

研究ノート

高周波スパッタリング法によるリン薄膜の作製

青森職業訓練短期大学校 柴田 清孝・葛西 清和

Preparation of Phosphorus Thin Films with
RF-Sputtering Method

Kiyotaka Shibata, Kiyokazu Kasai

要 約 黒リン結晶の大面积化を図るための一方法として、ターゲットに赤リン粉末を用いた高周波スパッタリング法によるリンの薄膜化を検討した。その結果、リン原子のスパッタが生じ、黄リン膜が形成されており、黒リン薄膜作成法としての可能性を示唆していた。

I まえがき

V属元素の一つであるリンには、赤リン、黄リン、黒リンなど多くの同素体が存在する⁽¹⁾が、明確な分類同定はなされていない。黄リン (P_4) は純度の高いものは白リンとも呼ばれ、常温では非常に不安定でかつ猛毒である。赤リンは、常温では安定であり毒性はないが発火性を有している。これに対し黒リンは、常温・常圧下における安定相である。黒リンは斜方晶系の層状構造 ($A11$) を持ち、約0.3eVの狭いエネルギーギャップを持つ単体のp形半導体であり⁽²⁾、化合物半導体と比較して物性制御および結晶作成が容易と思われる。また、種々の物性に二次元的な層状構造に起因する興味深い異方性が観測されており、さらに、層間化合物の母結晶材料に利用可能である。しかし、結晶作成時の体積変化が大きいことから、ビスマスフラックス法⁽³⁾、水銀溶剤法⁽⁴⁾、高温・高圧法⁽⁵⁾による結晶成長が行われているにすぎない。高温・高圧法では、大きなバルクの単結晶を得られるが、高温・高圧を作るための特殊装置を必要とする。ビスマスフラックス法は、装置は比較的単純でかつ容易に結晶を育成できるが、得られる結晶は非常に小さい針状結晶である。水銀溶剤法で得られる黒リンは、多結晶である。従来法で黒リンを合成する際の難点は、

白リンから黒リンへの変換時の体積変化が大きいことであり、作成時に高圧が必要であったり、溶剤に溶かし込んだりという束縛条件下でのみ合成が可能である。黒リンの持つ狭いエネルギーギャップは、近赤外、赤外域の光デバイスとしての可能性を示すものであり、近年この方面の研究が進展している⁽⁶⁾。黒リンを半導体光デバイスとして利用するためには、単結晶の大型化、大面积化が必要とされる。そこで、本報告では、黒リン結晶の大面积化を図るため、半導体薄膜の作成や新素材の開発に広く用いられているスパッタリング法を用い、前述の結晶育成方法とは異なる方法で黒リン薄膜の作製を試みたのでその結果について述べる。スパッタリングされた粒子のエネルギーは、数eVと比較的大きく黒リン薄膜作製に有効であると思われる。

II 実験方法

スパッタリングのターゲット材料としては、取扱いの容易さ安全性の面から安定かつ無毒の高純度赤リン粉末を用いた。赤リンにおけるスパッタ現象のしきい値は、昇華熱の値から3.6-5.2eV程度と概算される。また、赤リンのスパッタ率は実測されていないが、周期表での周囲元素のスパッタ率および昇華熱の値⁽⁷⁾から、Si、Geよ

りも高いスパッタ率が期待される。スパッタされた粒子が、基板に付着し堆積すると薄膜が形成される。この際、ガス圧、基板の種類および基板温度等の条件により種々の形態の薄膜が作製される。薄膜形成時に黒リンを作製するには、黒リンの凝集エネルギーよりも大きなエネルギーでリン原子を基板に衝突させる必要がある。黒リンの凝集エネルギーは、約 $3.7\text{eV/atom}^{(8)}$ と求められている。スパッタされた粒子のエネルギーは、数eVにピークを持ち、高エネルギー側に裾を引く分布となっている⁽⁹⁾。この事は、スパッタリングされたリン原子には黒リンの凝集エネルギーよりも大きなエネルギーを有した粒子が存在しており、スパッタリングによる黒リン作製の可能性を示している。

高周波スパッタリング装置 (SPF-210B、日電アネルバ) は、周波数13.56MHzの汎用タイプであり、スパッタリングターゲットとして高純度赤リン粉末 (99.9999%、フルウチ化学) を、基板としてアルミナ基板 (25×25mm、フルウチ化学) を用いた。

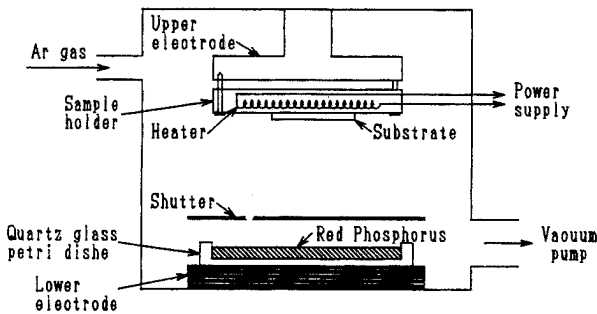


図1 チャンバー内の概略図

スパッタリング装置の真空チャンバー内の配置図を図1に示す。赤リン粉末は、石英ガラスシャーレ (φ90×10mm) に入れ、チャンバーの下部電極に置いた。石英ガラスシャーレは充分洗浄し、あらかじめ100W、30分間のスパッタリングを行った。アルミナ基板は、上部電極の基板加熱用試料ホルダーに取り付けた。真空チャンバー内を 10^{-6} – 10^{-7} (Torr)の真空度まで排気した後、アルゴンガスを導入して放電を開始させる。アルゴンガス圧は 5×10^{-4} (Torr)程度である。その後、シャッターを開き120分間のスパッタリングにより成膜を

行う。スパッタリング終了後、基板の冷却を行ったのちに取り出し、膜の状態を観察し、X線回折による評価を行った。

スパッタリングは、アルゴンガス圧一定とし、リン膜成長の最適条件を見いだすべく、スパッタリング電力と基板温度を表Iのように変化させを行った。

表I スパッタリング条件

	スパッタリング電力 (W)	基板温度 (°C)
a)	100	室温(水冷)
b)	100	100
c)	100	200
d)	100	350
e)	250	200

III 実験結果および検討

表Iのいずれの条件においても、黄色の透明物質が基板に付着することが確認された。この物質は、約50°Cで液体となることから、黄リンと考えられる。このことは、赤リン→黄リンの転換プロセスが生じたことを示しており、赤リンがスパッタされて基板にリン原子が付着したものと考えられる。X線回折の測定直後、付着した膜が溶けているのが確認されたが、これはX線照射時の基板加熱によるものと思われる。種々のスパッタ条件下で作成された膜のX線回折の結果を図2に示す。主なピークは、アルミナ基板の回折ピークと一致しており、基板からの回折線と考えられる。また、基板温度およびスパッタ電力の上昇により20–30°付近に低いブロードなピークが観測されたが、これは基板温度の上昇に伴うアニール効果で基板の結晶性が変化したことの影響と考えられる。

黒リンを作製するためには、その凝集エネルギーよりも大きなエネルギーの原子を必要とする。スパッタリング粒子は凝集エネルギーよりも大きなエネルギーを持つ粒子が存在するが、同時に比較的小さいエネルギーの粒子も同時に存在する。両粒子の比率がリンの成膜に関係している可能性が考えられる。本実験の加速電圧は、100Wのスパッタリング電力で約1kVであるので両粒子の比率は約2:1で高エネルギー粒子の方が多数存在

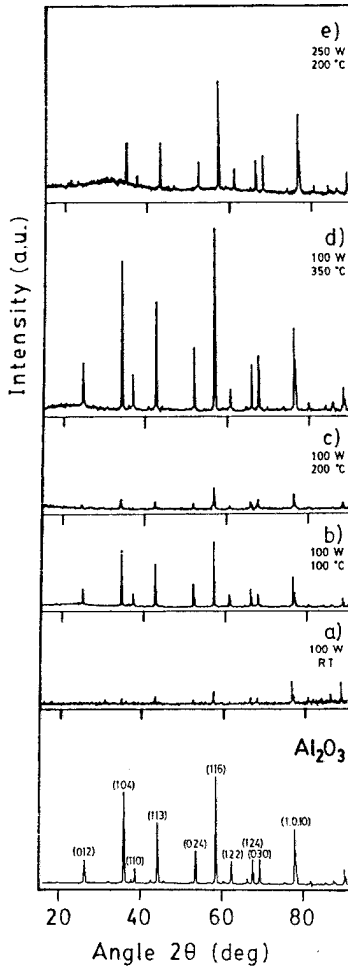


図2 スパッタリング法によるリン膜のX線回析結果。
スパッタ条件は、表Iによる。

している。さらに高エネルギー粒子の比率を高めるためには、加速電圧を高くするかスパッタガスを変更することが考えられる。加速電圧すなわちスパッタリング電力の増加は、ターゲット粉末自体を飛散させるためターゲットの形状を考慮しなくてはならない。本実験において、300Wでのスパッタリングの結果、赤リン粉末の飛散により以後の実験の継続は困難となった。

黒リンを高周波スパッタリング法で作製するための最適条件を見出すために、基板温度とスパッタリング電力を変化させた。しかし、本実験の範囲内では黒リン薄膜の付着は認められなかった。しかしながら、赤リン粉末から黄リン膜は作製されており、黒リン膜作製の可能性は期待できるものと考えられる。今後、アルゴンガス

圧、放電電力等の変化や、赤リンターゲットの形状等を工夫することにより黒リン作製のための最適条件を見出すことが必要と考えられる。

IV あとがき

高周波スパッタリング法により、高純度赤リン粉末をターゲットとして黒リンの薄膜化を試みた。その結果、リン原子のスパッタリングが生じ、黄リン膜が作製されていることが確認された。このことは、黒リン薄膜作製の可能性を示唆しているものと考えられ、今後、黒リン作製に関するスパッタリングの最適条件を見出すことが課題として残された。

なお、本研究の一部は平成3年度指定研究により行われた。

[参考文献]

- (1) 大橋 茂 編：無機化学全書 IV-6 "リン"、丸善 (1965)87.
- (2) R.W.Keys: Phys.Rev., 92 (1953) 588.
D.Warshauer: J.Appl.Phys., 34 (1963) 1853.
- (3) M.Baba,Y.Nakamura,K.Shibata,A.Morita and H.Yamada: Jpn.J.Appl.Phys., 30 (1991) L1947.
- (4) M.Baba,F.Izumida,Y.Takeda and A.Morita: Jpn.J. Appl.Phys., 28 (1989) 1019.
- (5) H.Krebs: "Inorganic Synthesis", Vol. , Mcgraw-Hill, (1963) 60.
- (6) P.W.Bridgman: J.Am.Chem.Soc., 36 (1914) 1344.
- (7) 早川、和左："薄膜化技術"、共立出版(昭和57年) 77.
- (8) K.J.Chang and M.L.Cohen: Phys.Rev. B33 (1986) 6177.
- (9) 吉田貞史："薄膜"、培風館(1990) 42.