{ Torr}$ 台の真空に排気後管内をアルゴン・ガスと置換し、アルゴン・ガスの流量を $50 \text{ cc/min}$ に保ちながら電気炉

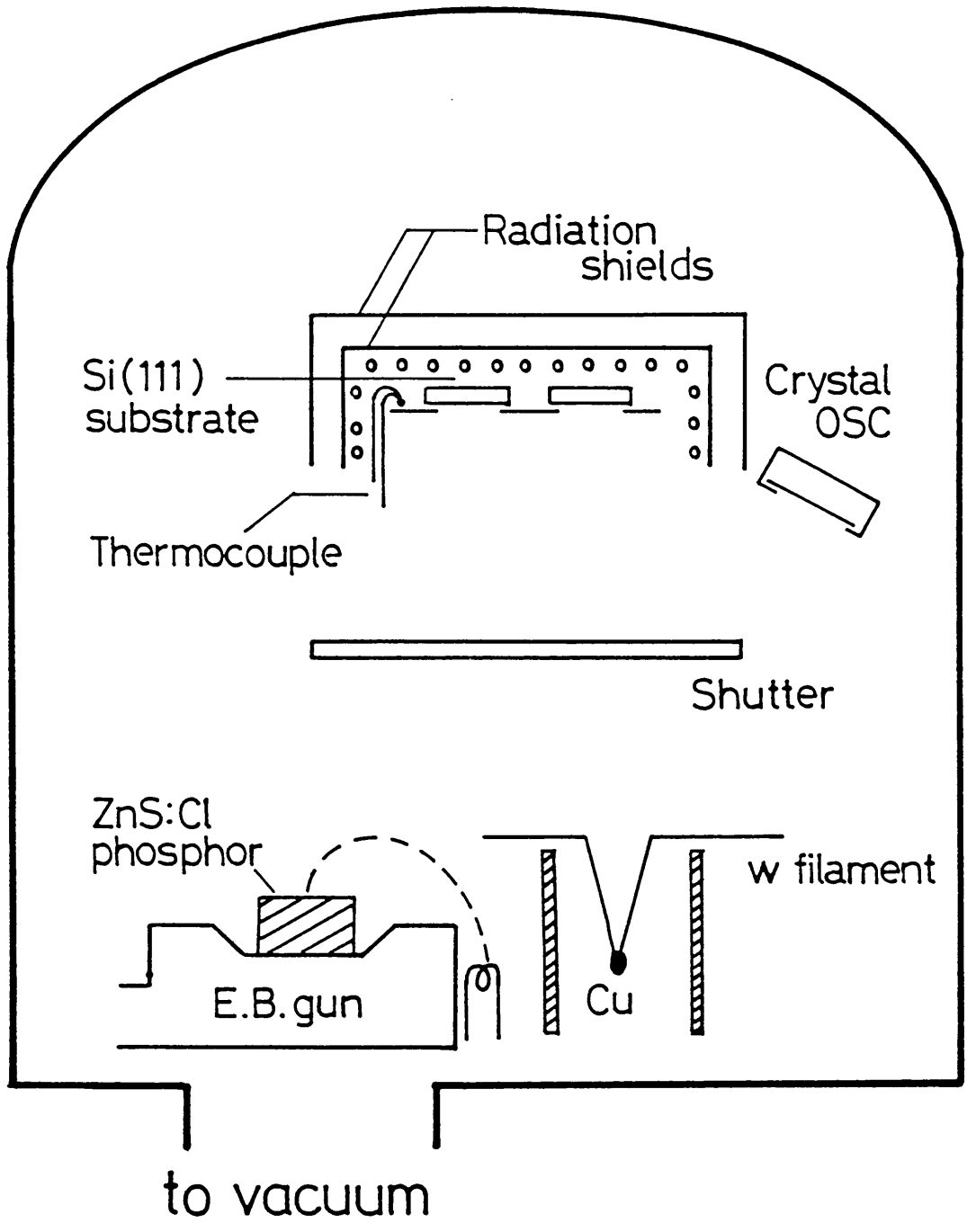


Fig.6-1 Schematic illustration of vacuum evaporation of ZnS:Cl and Cu.

の昇温を開始する。昇温速度は $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ に到達したら、石英管内の温度分布の擾乱を避けるためアルゴンの流量を $20\text{ cc}/\text{min}$ とし $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ で1時間熱処理を行い、その後アルゴンを流した状態で $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速さで室温まで降温した。

### 6. 2. 3 結晶性の評価と光学的測定

薄膜試料の結晶性の評価はRHEED及び粉末法X線回折により行った。試料表面の形状は微分干渉顕微鏡（日本光学工業(株)製OPTIPHOTO）及びSEMにより観察した。

ZnS薄膜の上にCuを蒸着し、アルゴン気流中で熱処理することにより緑色のPL発光が現れた。発光特性の測定は500WのXeランプの光を分光した $370\text{ nm}$ で励起して、室温で行った。

薄膜試料の成分元素の分析をエネルギー分散形X線分光器を取り付けた日本電子(株)製JEM-100CX電子顕微鏡を用いて行った。Si基板上に実際に付着したZnS薄膜の膜厚は表面あらさ計を用いて測定した。本実験において作製したZnS薄膜の膜厚はすべて約 $2000\text{ \AA}$ であった。

## 6. 3 実験結果

### 6. 3. 1 RHEEDによる結果

Fig. 6-2はSi(111)面上にエピタキシャル成長させたZnS薄膜(a)、その表面にCuをそれぞれ $20\text{ \AA}$ (b)、 $50\text{ \AA}$ (c)及び $100\text{ \AA}$ (d)の厚さに蒸着した場合、また、これらの薄膜を基板と共にアルゴン・ガス気流中で熱処理した場合(それぞれe、f、g、hに対応する)のRHEED像を示す。Cuの膜厚が $10\text{ \AA}$ の場合、熱処理の有無にかかわらずCuを蒸着しない場合とほぼ同様であったので、図では省略した。

(a)図は、Siの $[1\bar{1}0]$ 方向に平行な方向から電子線を入射したときのZnS薄膜のRHEEDパターンで、電子線の入射方向が

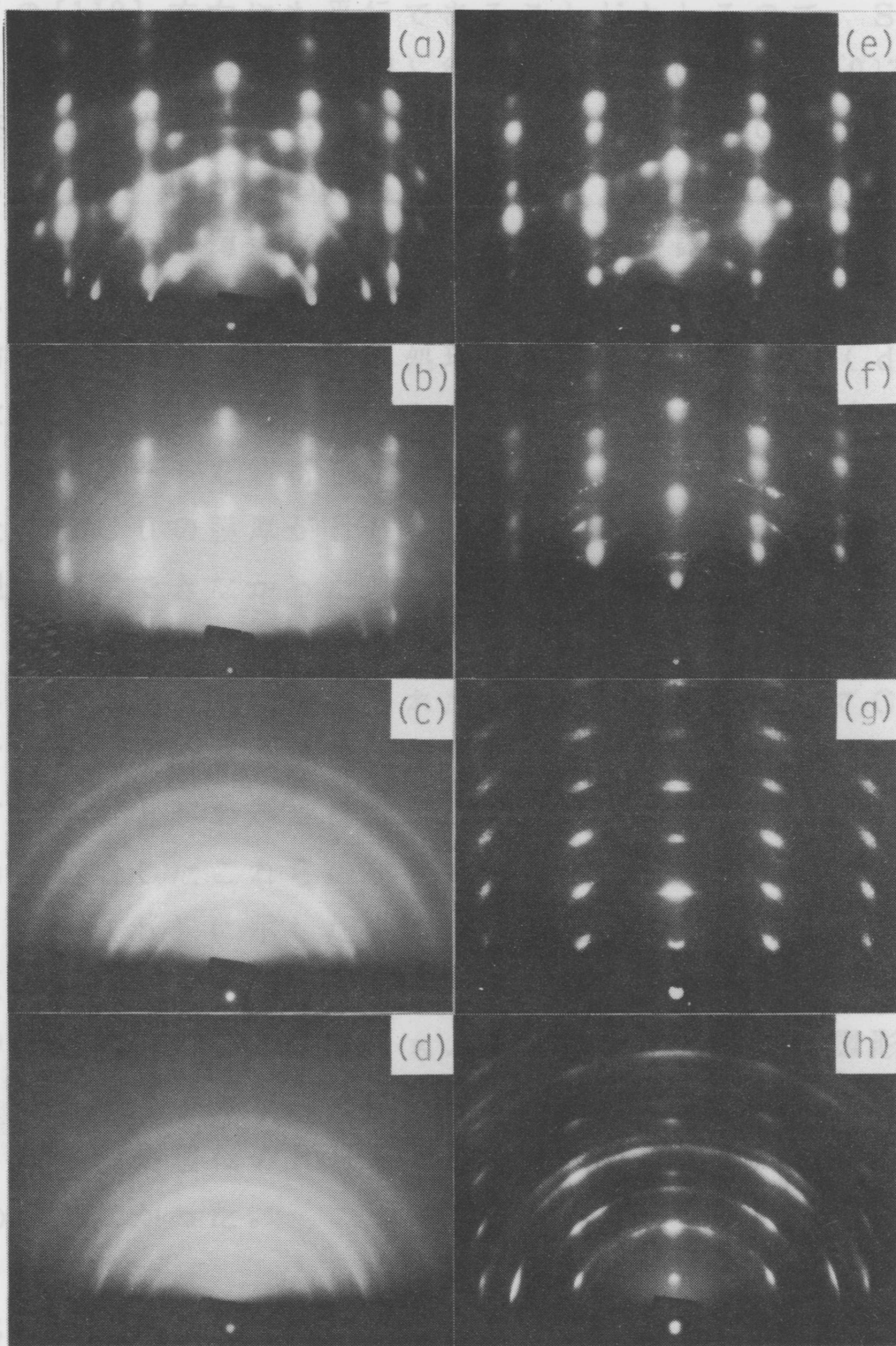


Fig.6-2 RHEED patterns of Cu/ZnS:Cl films on Si(111) showing the effects of Cu film-thickness and heat-treatment. (a)~(d) show before; and (e)~(h) after the heat-treatment. Cu film-thicknesses are 0 Å for (a) and (e); 20 Å for (b) and (f); 50 Å for (c) and (g); and 100 Å for (d) and (h).

ZnSの $[1\bar{1}0]$ 方向にも平行であることがわかるので、Si(111)基板上のZnS薄膜は、 $\{111\}$ 微双晶を含む(111),  $[1\bar{1}0]\text{ZnS}/(111)$ ,  $[1\bar{1}0]\text{Si}$ なる方位関係でエピタキシャル成長していることがわかる。しかも、(e)図からわかるようにCuを蒸着しなければ、熱処理を行ってもZnS薄膜には特に著しい変化が認められなかった。またPLも測定したが、発光はまったく認められなかった。

一方Cuを蒸着すると、熱処理前では図の(b)~(d)に示すように、環状のRHEEDパターンへ変化した。図の(c)及び(d)のパターンを解析した結果をFig. 6-3に示す。図に示されたxはCuの膜厚が50及び100Åのいずれの場合にも共通して現れ同定できなかったリング、また、s、t及びuはCuの膜厚が100Åの場合に現れ同定できなかったリングである。この図から50Åの場合には蒸着されたCuは殆ど酸化されてCu<sub>2</sub>Oになっており、100Åの場合にはCu<sub>2</sub>O以外に未知の物質も形成されていることがわかった。

Cuを蒸着したこれらの試料をアルゴン気流中で熱処理すると図の(f)~(h)に示したように、方位配列したパターンとなる。図の(g)でこれが顕著に示されており、これはエピタキシャルZnO薄膜であることがFig. 6-4に示した理論図形からわかった。ZnSとの方位関係は(0001),  $[\bar{2}110]\text{ZnO}/(111)$ ,  $[1\bar{1}0]\text{ZnS}$ である。なお熱処理後のRHEEDパターンにはCuに関するものは認められなかった。

### 6.3.2 X線回折による結果

X線回折測定から、ZnS薄膜の上に蒸着したCuの膜厚と熱処理により形成されたZnOの量との関係を求めた。形成されたZnOがFig. 6-2で示されたような(0001),  $[\bar{2}110]\text{ZnO}/(111)$ ,  $[1\bar{1}0]\text{ZnS}$ なる方位関係をもつことから推測されるように、X線ディフラクトメータによる回折においても(0002)面以外の面による反射は認められなかった。従って、(0002)面によるX線回折強度は概ね

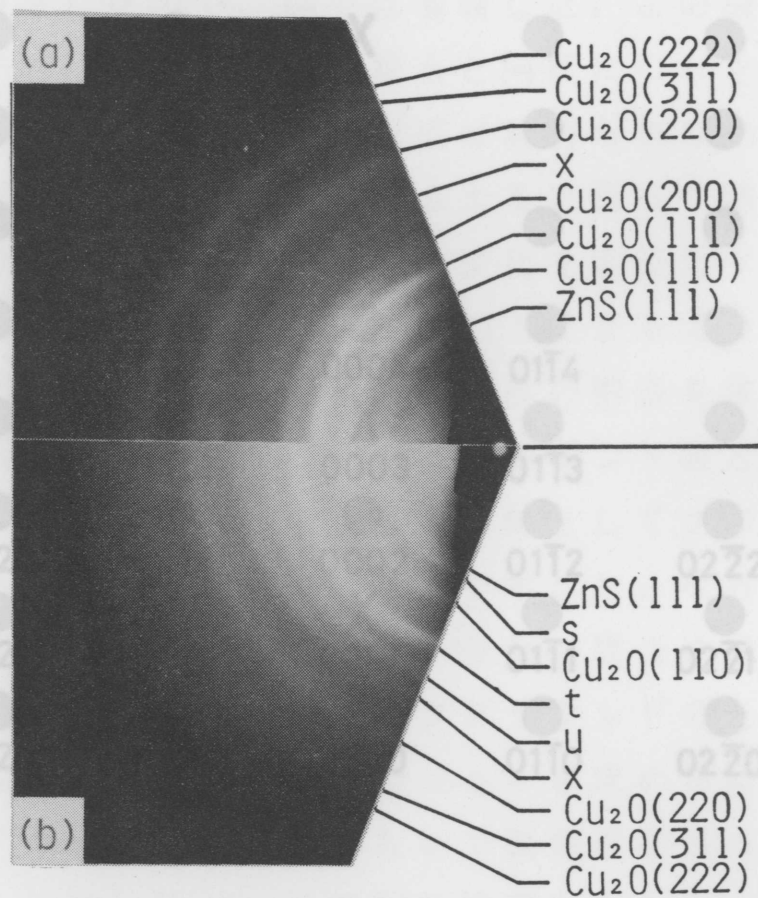


Fig.6-4 Theoretical RHEED pattern from (0001)

Fig.6-3 RHEED patterns of Cu/ZnS(111) double films on Si(111). (a) was obtained from 50 Å thick Cu deposition; and (b) from 100 Å thick Cu deposition. Both films were exposed to air after the deposition.

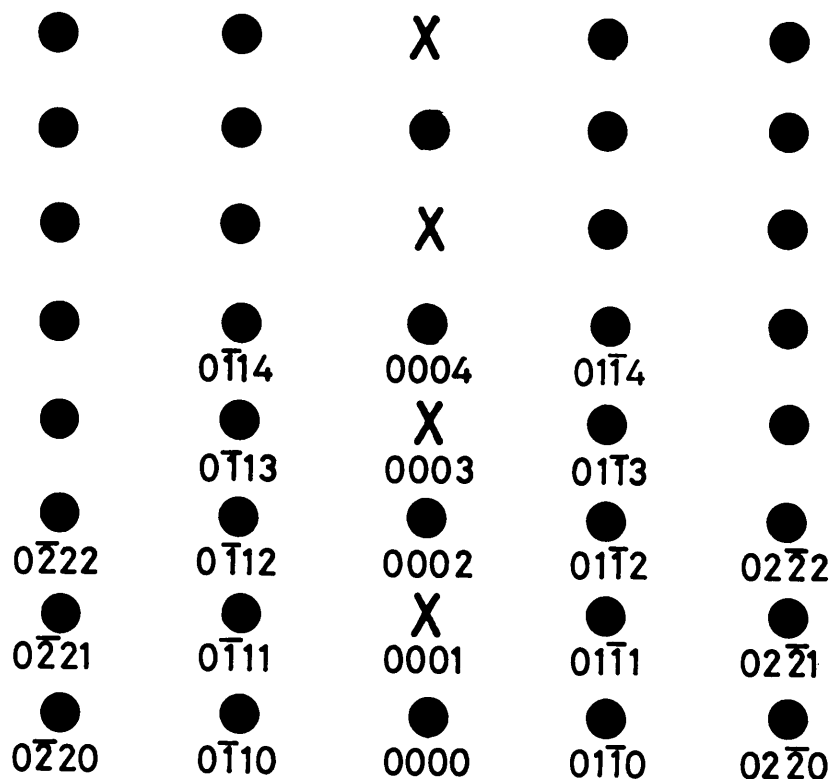


Fig.6-4 Theoretical RHEED pattern from (0001) oriented wurtzite surface. Beam parallel to the  $[\bar{2}110]$ . x indicates spots due to double diffraction.

ZnO それ自体の量を反映していると考えられる。そこで、熱処理によって形成されたZnOの(0002)面による回折強度のCuの膜厚による変化を求めた。

測定結果をFig. 6-5に示す。蒸着したCuの膜厚は(a)が0、(b)が10 Å、(c)が20 Å、(d)が50 Åである。なおCuの膜厚が100 Åの場合、回折強度がさらに強く、測定レンジを代えて測定したので、図では省略した。この図から、X線回折測定においても、RHEEDの場合と同様にCuを蒸着しない場合には熱処理を行ってもZnOの形成は認められないこと、これに対してCuを蒸着すると、その量がふえるに従って熱処理後ZnOの回折強度が増すことがわかる。この変化を定量化するために、それぞれの薄膜試料の基板であるSi(111)による回折強度を基準とし、それに対するZnO(0002)の回折強度の割合を求め(本実験で使用したX線回折装置では、回折強度をカウント数として出力されるようになっている)、Cuの膜厚を横軸としてプロットした。その結果をFig. 6-6の曲線(a)で示した。なお、Cuの膜厚が10 Åや20 ÅのようにCuの量が少ない場合にはZnO(0002)の回折が弱く、回折強度の値がバックグラウンドのとり方によって大きく変動する。Fig. 6-6の(a)を求めるにあたってのバックグラウンドは、Cuを蒸着しないで熱処理を行ったもの(Fig. 6-5の(a))についての回折強度とした。

Fig. 6-6の曲線(a)に示されたプロットの幅はバックグラウンド及びCuの各膜厚での試料の数回にわたる測定によって求められたばらつきを表わしている。Cuの膜厚が20 Å以上では回折強度のプロットの幅は狭く、大きな誤差はないことがわかる。ZnOの相対強度とCuの膜厚との関係はFig. 6-6の(a)で示されているように、Cuの膜厚が約50 Åまでは、ほぼ直線状であり、その傾きは約1.8である。この範囲では、蒸着されたCuが空气中でCu<sub>2</sub>Oとなり、アルゴン中での熱処理による固相反応によりZnSと反応してZnOが形成されるものと思われる。



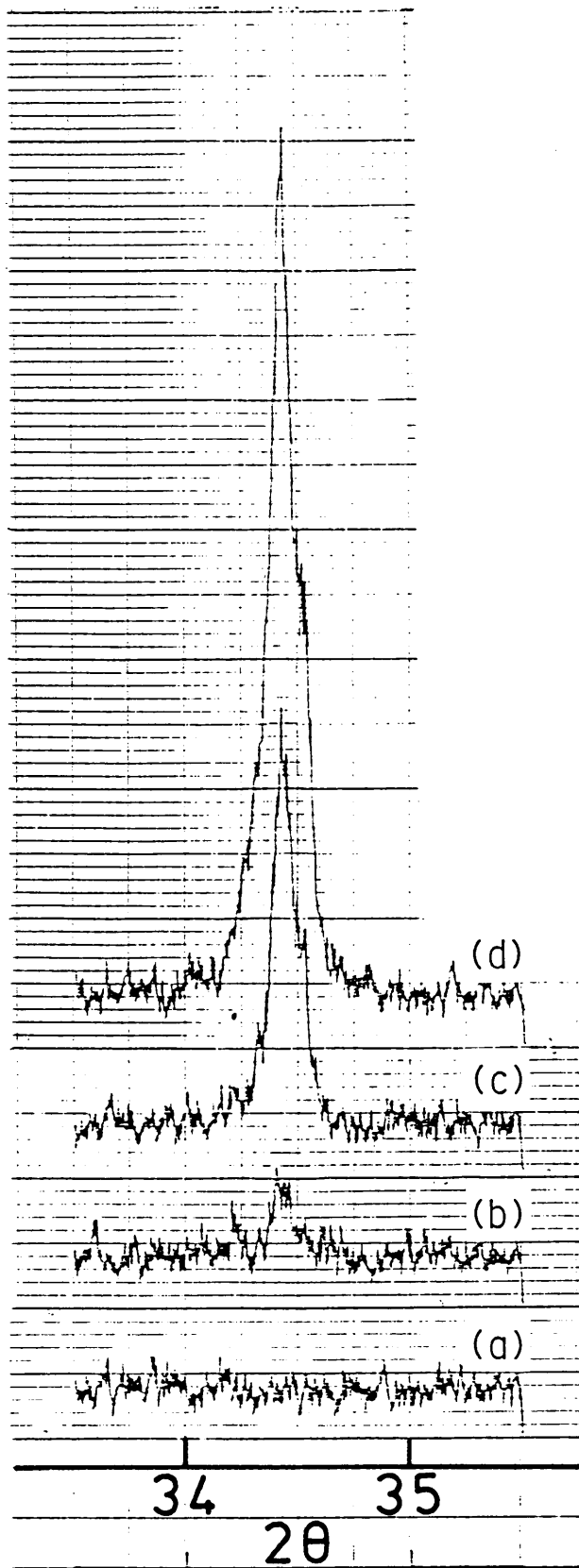


Fig.6-5 X-ray diffraction peaks of ZnO(0002) after heat-treatment of Cu/ZnS:Cl double films on Si(111) in Ar gas. Cu film thickness are 0 Å for (a); 10 Å for (b); 20 Å for (c); 50 Å for (d).

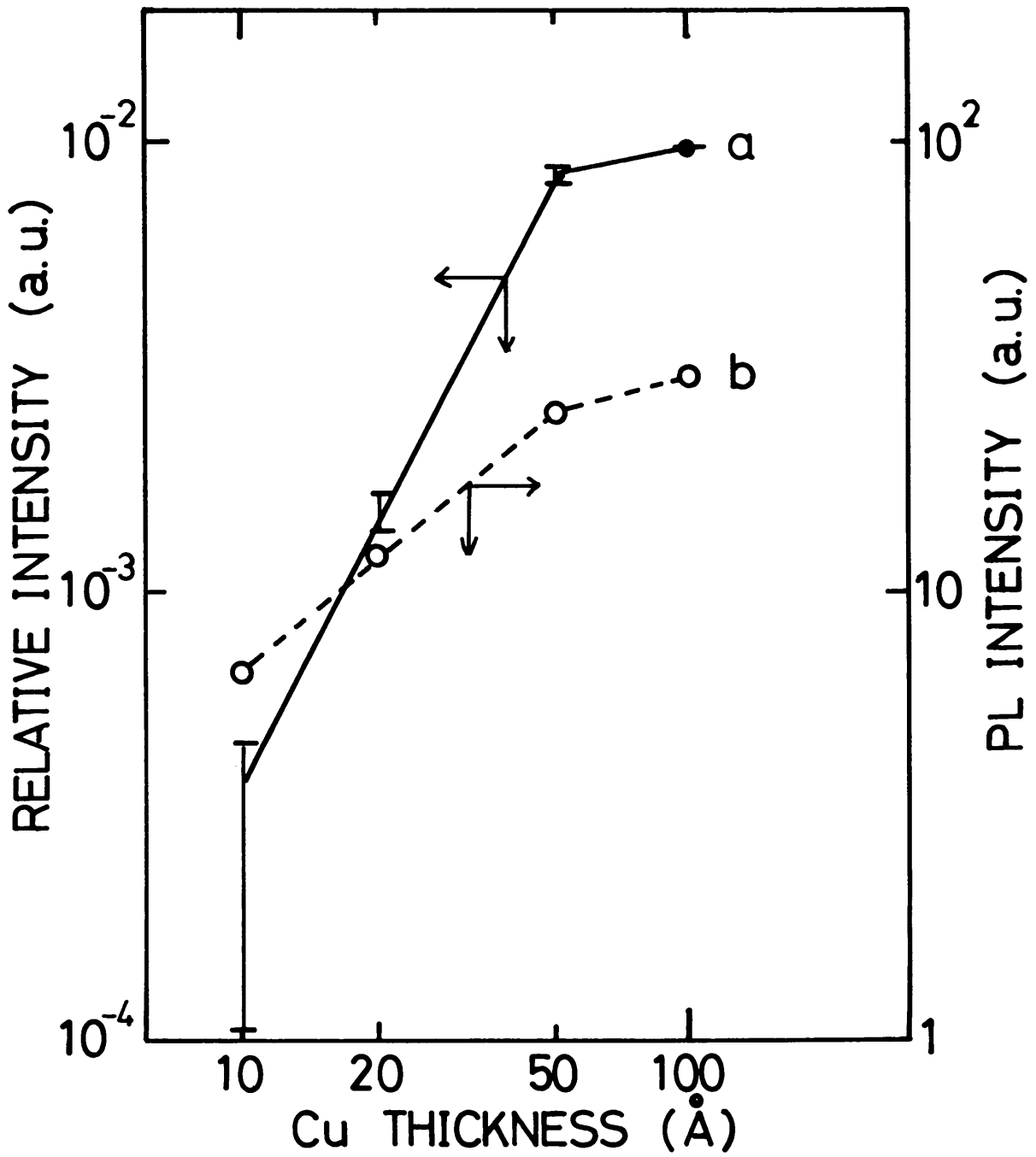


Fig.6-6 Dependence of X-ray diffraction intensity of ZnO(0002) (a) and PL intensity (b) on the thickness of Cu films.

Cuの膜厚が約 $50 \text{ \AA}$ を越えると、ZnOの相対強度がほぼ飽和の状態になる傾向を示した。

### 6. 3. 3 薄膜表面の形状

6. 3. 1及び6. 3. 2で示されたようなCuの蒸着及び熱処理によるZnS薄膜表面の構造の変化が形状とどのような関係があるかを調べるために、光学顕微鏡による薄膜表面の観察を行った。その結果をFig. 6-7に示す。図において、(a)～(e)は熱処理前、(f)～(j)は熱処理後の表面を示している。また蒸着したCuの膜厚は(a)及び(f)は0、(b)及び(g)は $10 \text{ \AA}$ 、(c)及び(h)は $20 \text{ \AA}$ 、(d)及び(i)は $50 \text{ \AA}$ 、(e)及び(j)は $100 \text{ \AA}$ である。Cuを蒸着しても表面は蒸着しない場合の表面即ちZnS薄膜のみの場合(図のa)と同様の平坦な面であることが(b)～(e)図からわかる。また、Cuを蒸着しない場合には熱処理を行っても膜面に大きな変化が認められないが(図のf)、Cuを蒸着して熱処理を行うと、図の(g)～(j)にみられるように表面に黒い粒子が現れ、しかも、その密度がCuの増加と共に増加していることがわかる。

光学顕微鏡による観察結果を詳しく調べるため、熱処理によって形成された粒子及び膜面のSEMによる観察を行った。結果の一例をFig. 6-8に示す。図の(a)はFig. 6-7における(f)に、図(b)及び(c)はFig. 6-7における(i)に対応するSEM像である。また、図の(c)は倍率を(b)の $1/4$ にし、視野を拡げたものである。図の(a)から、Cuを蒸着しない場合即ち表面がZnS薄膜のみであれば、熱処理による膜面の変化は殆ど認められないことがわかる。また図の(b)及び(c)からFig. 6-7の(g)～(j)にみられた黒色の粒子は表面にほぼ平行に成長した六角板状の結晶であることがわかる。表面の微細構造は図の(b)からわかるように、無数の六角形の結晶(表面のRHEEパターンからZnOと同定される)からなっている。

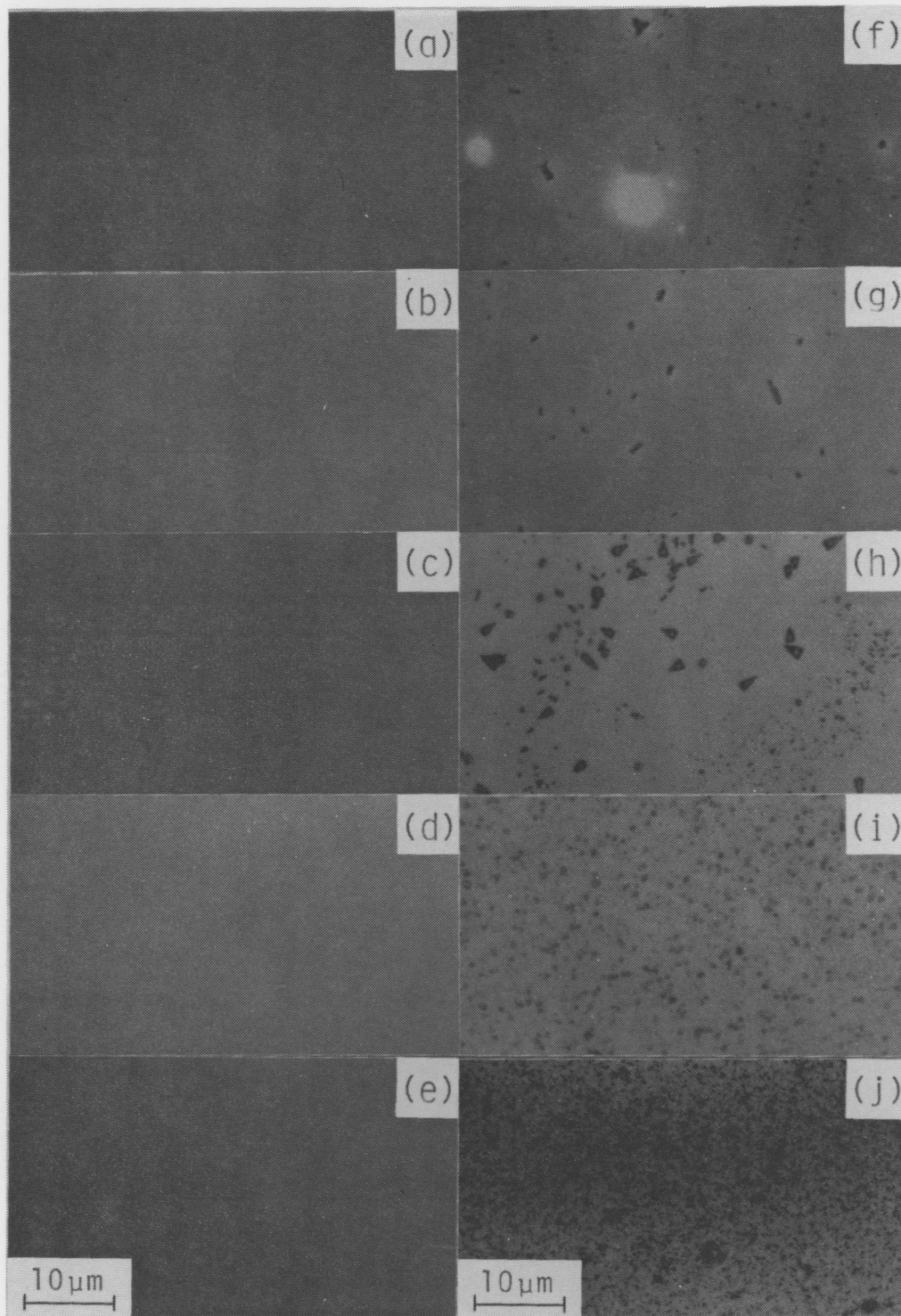
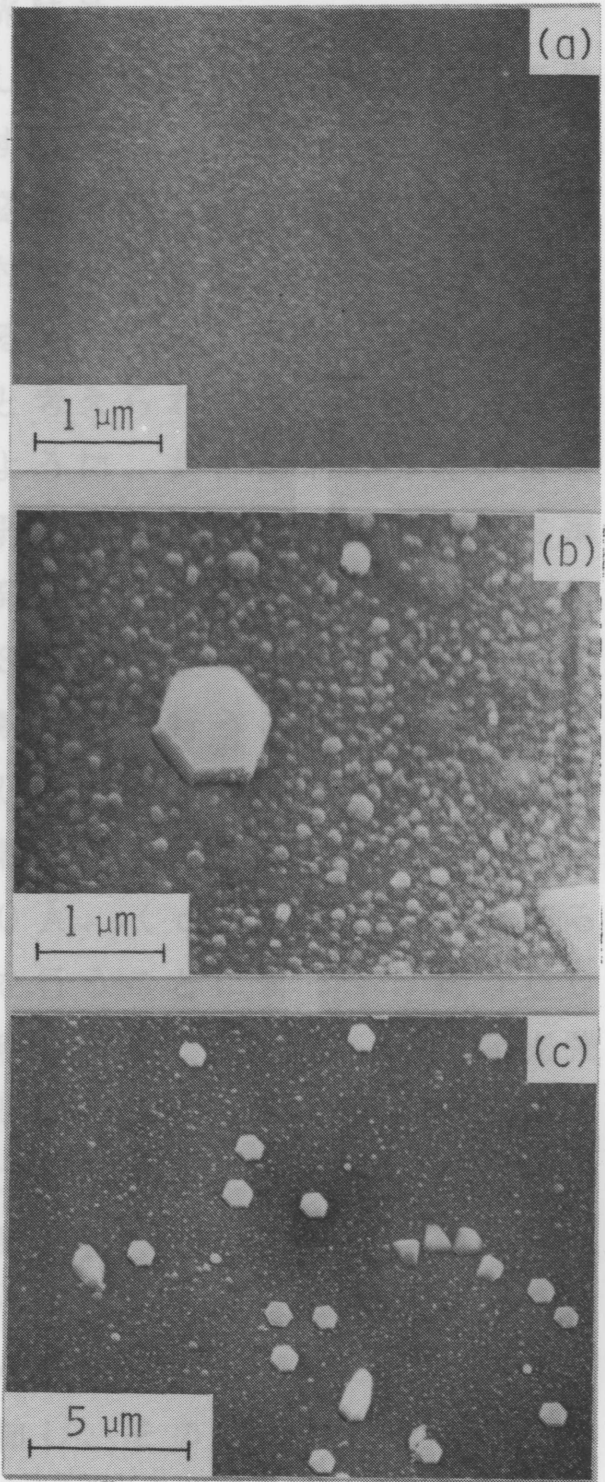


Fig.6-7 Changes of optical micrographs of Cu/ZnS:Cl films on Si(111) depending on Cu film thickness and heat-treatment in Ar gas. (a)~(e) show before; and (f)~(j) after heat-treatment. Cu film thicknesses are 0 Å for (a) and (f); 10 Å for (b) and (g); 20 Å for (c) and (h); 50 Å for (d) and (i), and 100 Å for (e) and (j).

6. 3. 4 発光

ZnSを蒸着し、青色発光を示す。蒸着後、熱処理により青色発光は自己発光中心の形成には、不可欠である。よって、この発光がCuの濃度が蒸着後、熱処理により青色発光が加に促って増加膜厚との関係を示されるような結晶に示された各ス



起により斑点状の弱理しても発光の状態て述べたように、蒸着発光を示すZnS:Clを示す青色発光は自己発光中心の形成には、不可欠である。よって膜に取り込まれたCuの割合は約10%。アルゴン気流中で600℃で蒸着されたCu(50Å)の膜厚の増加に伴って、Cuの膜厚の増加に伴って、発光強度とCuの膜厚との関係を示した。Fig. 6-9は、Fig. 6-8の(b)が約50Åまでは、ほぼ直線的に増加している。従って、この範囲では、蒸着されたCuの量にはほぼ比例して発光強度が増加していることがわかる。Cuの膜厚が50Åを超えると、Fig. 6-8の(a)で示されたZnOの相対強度と同様に飽和の傾向を示した。

Fig.6-8 Scanning electron micrographs of (a) ZnS:Cl film, and (b) and (c) Cu(50Å)/ZnS:Cl film on Si(111) after heat-treatment in Ar gas.

### 6. 3. 4 発光特性

ZnSを蒸着しただけの薄膜試料は紫外線励起により斑点状の弱い青色発光を示すだけで、しかも、これを熱処理しても発光の状態には殆ど変化が認められなかった。6. 2. 1で述べたように、蒸発源はCℓを共付活剤として含む自己付活青色発光を示すZnS : Cℓ蛍光体である。従って、蒸着された薄膜が示す青色発光は自己付活による発光と考えられる。自己付活青色発光中心の形成には、第4章で述べたように、共付活剤の存在が必要不可欠である。よって、この発光が弱いということから、ZnS薄膜に取り込まれたCℓの濃度が蒸発源のそれに比べて小さいと推測される<sup>10)</sup>。

しかし、ZnS薄膜の上にCuを蒸着し、アルゴン気流中で600℃、1時間の熱処理を行うことにより薄膜は紫外線励起による青緑色の発光を示した。Fig. 6-9に熱処理後の薄膜試料の発光特性を示す。蒸着したCuの膜厚は(a)が10 Å、(b)が20 Å、(c)が50 Å、(d)が100 Åである。この図から、Cu蒸着後、熱処理を行うことによって、約500 nmにピークを持つ青緑色の発光が現れること、及び、その発光強度がCuの膜厚の増加に従って増加していることがわかる。そこで、発光強度とCuの膜厚との関係をプロットしたところ、Fig. 6-6の(b)で示されるような結果が得られた。なお、発光強度は、Fig. 6-9に示された各スペクトルの最大値と半値幅との積とした。Fig. 6-6の(b)からわかるように、Cuの膜厚が約50 Åまでは、ほぼ直線的に増加し、その傾きは約0.9である。従って、この範囲では、蒸着されたCuの量にほぼ比例して発光強度が増加していることがわかる。Cuの膜厚が50 Åを越えると、Fig. 6-6の(a)で示されたZnOの相対強度と同様に飽和の傾向を示した。

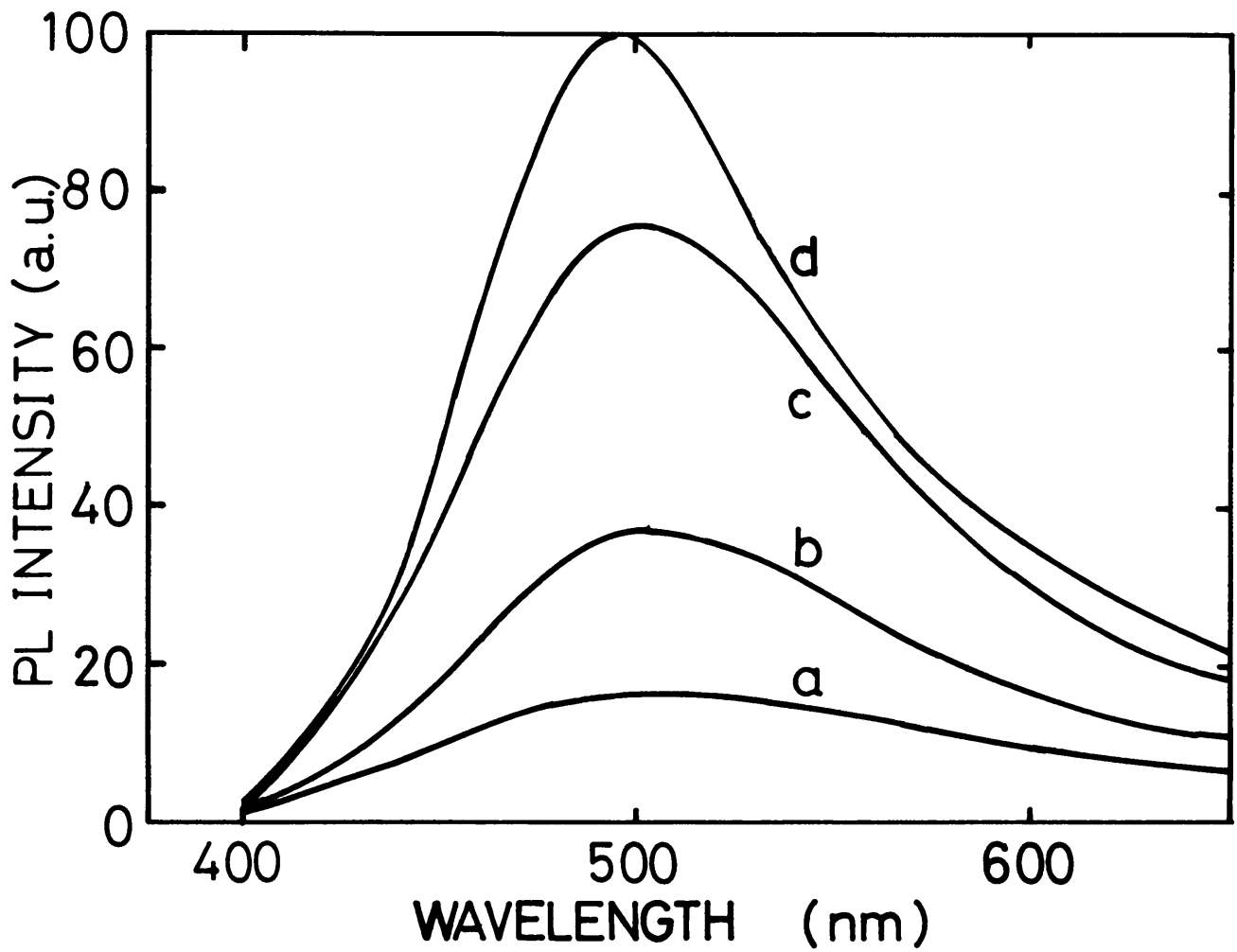


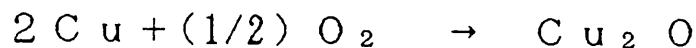
Fig.6-9 PL spectra of Cu/ZnS:Cl films on Si(111) after heat-treatment in Ar gas. The measurement was made under 370 nm excitation at room temperature. Cu film thicknesses are 10 Å for (a); 20 Å for (b); 50 Å for (c); 100 Å for (d).

## 6. 4 考 察

本実験において、ZnS薄膜（Clを含む）上にCuを蒸着して、その表面からのRHEEDパターンによりCu<sub>2</sub>Oが見出されたことは、蒸着の過程で真空中の残留ガスによるものか、あるいは蒸着後一旦空気中に取り出したときに酸化されたものかのいずれかであるが、Cu薄膜の表面が室温においても容易に酸化されることが報告されており<sup>11,12)</sup>、Cu<sub>2</sub>Oが生成することは考えられる事柄である。そして、更に、アルゴン雰囲気中での熱処理によってZnOが生成したことは、ZnがCuよりも酸素に対する親和力が大であることから、また、Cu-Zn合金の酸化において、Znが常に選択的に酸化されること<sup>13)</sup>から考えても妥当であると思われる。

このように、ZnO薄膜の生成には、その前段階としてCu<sub>2</sub>Oの生成が必要であり、更に、そのCu<sub>2</sub>O/ZnS複合膜の熱処理が必要である。即ち、ZnOの生成過程は

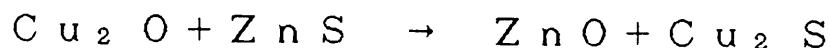
- (1) Cu蒸着膜の酸化によるCu<sub>2</sub>O/ZnS複合膜の形成  
Cuの酸化



において、室温におけるギブスの自由エネルギー変化 $\Delta G_{298}$ は熱力学データ<sup>14)</sup>より $-34.6\text{ kcal}$ となり、平衡定数 $K_p$ は $\Delta G = -RT \ln K_p$ から $K_p = 2.2 \times 10^{25}$ となることから、蒸着されたCuは酸化されてFig. 6-3に示したようにCu<sub>2</sub>Oが生成されると考えられる。

- (2) 固相反応によるZnOの生成

Cu<sub>2</sub>O/ZnS複合膜の固相反応



において、600℃でのギブスの自由エネルギー変化 $\Delta G_{873}$ は $-20.1\text{ kcal}$ となり、 $K_p = 3.7 \times 10^3$ となることから、600℃での熱処理によるZnOの生成は十分に考えられることである。



以上のようにしてZnOが生成されると考えられるが、Cuの膜厚が100 Åのとき、Fig. 6-6の曲線aで示したようにZnOの生成量が飽和の傾向を示すのは、Fig. 6-3 (b)に示したように蒸着されたCuがすべてCu<sub>2</sub>Oにならずに一部はCu<sub>2</sub>O以外の未知の物質((b)の回折環s, t, u)になることによると考えられる。

電子顕微鏡にエネルギー分散形X線分光器を取り付け、薄膜試料の元素分析を行った結果をFig. 6-10 (a)及び(b)に示す。Cuを蒸着せず、また、熱処理も行わないとき(a)と、Cuの膜厚が50 Åで且つ熱処理を行ったとき(b)とを比較すると、後者の試料中にCuが存在していることは明らかである。

ZnSを共付活剤と共にCuで付活すると青色(450 nm付近にピーク)又は緑色(520 nm付近にピーク)の発光が得られることはよく知られている<sup>15)</sup>。本実験での発光がZnSによる発光であるか否かについて検討しなければならないが、以下に述べる四つの実験事実から、本実験での発光はZnOによるものと考えられる。

- (1) Fig. 6-9に示されているように、本実験において作製された熱処理後の試料の発光は約500 nmにピークがあり、Cu付活ZnS蛍光体の発光のピーク位置に合っていない。
- (2) 6.3.4で述べたように、ZnS薄膜において、共付活剤であるClの濃度が小さくて、ZnSへのCuの付活による発光中心の形成が期待できないと思われる。
- (3) Fig. 6-6の(a)及び(b)から、ZnOの(0002)面による回折の相対強度の対数を横軸に、発光強度の対数を縦軸にとってプロットすると、発光強度と生成されたZnOの量との間に或る相関関係がある(Fig. 6-11)。この図は、Cuの付着量を含んでいない。直線の傾きは約1/2である。
- (4) 不純物をドーピングしないZnOは500 nm付近にピークを持

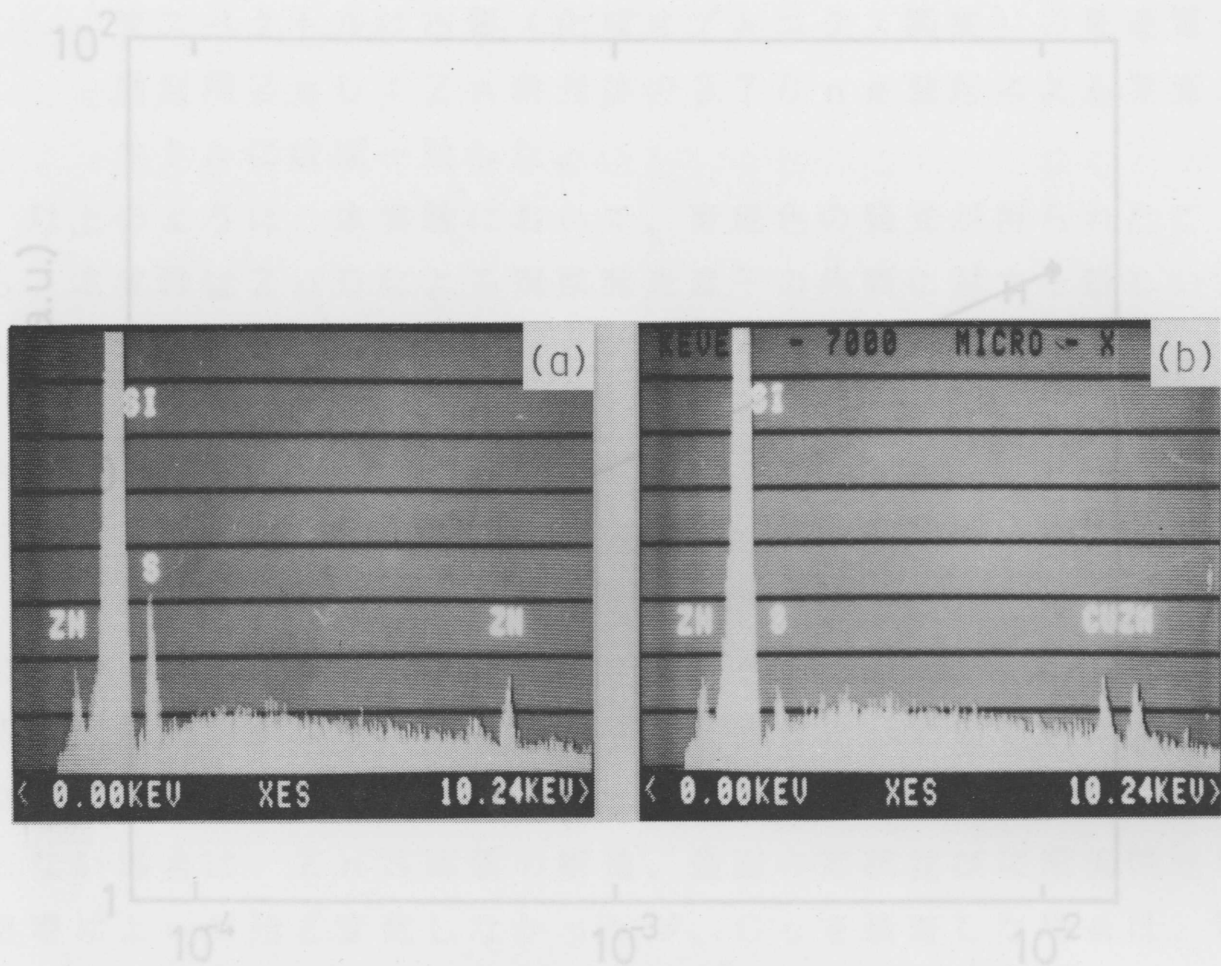


Fig.6-10 Element analysis of Cu/ZnS:Cl films on Si(111) using energy dispersive X-ray spectrometer. (a) was obtained from ZnS:Cl film on Si without Cu film; (b) after the deposition of 50 Å thick Cu film on ZnS:Cl/Si and heat-treatment in Ar gas. heat-treatment of Cu/ZnS:Cl films on Si(111).

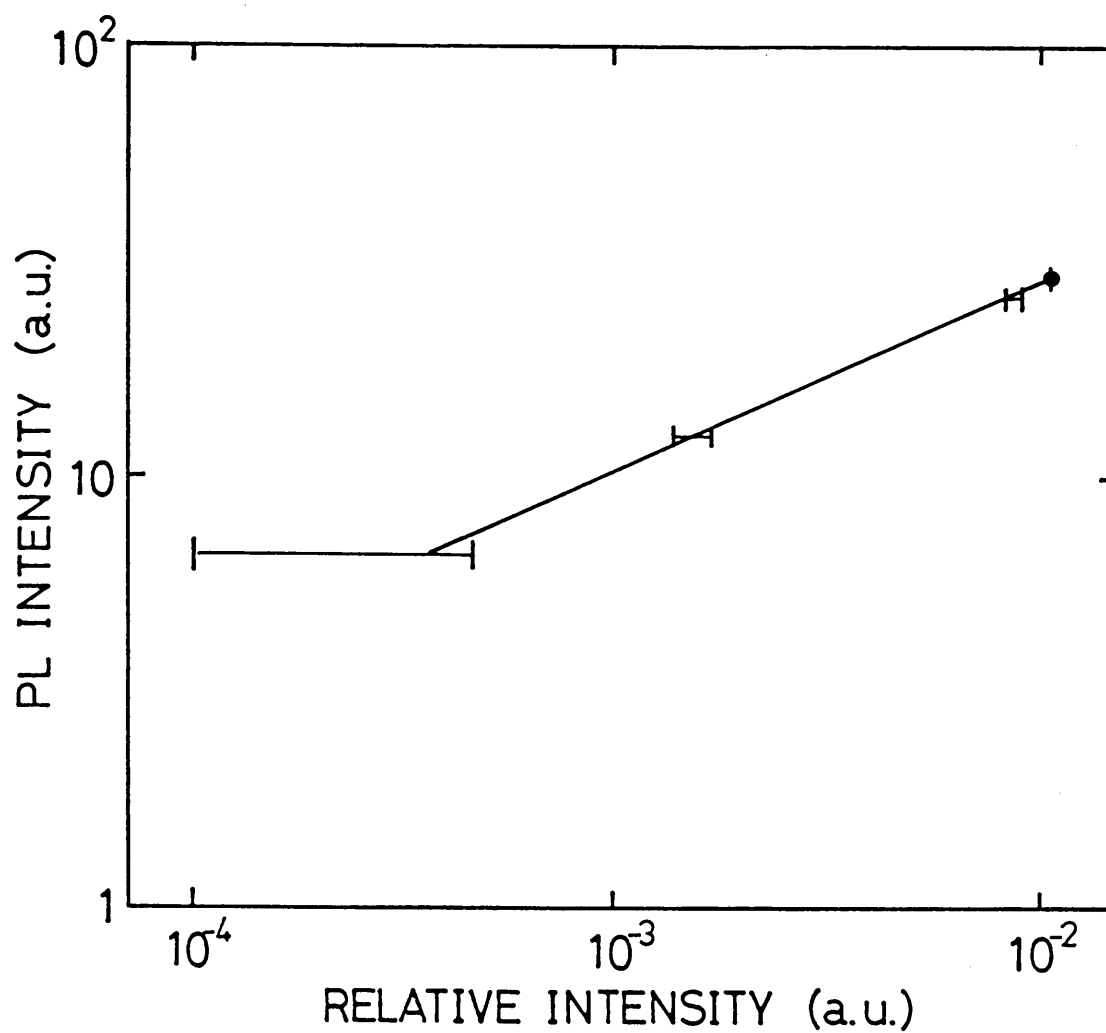


Fig.6-11 PL intensity vs. X-ray diffraction intensity from ZnO(0002) formed on the surface after heat-treatment of Cu/ZnS:Cl films on Si(111).

つ青緑色の発光を示し、この発光はZn過剰なZnOのnative defectによると考えられている<sup>5)</sup>。本実験で得られた発光スペクトルは市販（化成オプトニクス(株)製）の低速電子線励起用ZnO:Zn蛍光体の370nm励起による発光スペクトルにほぼ一致した。

以上のように、本実験において、青緑色の発光が得られたことから、本実験はZnOによる薄膜発光素子の作製に対する新しい方法を示唆するものと思われる。

## 6.5 おわりに

Si(111)基板上に基板温度200℃で真空蒸着によりZnS:Cl薄膜をエピタキシャル成長させ、ひき続いて、その上にCuを蒸着した。蒸着後試料を蒸着装置より取り出して電気炉に移しアルゴン雰囲気中で、600℃、1時間の熱処理を行った。Cuを蒸着しない場合は、ZnS薄膜の構造、表面の形状並びに発光特性は熱処理によって殆ど変化しなかったが、Cuを蒸着した場合は、計算膜厚が50Åまでは、Cu蒸着膜は酸化を受けてCu<sub>2</sub>Oとなり、その後の熱処理によりZnOのエピタキシャル薄膜が形成された。Cuの膜厚が100Åの場合には、熱処理前の段階でCu<sub>2</sub>O以外の物質も形成され、熱処理により形成されたZnOの量は飽和の傾向を示した。このことから、ZnS薄膜が、Cu蒸着膜の酸化によって生じたCu<sub>2</sub>Oと熱処理により反応してZnOが形成されると考えられる。形成されたZnOは六角板状の大小の結晶粒で、その六方底面は膜面にほぼ平行であった。また、その密度はCuの膜厚の増加と共に増加した。

Clを含むZnSを蒸着しただけでは、熱処理の有無にかかわらず、青色の弱い発光しか認められなかったが、Cuを蒸着し、熱処理を行うことにより、約500nmにピークを持つ青緑色の発光が得られた。発光強度はCuの膜厚が50ÅまではCuの膜厚にほぼ

比例し、 $100 \text{ \AA}$ では飽和の傾向を示した。青緑色の発光はZnOによる発光であると考えられる。

このような方法は、Si(111)基板上のZnS薄膜(Clを含む)上に青緑色の発光を示すZnOエピタキシャル薄膜を作製することができるので、薄膜発光素子の新しい作製方法となり得ると考えられる。

## 参 考 文 献

- 1) 中鉢憲賢：応用物理 46(1977)663.
- 2) T.Shiosaki,S.Ohnishi,Y.Hirokawa and A.Kawabata:Appl. Phys. Lett. Lett. 33(1978)406.
- 3) A.Shimizu,M.Kanbara,M.Hada and M.Kasuga: Jpn. J. Appl. Phys. 17(1978)1435.
- 4) T.Minami,S.Tanaka,M.Yamanishi and T.Kawamura:Jpn. J. Appl. Phys. 18(1979)1617.
- 5) T.Minami,H.Nanto and S.Takata:J.Luminescence 24/25 (1981)63.
- 6) P.S.Nayer and A.Catalano: Appl. Phys. Lett. 39(1981) 105.
- 7) 中西洋一郎, 村上弘三, 島岡五朗：静岡大学電子工学研究所 研究報告 17(1982)55.
- 8) 中西洋一郎, 村上弘三, 島岡五朗：真空 27(1984)441.
- 9) 中西洋一郎, 村上弘三, 島岡五朗：第43回応用物理学会学術講演会予稿, 29p-T-1(1982.9).
- 10) A.Vecht:Physics of Thin Films,G.Hass and R.E.Thun ed. (Academic Press,New York and London,1966)Vol.3,p.165.
- 11) J.W.Lane and G.Shimaoka:Bull. Am. Phys. Soc.13(1968) 951.
- 12) G.Shimaoka and J.W.Lane:Electron Microscopy (EMSA 1968), C.J.Arcenaux ed.(Claitor's, Baton, Rouge, Louisiana, 1968)p.390.
- 13) I.Iitaka and S.Miyake:Nature 137 (1936)457.
- 14) O.Kubaschewski and C.B.Alcock:Metallurgical Thermochemistry 5th edition (Pergamon Press,Oxford,1979)378.
- 15) S.Shionoya:Luminescence of Inorganic Solids,P.Goldberg ed.(Academic Press, New York and London,1966)p.205.

ZnSを用いた薄膜発光素子を作製するための基礎的研究として、主に薄膜の作製条件、構造解析及び構造と発光特性との関係を非晶質、多結晶基板及び単結晶基板のそれぞれについて詳細に研究した。得られた研究結果を総括すると次のようである。

- (1) 非晶質又は多結晶基板上のZnS薄膜の結晶構造及び薄膜中の $Mn^{2+}$ イオン濃度と蒸着時基板温度との関係について詳細に研究し、ZnS:Mn薄膜EL素子の発光特性の基板温度依存性は薄膜の結晶構造及び薄膜中の $Mn^{2+}$ 濃度に対する依存性に帰着されることを見出した。また、最大輝度を示すEL素子の作製のための最適基板温度は約200℃であることを見出した。
- (2) ZnS薄膜を共付活剤を含むZnS粉末中で熱処理することにより、紫外線励起により約450nmにピークをもつ波長純度の極めて優れた青色発光を示すZnS:Ag, Cl薄膜を作製することができた。
- (3) ZnS単結晶薄膜を作製する目的でSi(111)単結晶基板上に高真空中でZnSを蒸着した結果、エピタキシャルZnS薄膜を作製することができた。更にSi基板の表面状態とZnS薄膜のエピタキシーとの関係をXPSにより明らかにした。このようなSi上のエピタキシャルZnS薄膜をEL素子化することができれば、優れた結晶性及び膜質に基く効率及び輝度の向上が達成され、また膜厚を薄くすることによる低電圧駆動化が実現できるものと考えられる。
- (4) ZnS薄膜のSi基板上への蒸着中適度な低速電子線照射によりZnS薄膜のエピタキシーが著しく改善されることを見出し、最適の電子線照射密度を明らかにした。
- (5) 従来、真空蒸着法により作製することが困難であったエピタ

キシャルZnO薄膜を、Si基板上にエピタキシャルCu/ZnS複合膜を作り、固相反応を用いることにより作製することができた。このエピタキシャルZnO薄膜は高輝度の青緑色の発光を示し、新しい興味ある薄膜発光素子材料として期待できる。

本研究における以上の結果は、いずれも従来のEL材料の研究では全く明らかにされていなかったものである。今日のELディスプレイ・パネルの中心的存在である薄膜EL素子の発光特性は、発光層薄膜の作製条件に負うところが極めて大であるため、これらの基礎的研究の結果は今後のEL素子の研究・開発に必要な高輝度化、低電圧化、フルカラー化の研究に寄与するところ大であり、将来のELディスプレイ・パネルの発展に貢献するものと考えられる。



## 謝 辞

本研究を進めるにあたり、終始御指導を戴いた静岡大学電子工学研究所島岡五朗所長に深く感謝致します。島岡教授には研究に対する取り組み方等研究に関する重要な事柄につき適切な御教示を賜り感謝に堪えません。

また本論文をまとめるにあたり御指導御助言を戴いた同研究所山本達夫教授、山田祥二教授、萩野実教授、助川徳三教授、熊川征司教授、同工学部藤安洋教授に心からお礼を申し上げます。

さらに本研究を行うにあたり、多大なる激励を戴いた本学名誉教授高木克己先生にはここに深く感謝の意を表します。また鈴木佳子技官には終始御協力と激励を戴き本論文を完成させることができました。ここに心から感謝の意を表します。

さらに本学工業短期大学部大下正秀教授並びに以西雅章助手にはエネルギー分散形X線分光器による元素分析、同桑原弘教授には分光透過率の測定、本学工学部中村高遠助手にはESRの測定に対してそれぞれ御援助と有益な御助言を賜りました。これらの方々に対しましても厚くお礼申し上げます。また荒木徹、萩田正巳、河村和彦の諸氏には終始一方ならぬお世話になりました。厚くお礼申し上げます。

実験を行うにあたり種々の御援助を戴いた化成オプトニクス(株)・吉野正彦氏、シャープ(株)・中村武司氏、浜松ホトニクス(株)・村林岑生氏には心より感謝致します。

最後に、本研究の遂行にあたり材料部門並びに電子工学研究所の多くの方々に大変お世話になりました。ここに深く感謝致します。