

## Cd-Sn 酸化物および Cd-Sn-In 酸化物透明導電膜 (I)

宮田 直之\*・三宅 清司\*・中岡 秀章\*\*

Transparent Electrical Conductive Cd-Sn Oxide and Cd-Sn-In Oxide Films

Naoyuki MIYATA, Kiyoshi MIYAKE and Hideaki NAKAOKA

## ABSTRACT

Recently transparent conductive films have been studied in order to find these wide applications on electro-optic devices. The purpose of our study is to obtain cadmium stannate films with high electrical conductivity and high optical transparency in the visible region. The film was prepared on Pyrex glass, quartz and soda-lime glass plate by chemical spray deposition to find an optimum range of substrate temperature.

Aqueous solution of cadmium chloride, stannic chloride, and indium chloride was adopted for spray. These films were deposited on a substrate in the range of temperature from 400°C to 900°C, and high transparent conductive film was obtained, an optimum temperature was found to be in the range from 500°C to 600°C. Under these conditions, the film prepared from Cd : Sn, 10 : 1 spray solution has a sheet resistance 800 ohms/square, and the film deposited from Cd : Sn, 3 : 1 has a sheet resistance 1200 ohms/square. The optical transmission of Cd-Sn-In films in the visible region depends on the amount of In dopant.

The electrical sheet resistance of these films was reduced by heat treatment in O<sub>2</sub> atmosphere for 30-120 minutes at 200°C, and the decrease in sheet resistance during the heat treatment was about 30%. The optical transmission of Cd-Sn film was about 80 % in the visible and near-infrared region, and increase in the optical transmission was about 10% by heat treatment for 30 minutes.

## 1. 序 論

金属酸化物を用いた透明導電膜として現在、実用または、研究されているものは3つある。その1つは SnO<sub>2</sub> を主成分としたもので、エレクトロルミネッセンスパネルに用いるため1950年頃から研究されているものである<sup>(1,2)</sup>。他の1つは In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を主成分とするもので、SnO<sub>2</sub>系膜より可視光に対する透過率が優れ、1960年頃、光導電体である CdS の電極として研究され始めたものである<sup>(3,4)</sup>。

第3の透明導電膜は Cd-Sn 酸化物を主成分とするもので、初めは物理的な立場で研究され、酸素不足型半導体であることが Nozik により確かめられた<sup>(5)</sup>。その応用的研究として Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> 透明導電膜に関する詳細が発表されたのは1974年のことである<sup>(6)</sup>。

これら3つの系の透明導電膜の研究は、工業的応用の立場から、光電装置その他の製作に適した製法に関するものが多いが、光電装置の進歩に伴い、その製作に特に適したものとして高周波スパッタリング (RF スパッタリング) 法による膜の研究が最も盛んに行なわれている。RF スパッタリング法による膜の製作には、Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> の組成を持つ酸化物焼結体をカソードとして用いるものであるが、スパッタリング装置の性能と大きさから、この方法による膜の製作には制限がある。

しかしながら、固体撮像装置、ことに、電荷結合型撮像装置のような、極めて微細な構造を持つ光電装置の透明導電電極としては、この方法によるものが適しているため、Cd-Sn-O系のみならず、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系膜の製作も試みられている<sup>(7,8)</sup>。

この研究は、微細な構造を持つ透明電極ではなく、

\* 電子工学科

\*\* 電気工学科学生 (現在、森精機株式会社)

また、光電装置以外の応用にも適した膜の製作方法として広い応用範囲を持つ化学スプレー法による透明導電膜の性質に関するものであって、前に報告した、 $\text{In}_2\text{O}_3$  系の透明導電膜に関する研究と一環をなすものである<sup>(9,10)</sup>。また、 $\text{In}_2\text{O}_3$  系に関するものは、 $\text{In}_2\text{O}_3$  を主成分とし、 $\text{SnO}_2$  を数%程度含む組成の膜が最も優れた性質を持つ事がわかったが、これは、2つの酸化物を成分とするものであった。

この研究の目的は、 $\text{CdO}$ 、 $\text{SnO}_2$  および添加物として  $\text{In}$  を含む3成分系の透明導電膜の化学スプレー法による製作方法と最適組成を知る事である。その基礎的知識は  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  なる化学量論的組成を参考とし、 $\text{CdO}$ 、 $\text{SnO}_2$  の2成分系から研究を始め、次いで、 $\text{In}$  を添加して最適組成を知ることとした。この報告は、2成分系の膜の製作とその性質、並びに、スプレー液中の  $\text{Cd}:\text{Sn}$  (原子比) が 3:1 を基にし、 $\text{In}$  を添加したときの膜の光電性質に関するものである。

## 2. 試料膜の製作と実験条件

化学スプレー法による透明導電膜の製作は、古くは、水平に置かれたホットプレート上に基板を置き、垂直方向からスプレーした。また、スプレーの持続時間が長いと、基板表面の温度降下が著しく、結果として膜は層毎に異なる電気抵抗を持つ事になった。

$\text{Cd-Sn}$  酸化物系の膜の製作時における基板温度の変動は、後で述べるように、 $\text{In}_2\text{O}_3$  系の膜に比較して、膜の電気抵抗に与える影響は大きい。

この実験で、膜の製作に用いた装置は円筒型電気炉と、炉心管端に近接して配置したガラス製スプレー装置であって、試料膜の基体であるパイレックス製ガラス基板は電気炉の中心均熱部に、スプレー方向にほぼ直角に保持した。その配置は前回報告に示してある<sup>(9)</sup>。基板の大きさは  $20\text{mm} \times 12\text{mm} \times 1.5\text{mm}$  であって、温度は基板保持台の基板に接した位置に固定したクロメル-アルメル熱電対により測定した。

試料の製作時の温度は  $400^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$  の範囲であって、低い温度では基板として軟質ガラスが使用できるが、本研究では、すべての試料をパイレックスガラスの基板上に製作し、他の実験と比較しやすいようにした。また、スプレー装置や、スプレー条件も、前回報告にあるように、スプレー液の化学的汚染や、噴霧の条件が変動しないような注意を払い、化学スプレー法により製作した膜の特性比較ができるよう配慮した。

試料膜の厚さは、 $500\text{Å} \sim 1000\text{Å}$  であるが、主として厚さ  $700\text{Å}$  の膜を用い、製作には前回報告同様、1

回1秒の断続スプレーを行ない、基板温度の降下を  $10^\circ\text{C}$  以内とし変動を避けた。実験は、初めに、 $\text{Cd-Sn}$  酸化物の2成分系の膜について行ない、次いで、 $\text{In}$  を添加した膜について行なったが、 $\text{In}$  を添加した3成分系の膜の製作についても、2成分系の膜の製作とほぼ同様の条件で行なった。

スプレー液は水溶液を用いた。膜の金属成分である  $\text{Cd}$ 、 $\text{Sn}$ 、および、 $\text{In}$  はいずれも塩化物を用い、試薬特級の  $\text{CdCl}_2 \cdot 5/2 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ 、および、 $\text{InCl}_3$  を蒸留水に溶解し所望の組成のスプレー液を調製した。 $\text{InCl}_3$  を添加しない2成分系のスプレー液の製作で  $\text{Cd/Sn}$  原子比の大きい場合、水溶液の均質性を得るための注意、また、不純物混入を避けるための注意も前回報告同様である。

試料膜の厚さの測定は繰返し干渉膜厚計(スローン社製)を用い、電気抵抗の測定には、主として4探針比抵抗測定器を用いた。また、膜の光の透過率の測定にはダブルビーム自記分光光度計(日立製作所323型)を用い、波長  $3400 \sim 7000\text{Å}$  の範囲で膜の透過性を調べた。用いた試料膜の総数は200個である。

## 3. 実験結果

$\text{Cd}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{In}$  の酸化物より成る膜の電氣的、光学的性質も、 $\text{In}$ 、 $\text{Sn}$  の酸化膜より成る膜と同様に、組成、製作温度に強く依存すると推定し、まず、 $\text{Cd-Sn}$  酸化物透明導電膜の性質から調べることにした。その結果をもとに、 $\text{In}$  の添加の影響をより詳細に調べ、透明導電膜として最も望ましい、組成、および、製作条件を決める事にした。

### 3.1 $\text{Cd-Sn}$ 酸化物透明導電膜

膜の製作に用いたスプレー液中の  $\text{Cd/Sn}$  の原子比は  $1/1 \sim 40/1$  の範囲であって、基板の温度範囲は  $420^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$  とし、所定の組成のスプレー液を使用し、異なる基板温度で膜を製作した。Fig. 1に示したように、製作した膜の面積抵抗は基板の維持温度に強く依存し、また、組成によっても桁の異なる値となる。何れの組成でも特定の基板温度で最低の面積抵抗を持ち、また、その最低値も組成に依存し、ある組成の膜が最小の値を持つことが判る。

しかしながら、その最小値も  $\text{In-Sn}$  透明導電膜の面積抵抗の最小値に比較すると一桁程度高く、その値は図に示したように  $1\text{k}\Omega/\square$  に近い特に、 $\text{In-Sn}$  酸化物膜に比較すると、製作時の基板温度に対する依存度が強く、組成と最低面積抵抗の関係を求めると、

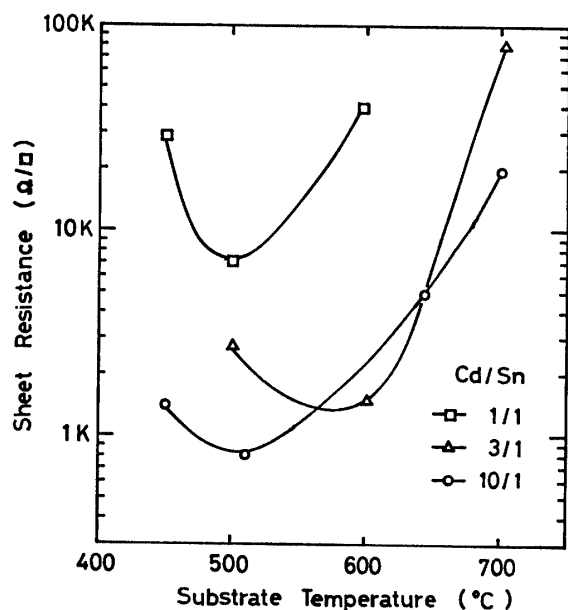


Fig. 1 Sheet resistance vs. Substrate temperature.

Fig. 2 のように測定点はバラツキを生ずる。

Fig. 2 の横軸は、スプレー液中の Cd と Sn 原子比を原子百分率に換算し、Sn 含有率を示したもので、図からわかるように、Sn の含有率約 10% の液を用いた場合、面積抵抗の最小値を示すことが判る。

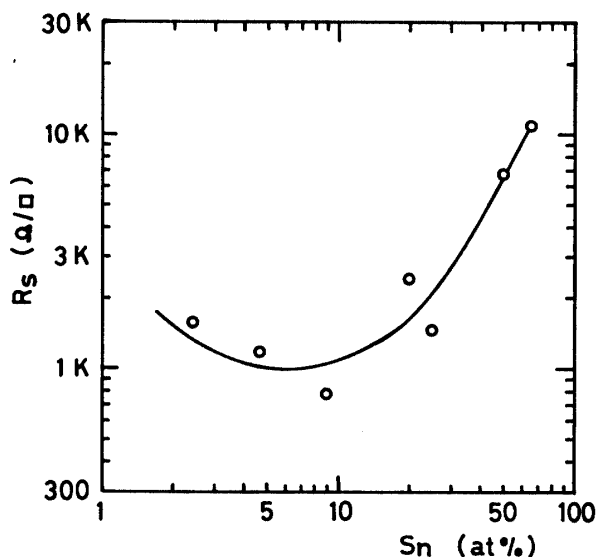


Fig. 2 Sheet resistance vs. Sn in metallic components (at%).

Fig. 3 は、製作時の基板温度を一定とし、スプレー液の組成を種々の値にした場合の代表的例である。図に示すように、基板温度が 500°C の時は、液中の Sn の含有率が 3%~10% の範囲では、面積抵抗は 1 kΩ/□前後で、液の組成の違いによる抵抗値の変動は比

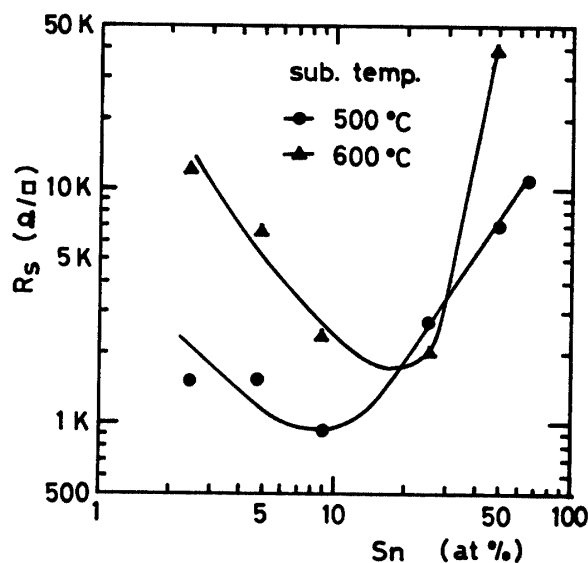


Fig. 3 Sheet resistance of films

較的少ない。しかし、基板温度が 600°C の場合には、同じ範囲の Sn の含有率であっても、抵抗値は可成り高くなり、また、組成の違いによる抵抗値の変動も可成り大きい。

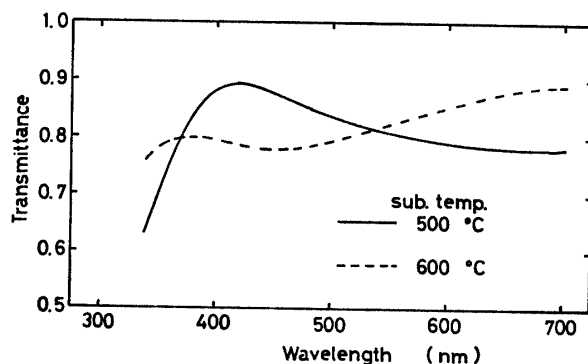


Fig. 4 Spectral transmittance of films

Fig. 4 は Cd/Sn 原子比が 3/1 のスプレー液を用いて製作した膜の分光透過率である。膜の製作時の基板温度の差異が膜の電気抵抗の大小を生ずると同時に、膜の光学的性質の上にも著しい差異を生ずることを示したものである。Fig. 3 に示したように、この組成における面積抵抗は、膜の製作時の基板温度に 100°C の差があっても、その値は他の組成の膜に比べ余り大きな差異はない。しかしながら、膜の分光透過率は 100°C の差、つまり、500°C の場合と 600°C の場合では著しい差異がある。

その差異の著しいものは、可視域で透過率の極大を示す波長であり、吸収端である。500°C で製作した膜

の吸収端は  $4000\text{\AA}$  付近にあると推定されるが、 $600^\circ\text{C}$  で製作された膜の吸収端は、少なくとも  $4000\text{\AA}$  より可成り短い波長のところにあると推定される。また、前者の透過率の極大値は  $4200\text{\AA}$  にあり、その値は90%に近い。これに対し、後者の透過率は、 $3800\text{\AA}$  付近で極大値、 $7000\text{\AA}$  付近で90%の最大値を示している。したがって、膜の構造は基板温度によって可成り異なるものと推定される。

これらの膜の性質は、膜の製作後、酸素雰囲気中で加熱処理を行なうと変化する。しかし、その条件によって膜の電気抵抗も光の透過率も安定な値をとる。熱処理温度が  $220^\circ\text{C}$  を超える時は、抵抗は非可逆的に変化し、初期値が高いものは、一般に、抵抗は減少し、反対に初期値の低いものは、一般に、抵抗は増加する。しかし、 $200^\circ\text{C}$  以下の熱処理を続けると、膜の抵抗は何れも減少し、処理温度に依存して90分～120分の加熱によりほぼ一定の値となる。

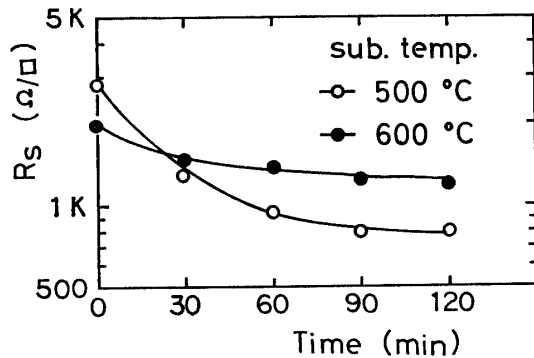


Fig. 5 Decrease in sheet resistance by heat treatment at  $200^\circ\text{C}$ .

Fig. 5は膜の熱処理による抵抗の減少の様子を示したものである。一般に、抵抗の初期値が高いものは比較的短い時間で抵抗は減少し、約90分で熱処理による抵抗の減少は終る。反対に初期の抵抗値の高い膜は、抵抗の減少は、一般に、緩やかであって、図に示すように、120分経過してもなお抵抗値が安定しないこともある。また、抵抗の減少率も、初期値の高いものの方が低いものより一般に大きい。このような現象は、前に報告したIn-Sn酸化物膜の場合にも観測されている。

Fig. 6は、熱処理による膜の分光透過率の変化を示したものである。膜は、スプレー液のCd/Sn原子比3/1、基板温度 $600^\circ\text{C}$ で製作したもので、これを $200^\circ\text{C}$ の酸素雰囲気中で30, 90, 120分、それぞれ加熱し、室温に戻し、分光透過率を測定したものである。

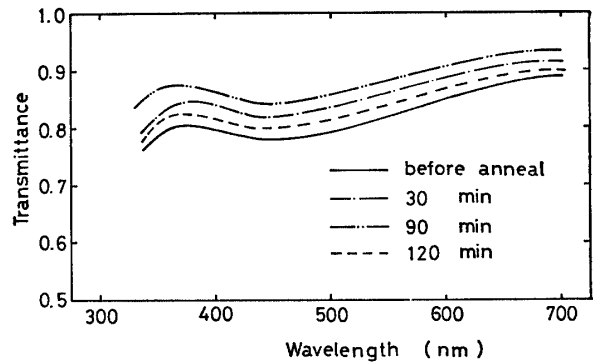


Fig. 6 Change in spectral transmittance by heat treatment at  $200^\circ\text{C}$ .

図に示したように、熱処理による分光透過特性の上には本質的な変化はない。しかしながら、電気抵抗の変化とは異なり、透過率は測定波長範囲で全般的に増減し、90分の加熱で、最大となり、これより再び減少することがわかった。したがって、熱処理の与える影響は、電気抵抗と可視域での分光透過率とは異なることがわかる。

### 3.2 Cd-Sn-In 酸化物透明導電膜

光導電体の透明電極として、CdOや $\text{In}_2\text{O}_3$ が試みられた例は古くにはあるが、これらの電気抵抗は何れも極めて高い。他方、CdOにInやCuを不純物として添加し酸素不足型の半導体とする試みはLakshmanによって行なわれている。(11)同様の効果をCdO膜反応性スパッタリングの条件を制御することにより確かめる試みもなされている。(12)

本研究では、Cd-Sn酸化物スパッター膜にInを添加し、同様の効果を確かめるため、スプレー液にIn $\text{Cl}_3$ を添加し、Cd-Sn-Inの塩化物水溶液を、Inを含め化学スプレー法と全く同様の方法で基板に堆積し膜を製作した。Inの添加は、前の実験に用いたCd/Snの原子比が3/1の水溶液を基準液とし、これにIn $\text{Cl}_3$ の一定量を添加し、Cd, SnおよびInの合計の中でのInを原子百分率であらわすようにした。Inの添加は2%～50%の範囲で行ない、In添加しない場合と同様の実験を試みた。

Fig. 7は、スプレー液に添加したInの原子百分率をパラメーターとし、膜の面積抵抗と製作時の基板温度との関係を示したものである。図からわかるように、Inの添加の効果は極めて顕著であって、規定の添加量の時の膜の面積抵抗の基板温度に対する依存度は、Inを添加しない膜のそれに比較して著しく低くなり、添加量が多い程、依存度は減少し、Inの添加

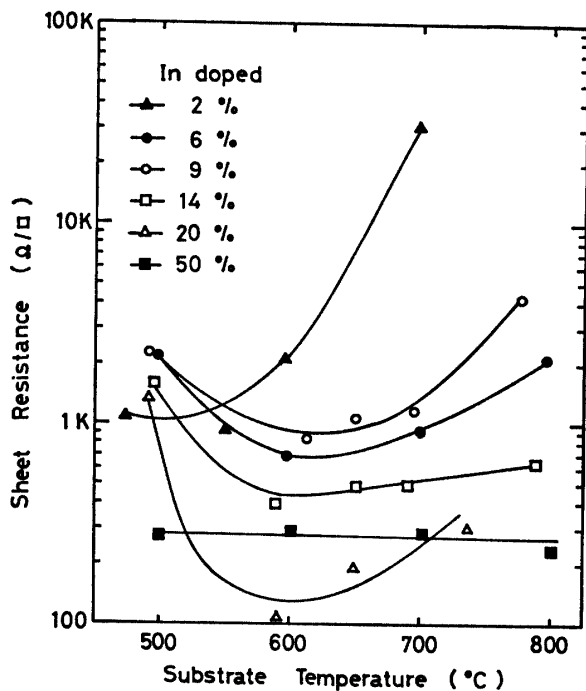


Fig. 7 Sheet resistance of In doped films vs. substrate temperature.

量が50%になると、試みた温度範囲では、殆んど、基板温度には依存しなくなる。

面積抵抗の In の添加量に対する依存度も高く、In の量が20%の時、基板温度600°Cで製作した膜の値は、In を添加しない時の値より1桁以上低くなる。また、In の添加量と抵抗の減少量とは比例していない。さらに、添加量が50%にもなると、600°Cで作られた膜の抵抗は逆に増大している。この事を、可視領域における分光透過率で見ると Fig. 8 のようになる。

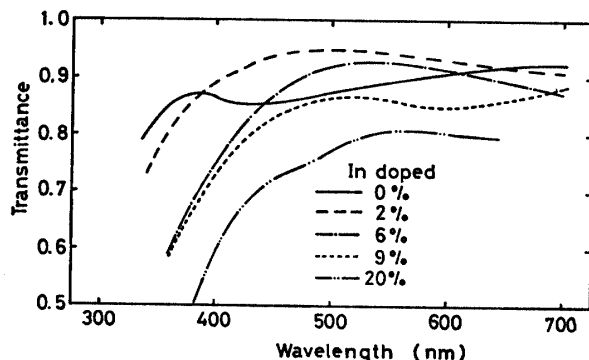


Fig. 8 Spectral transmittance of In doped films.

Fig. 8 は In を規定量づつ加え、基板温度600°Cで製作した試料膜の分光透過率であって、パラメーターは In の添加量である。図に示すように、In の添加

による分光透過特性の変化も極めて顕著であって、添加量により、その特性と透過率が著しくかわる。In 添加量が2%の試料は測定波長範囲では最高の透過率を示し、5000Åの光に対しては95%である。

In の添加量が増すと透過率の絶対値も、吸収端も、除々に変化し、20%添加した膜の透過率は、In を添加しない膜のそれより低下し、最高の値でも80%にしかない。また、吸収端は、In の添加量が2%でも長波長側に移動することが判る。7000Å以上の測定値は無いが、膜の電気伝導度は、赤外領域での透過率に関係があり、In の添加量6%と9%の膜の面積抵抗の大小関係は、それぞれの膜の分光透過特性の差に関係あると思われる。

In を添加した膜も、添加しない膜と同様、製作後の熱処理により膜の性質は変化する。前の実験と同様の熱処理条件、すなわち、酸素雰囲気中、200°Cの加熱を行った結果を Fig. 9、および、Fig. 10に示す。使用した試料膜は、いずれも、600°Cの温度で製作したものである。Fig. 9は熱処理時間と膜の面積抵抗の関係、Fig. 10は、30分の熱処理を行った膜の分光透過特性を、熱処理前の膜の分光透過特性と比較して示したものである。

Fig. 9に示すように、膜の面積抵抗は、In の添加量に関係なく、いずれも、加熱時間と共に減少する。また、初期の抵抗値の大小にかかわらず、120分間の熱処理では、抵抗は一定の値には達しない。図からわ

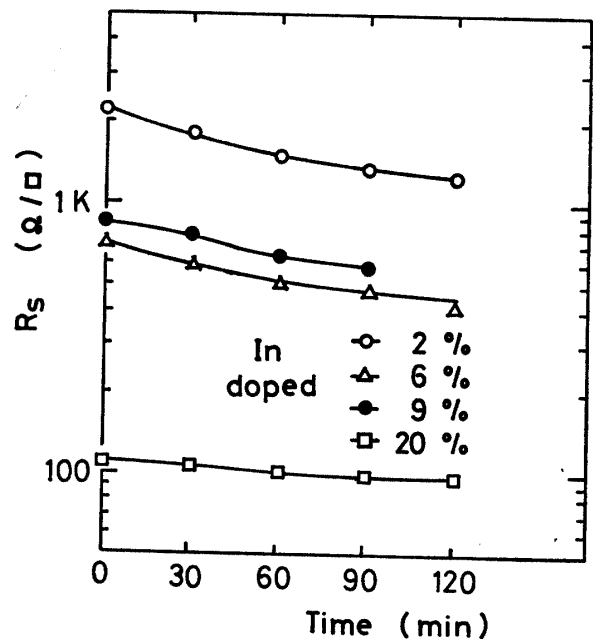


Fig. 9. Decrease in sheet resistance of the In doped films by heat treatment at 200°C.

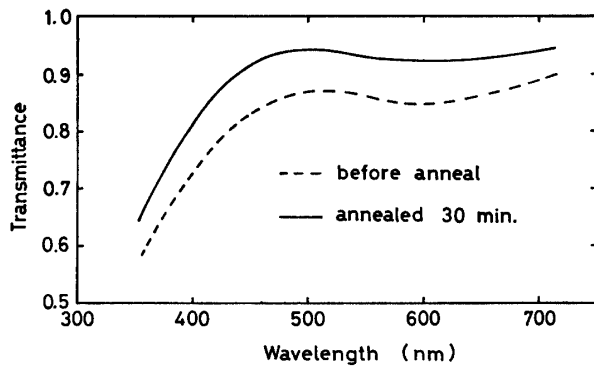


Fig. 10 Change in spectral transmittance of the In doped films by heat treatment at 200°C.

かるように, In の添加量の少ない時は, Fig. 5 の 600°C で製作した膜と同様の傾向を持つ。しかし, 抵抗減少の割合は, In 添加量の多い時の膜の方が少なく, 20%添加した膜では殆んど減少していない。

他方, Fig. 10 に示すように, 分光透過率の熱処理による変化は, Fig. 6 に示した In を添加しない膜の場合より著しい。30分間の熱処理による, 分光特性の変化は余り大きくはないが, 透過率は全域で増加し, 5000Å の波長で, 数%増加が見られる。

#### 4. 結果考察および結論

透明導電膜として, 現在研究または実用されている 3つの成分系列, すなわち, SnO<sub>2</sub> 系, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系, および, CdO 系の膜は, 製作方法の如何を問わず, 製作後の熱処理によって, 膜の抵抗は安定化する。それらの比抵抗は, それぞれ, 2~5×10<sup>-3</sup> Ω-cm, 2~4×10<sup>-4</sup> Ω-cm, および~1.6×10<sup>-4</sup> Ω-cm の程度である。また, SnO<sub>2</sub> そのものの比抵抗は 1.6~2.2×10<sup>-2</sup> Ω-cm, (2)同様に, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 2.3×10<sup>-4</sup>~1.3×10<sup>-3</sup>, (13,14)また, CdO は 3.7×10<sup>-4</sup>~1.45×10<sup>-3</sup> Ω-cm, (12)と報告されている。

現在, 殆ど透明導電膜はスパッタリング法により製作されており, 我々の得た結果と比較することは難かしいが, 上に述べたような, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdO の比抵抗の値と, ここで報告した, 化学スプレー法による膜とを比較すると, In を含まぬ膜の比抵抗の最低値は, 膜厚700Å として換算すると, ~10<sup>-3</sup> Ω-cm の程度である。また, In を20%を含む Cd/Sn 原子比 3/1 の膜の比抵抗の換算値も 10<sup>-4</sup> Ω-cm の程度に入る。

したがって, 膜の面積抵抗としては, 通常のスパッタリング膜と同程度のものが, 化学スプレー法によっても得られることが判る。しかしながら, In を含ま

ぬ膜の抵抗は, 製作時の基板温度に極めて敏感であり, In を含む膜に比較し抵抗値も 1桁高いので, 応用する場合, 用途に制限がある。この報告では, 主として, Cd/Sn の原子比が 3/1 の膜について実験を行っている。実用的な面積抵抗が得られるかどうかは In を含まぬ別の組成の膜について試みることにより明らかとなる。

他方, In を添加した膜は, 添加量の多い時は, 製作時の温度による抵抗の変動は少なくなり, 実用性は高く, 抵抗値も 10<sup>-4</sup> Ω-cm の程度となるが, 可視領域における分光透過率は減少する。したがって, 光電装置の中の受光装置の透明電極としては, 応用に制限が生ずる。また, 得られた結果は, Cd/Sn の原子比が 3/1 の膜を基にしたものであるから, この場合も, 膜が最小面積抵抗を示す組成で同様の実験を試みた結果により応用についての結論が得られることになる。

膜の製作条件による特性の差異は, 分光特性の上から詳細に検討し, 物理分析を試みる必要があるが, これは, In の添加をしない場合で, 最良の特性を示す組成の膜, および, その膜に In を添加した膜について行なう方が効果的であるとも考えられるので, 今回は試みなかった。少なくとも, 電気的, 光学的特性に関する限り, 化学スプレー法による膜も, スパッタリング法による膜も, 本質的な差異はないといえる。したがって, この研究で得られた結果は, 化学スプレー法を用いた方が実用的である用途に対して利用することが出来る。

終りに, 本研究を行なうにあたり, 多大の御援助を戴いた関係者各位に心からの感謝の意を表したい。

#### 参 考 文 献

- 1) J. Davis, U. S. Patent, 2,564,677, Ang. 21 (1951)
- 2) R.E. Atchison, Australian J. Appl. Sci., 5, 10 (1954)
- 3) Y. Sivonen & D. Boyd, Rev. Sci. Inst. 31, 992 (1960)
- 4) V. Williams, J. Electrochem. Soc., 113, 243 (1966)
- 5) A. Nozik, Phys. Rev. B, 6, 453 (1972)
- 6) A. Nozik, U. S. Patent, 3,811,953, May 21 (1974)
- 7) J. C. Fan & F. J. Bachner, J. Electrochem. Soc., 122, 1719 (1975)
- 8) B. M. Brown, et al, IEEE J, SC-11, No.1, P.128, (1976)
- 9) 宮田直之, 永松和典, 山口大学工学部研究報告, 28, 81 (1977)
- 10) 三宅清司, 宮田直之, 学術振興会第131委員会, 第85回研究会資料 P. 7 (1977)
- 11) T.K. Lakshman, J. Electrochem. Soc., 110, 584 (1963)
- 12) R.R. Mehta & S.F. Vogel, J. Electrochem. Soc., 119, 752 (1972)
- 13) R. Groth, Phys. Stat. Sol, 14, 69 (1966)
- 14) H.K. Müller, Phys. Stat. Sol, 27, 723 (1968)

(昭和52年10月12日受理)