

直流反応性スパッタ法による Cd-Sn 酸化物透明導電膜

宮田直之*・名尾 悟**・三宅清司*

Transparent Electrically Conducting Cd-Sn Oxide Films by D-C Reactive Sputtering

Naoyuki MIYATA, Satoru NAO, and Kiyoshi MIYAKE

Abstract

High conductive, transparent films of Cd-Sn oxide have been prepared by dc diode reactive sputtering of Cd-Sn alloys in Ar-O₂ mixtures. Alloy targets (Cd/Sn atomic ratio of 2 : 1) were utilized. Experiments have been carried out under the following conditions. The ratio of Ar/O₂ and the total pressure of gas mixture were ranged from 9/1 to 4/1, and from 1×10^{-2} to 6×10^{-2} Torr, respectively. The dc applied voltage was in the range of 1~3kV. The deposition rate of oxide films on glass or NaCl substrate was in the range of 5~60Å/min.

By the measurements of electrical resistances and optical transmissions, it was found that the properties of films greatly depended upon both the ratio of O₂ to Ar and O₂ partial pressure. Typical sputtered films with sheet resistance of 40 ohms/square, 85% light transmission at 500 nm have been achieved under the conditions of O₂ partial pressure range of 0.6 to 1.0×10^{-2} Torr. The lowest resistivity was 1.2×10^{-3} ohm-cm. Conductivity measurements in the temperature range from room temperature to 77°K indicated that the films were degenerate.

1. 序 論

光の透過率が高く、電気伝導性の良い金属酸化物薄膜の研究は、学術、応用の両立場から、過去20年にわたり極めて活発に行なわれてきた。初期の研究は、主として化学スプレー法による透明導電膜に関するもので、その対象は SnO₂ を主成分とするものであった。しかし、数年前より多くの研究でなされている方法は物理的方法であるスパッタ法であって、その対象は、固体光電装置の透明電極用の、あるいは、太陽エネルギー変換装置に利用される選択透過膜用の In₂O₃ を主成分とするものである。

金属酸化物の透明導電膜の製法に関する研究は極めて多く、化学スプレー (CSD) 法、chemical vapor deposition (CVD) 法、真空蒸着法、スパッタ法、および、それらに類する方法などである。最近、太陽エネルギーの変換装置の性能を高める目的で In₂O₃ に Sn を添加した選択透過膜の研究が行なわれている

が^{1,2)}、他方、Si を用いた固体撮像装置の透明電極としての分光透過特性が優れているため、種々の光電装置への応用研究も活発に行なわれるようになった³⁾。

この研究は、In₂O₃-SnO₂ 透明導電膜とほぼ同様の光電特性を持つ CdO-SnO₂ 透明導電膜に関するもので、Cd-Sn 合金をターゲットに用いた直流反応性スパッタ法による透明導電膜の製作とその性質に関するものである⁴⁾。多くの In₂O₃-SnO₂ 透明導電膜は、通常、高周波スパッタ法で作られ、成分酸化物を焼結して得た酸化物ターゲットを用いてあるが⁵⁾、反応性スパッタ法を用いた研究は少ない⁶⁾。

Cd-Sn 酸化物透明導電膜の研究は、1972年、Nozik により初めて発表されたもので、Cd₂SnO₄ の組成を持つ焼結体をターゲットに用い、O₂ ガス中で高周波スパッタし膜を製作した^{7,8)}。この膜は化学量論的組成から酸素の不足した酸素不足型半導体であり、導電性は n 形とされている。他方、直流反応性スパッタ法による透明導電膜の研究としては、1950年、Sn の Ar と O₂ の混合ガス中でのスパッタリングが研究され、SnO₂ 膜が作られたが⁹⁾、その後の発展は暫らくとどえた。なお、酸化物の焼結体ターゲットを用いた In_{2-x}

* 電子工学科

** 電気工学科学生 (現在、東芝機械株式会社)

$\text{Sn}_x\text{O}_{3-y}$ 透明導電膜の活性ガス中での高周波スパッタ法による研究は Fraser と Cook によってなされている¹⁰⁾.

金属または合金ターゲットを用いたスパッタ法による透明導電膜の製作に関する研究は極めて少なく, Cd, In, または, In-Sn 合金をターゲットとした二三の報告があるに過ぎない^{11~13)}. これらの研究では活性ガス中でスパッタし膜が作られたが, Cd, In-Sn 酸化物膜の場合, 膜は事後の熱処理により光電性質が著しく変化する等の理由で詳しい研究はなされていない.

薄膜の製作方法として, 直流スパッタ法は高周波スパッタ法に比較して簡単であり, 装置も工業生産に適している. また, 膜の製作条件の設定や維持が容易であり, ターゲットの製作も容易にできる. さらに, 大面積の膜を作ることも可能である. 他方, 直流反応性スパッタ法を採用するときは, 活性ガスと不活性ガスの混合比, 圧力を任意に選ぶことができ, 透明導電膜の特性を任意に選択することも可能である.

この研究は, 直流反応性スパッタ法の以上のような利点を用い, 工業生産に必要な製作条件と膜の光電性質との関係, 並びに, 酸素不足形半導体膜の物性を明らかにすることが目的であり, 予備的知識を得るため, 合金スパッタ膜の製作と熱酸化に関する試みから始めた.

合金酸化膜は, 透明であり, 導電性もあるが, ガラス基板に対する接着性が低く, 反応性スパッタ膜に比べ実用性に乏しい. しかしながら, 大面積で, しかも, 基板が耐熱性に足りない場合, 例えば, 有機材料の膜を基体とする撰択透過膜の製作法としては検討の余地が残されているものと思われる.

2. 透明導電膜の製作と実験条件

使用したスパッタ装置は3極バイアススパッタ装置(日電バリアン製)であって, 合金スパッタ膜, および, 反応性スパッタ膜の製作は同じ装置により行なった. ターゲットに用いた Cd, Sn, および, In は純度 99.999% のもので, In は Cd-Sn 合金に対する添加物として試みに用いた. Cd-Sn 合金は組成が Cd/Sn = 2/1 の原子比のものである.

いずれの場合も, スパッタ容器内を一旦, 10^{-6} Torr 程度まで排気し, また, Ar ガス, または, Ar と O_2 の混合ガスを導入し放電を開始する. すべての膜の製作は予備スパッタした後, 基板の上に膜を堆積した. Fig. 1 は使用したスパッタ装置の概略を示したものである. Ar, O_2 ガスの純度は 99.95% であって, ある

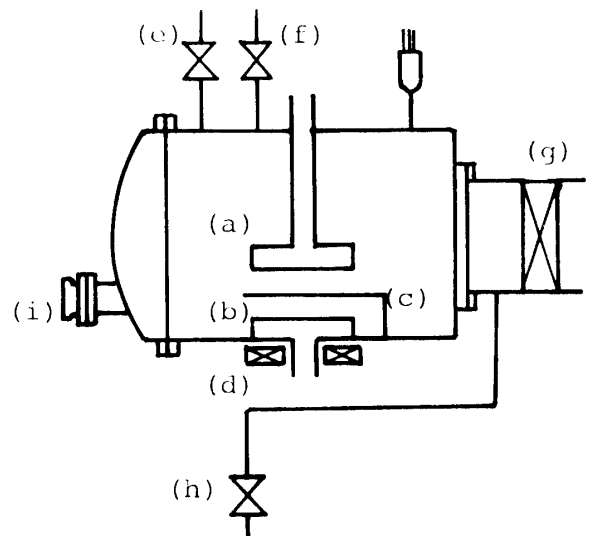


Fig. 1 Schematic diagram of reactive sputtering vessel. (a) substrate holder (b) target (c) shutter (d) magnet (e) variable leak valve (f) variable leak valve (g) valve (h) valve (i) viewing port

場合には, Ar の代わりに 99.95% 純度の N_2 を用いスパッタすることも試みた.

合金膜, 熱酸化膜, 反応性スパッタ膜の基板材料はスライドガラスまたはパイレックスガラスであってその大きさは $25\text{mm} \times 12\text{mm}$, 厚さは $0.8 \sim 1.5\text{mm}$ である. 膜の電気抵抗は4探針法によって測定し, または, 基板表面の両端に Au 膜を蒸着し電気抵抗から比抵抗を計算した. 膜厚の測定は繰り返し干渉膜厚計(スローン社製)を用い, 透明膜の分光透過率の測定には2ビーム自記分光光度計(日立製)を用いた. 合金膜の熱酸化や透明導電膜の熱処理は, 一端開放の石英炉心管に O_2 , または, N_2 ガスを流入し電気炉で加熱された所定の温度で行なった.

予備実験としての合金スパッタ膜の製作と熱酸化による透明導電膜の製作は次のように行なった. 両極間電圧を $2 \sim 3\text{kV}$ とし, 電流 $2 \sim 4\text{mA}$ でスパッタした. Ar のガス圧は $1 \sim 3 \times 10^{-2}$ Torr である. ターゲットは円形で直径 6.5cm , ターゲットと基板の距離は 5.7cm である. 極間電圧 2kV , 電流 3mA で $70\text{\AA}/\text{min}$ の堆積速度が得られる. 試料膜の厚さは $200 \sim 700\text{\AA}$ である.

Fig. 2 は合金膜の熱酸化時間と膜の電気抵抗の変化の様子を示したものである. $150 \sim 360^\circ\text{C}$ の温度に維持した O_2 雰囲気の中に合金膜を挿入すると, 膜は酸化して次第に抵抗は増大する. その変化の様子は温度により異なり, 温度の高いほど抵抗は急激に増大し透

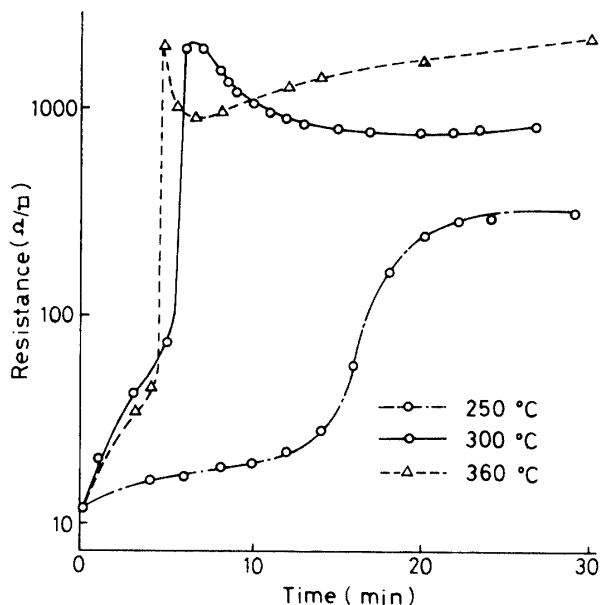


Fig. 2 Variations of film resistance during thermal oxidation in O₂ atmosphere.

明膜が得られる。図は、その代表例を示したもので、合金膜としての厚さは約 700Å である。

図から判るように、加熱温度が 300°C を越えるときは、抵抗は急激な増加をし、ほぼ一定の値になるが、加熱を継続すると抵抗は次第に増加する。加熱温度が 150°C 程度であると数時間を経過しても抵抗は一定の値に達しない。合金膜の熱酸化が終了するのは、抵抗がほぼ一定となったときであって、膜は透明で導電性がある。なお、合金膜は酸化により厚さは増大し、200~500Å の範囲では約 2 倍となる。

Cd-Sn 合金に In を添加した三元合金ターゲットを用いた合金膜の製作および熱酸化膜の製作も同様に行なえる。試みに、In を Cd/Sn 原子比 2/1 の合金に 2, 10, 15 重量% 加え、これをターゲットとして合金膜を製作し、さらに熱酸化で透明導電膜とした。In の添加の効果は透明導電膜の電気抵抗には可成の影響を与え、30~70% の抵抗の減少を生じる。しかしながら、光の透過性に与える影響は少ない。

直流反応性スパッタ法による透明導電膜の製作は次のように行なった。上記予備実験としてスパッタ条件をもとに活性ガスを導入しその効果を知ることから始めた。O₂ の導入は Ar の導入について行なうが、ガスの混合状態は放電状態の観測によって知ることかできる。基板に膜を堆積する前に予備スパッタとして 10 数分間放電を行なうが、これはターゲット表面を清浄にすることとガスの混合を充分にすることの両方を目的としている。

両極間電圧を 1~3kV、放電電流 5~20mA、ターゲ

ットと基板の間隔を 5.7cm、基板温度を室温から 400°C の所定の温度に維持し放電すると膜が基板上に堆積する。混合ガスは Ar/O₂、または、N₂/O₂ の比 9/1~1/4、全圧は 1~6×10⁻² Torr で透明導電膜ができる。使用した Cd-Sn 合金の融点は 177°C と低いため、イオン電流が多い場合はターゲットが熔けるためかスパッタ後のその表面はあれる。これを避けるため、多くの試料膜はイオン電流を 10mA 以下とし、膜の堆積速度を低くしスパッタを行なった。Fig.3 は、ターゲットと基板の距離を 5.7cm、印加電圧 2kV、Ar/O₂ の比を 4/1、全圧力を 3×10⁻² Torr とした場合のイオン電流と膜の堆積速度との関係を示したものである。基板の維持温度は 200°C であり、バイアス電圧は 200V である。

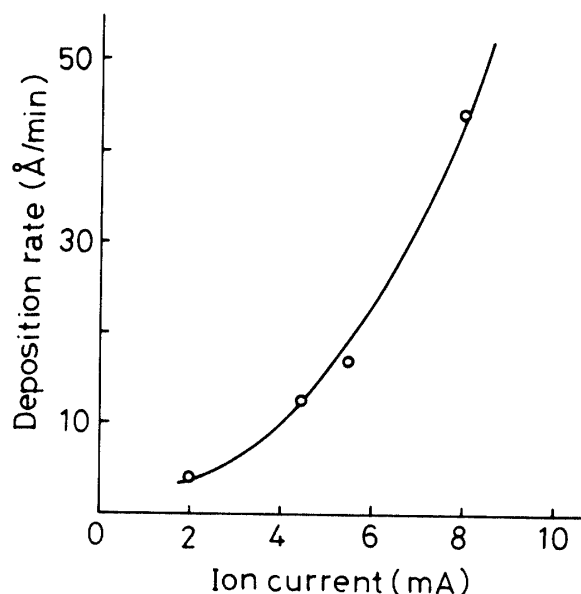


Fig. 3 Deposition rate of oxide films vs. ion current. Partial pressures of O₂ and Ar are 0.6×10⁻² and 2.4×10⁻² Torr, respectively.

反応性スパッタ法による膜の性質は、主として、スパッタ中の雰囲気により決まるものであって、膜の堆積中の基板の維持温度は膜の組成にそれほど影響を持たない。この事は、堆積後の熱処理によって分光透過率に変化を生じないことによっても推測できる。合金ターゲットを用いる場合は、膜の酸化物の組成に影響するものは、主として、酸素の分圧であり、したがって、反応性スパッタ法による膜の性質は、主にアルゴンと酸素の分圧の比によって決まる。この事は、ガスの合計圧力と分圧を一定にすれば、得られる膜の特性に可成の再現性が得られることで確かめられた。このため、Ar や O₂ のスパッタ容器への導入の方法が膜の性質を求める重要な要因であることになり、スパッタを開始する前の予備スパッタ時間も充分長くとること

が必要であることがわかった。

3. 実験結果

一定組成の合金ターゲットを用い反応性スパッタ法により酸化物透明導電膜を製作する場合、膜の光電性質はスパッタ諸条件の中、特に、スパッタ雰囲気中の不活性ガスと活性ガスの混合比によって決まると推定される。この事は、膜厚を一定とし、混合比を種々の値としてスパッタし得られる膜の比抵抗を比較すれば、その値が1桁の範囲で異なる事によって示された。

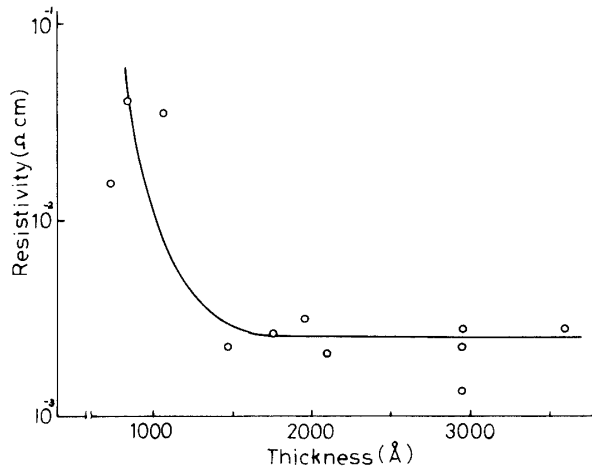


Fig. 4 Resistivity vs. thickness of oxide films.

Fig. 4は透明導電膜の比抵抗と膜厚の関係を示したものである。用いた試料膜は、Ar/O₂比を4/1とし、全圧力 3×10^{-2} Torr, 両極間電圧2kV, 電流7~15mAの条件で製作した各膜厚のものである。膜厚が薄い場合、比抵抗は著しく高く、厚さの増加と共に比抵抗が減少しほぼ一定となる。この事は、金属や半導体の薄膜において見られる様子と同様であるが、それらに比較すると膜厚が1000Å程度であっても比抵抗がなお減少している点異なる。

他方、膜厚約3000Åの多くの試料を、見掛け上の混合比および全圧力を一定として製作した場合、膜の比抵抗は1.3~7.5Ωcmの範囲に分散した。この事は、使用したスパッタ装置のスパッタ容器の全容積に対するターゲットと基板の間の膜の堆積に直接関係する容積、および、ガス導入に用いるリークバルブの位置、ならびに真空計の位置が混合ガスの均一性や混合比の見掛け上の値を示すにすぎなかった事を意味するものと推測される。

Fig. 5は不活性ガスとしてAr, または、N₂, 活性ガスにO₂を用いスパッタして得られた透明導電膜の分光透過率を例として示したものである。図中(a)はAr

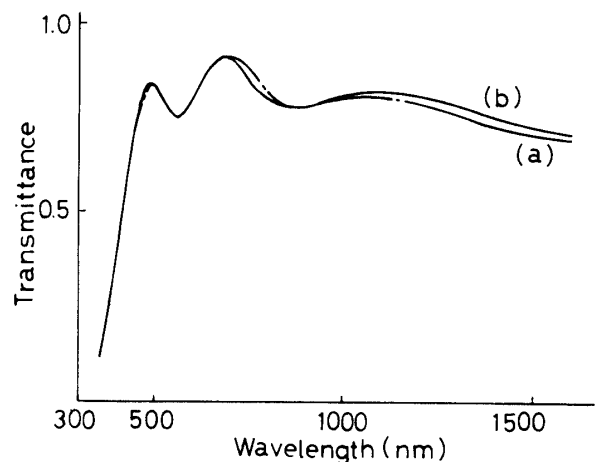


Fig. 5 Typical spectral transmission of films. (a): deposited in Ar/O₂. (b): deposited in N₂/O₂

とO₂の混合ガス中の分圧が、Arは 1×10^{-2} Torr, O₂は 2×10^{-2} Torrでスパッタした膜厚900Å, 面積抵抗200Ω/□の試料膜の透過率である。また、(b)はN₂の分圧 4×10^{-2} Torr, O₂の分圧 1×10^{-2} Torrでスパッタした膜厚650Å, 面積抵抗160Ω/□の試料の透過率である。

図に示したように、不活性ガスがArであってもN₂であっても膜の厚さが同程度であれば、膜の光電特性の上には大きな差異は生じない。また、一定組成のArとO₂ガスを用いスパッタして得られた異なる膜厚の透明導電膜は、比抵抗に差異が生じても可視域の分光透過率にはほとんど差異を生じない。この事は膜厚約3000Åまでの試料膜の測定によって確かめられた。

透明導電膜の光電特性は、製作方法の如何によらず事後の熱処理によって特性に変化が生ずることはよく知られている。しかしながら、それは熱処理条件と、膜の製作条件に依存すると考えられるものである。反応性スパッタ法により作られたCd-Sn酸化物透明導電膜の場合、空気中やO₂ガス中で低温で加熱をしても、特性に変化を生ずるのは電気抵抗であって、分光透過特性は余り変化しない。

Fig. 6は、膜の製作後O₂中で200°Cに加熱をした際生ずる膜の抵抗変化の様子を代表的に示したものである。図中(c)は膜厚約3000Å, 面積抵抗45Ω/□の試料膜であって、90分の加熱処理によっても変化を生じていない。他方、(a)および(b)は膜厚約1000Åの試料であって、面積抵抗は加熱処理によって半分以下の値に減少しほぼ一定の値になる。(d)は熱酸化により製作した透明導電膜の抵抗減少の一例を示したものである。

このような抵抗の減少が膜の製作条件に関係するも

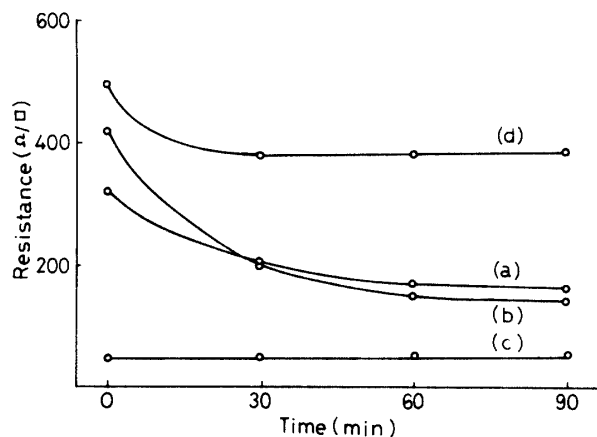


Fig. 6 Effects of heat treatment on the sheet resistance of films. Curves (a), (b), (c) : reactive sputtered films, curve (d) : thermal oxide film.

のか、あるいは、膜厚に関するものであるかは明らかではないが、膜が厚い試料ほど、抵抗減少の程度が小さい傾向は見られる。図に示した (a), (b), (c) の膜は何れも Ar/O₂ 比 4/1, 全圧力 3×10⁻² Torr でスパッタし製作した膜である。

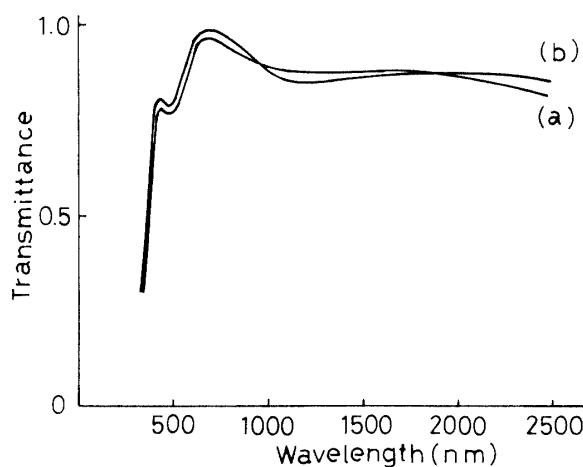


Fig. 7 Spectral transmissions of a thick film, (a) before, (b) after heat treatment.

Fig. 7は熱処理により分光透過特性にはほとんど変化が見られない事を示したものである。この特性は膜厚 2940Å の試料についてのもので、加熱時間は90分、温度は 200°C, O₂ ガス中である。図に示したように、熱処理の前後の特性変化は実質的にはなく、波長 2.5 μm まで測定を行なったが差異は認められなかった。この事は膜厚が 1000Å 以下の膜であっても同様であって、分光透過特性の熱処理による効果はないと云える。

Fig. 8は電気抵抗の温度依存性を示したものである。

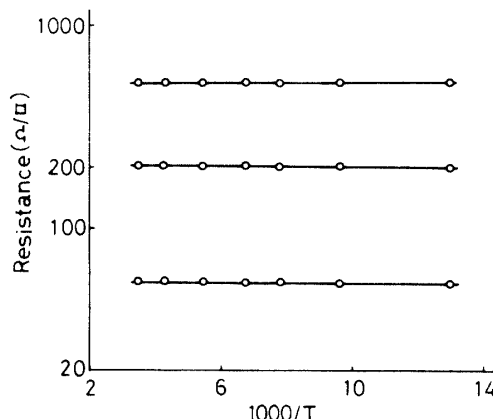


Fig. 8 Temperature dependence of electrical resistance of reactive sputtered oxide films.

透明導電膜の抵抗の温度依存は一般に少ない。ことに室温から 77°K までの温度範囲における温度依存は殆んどなく、反応性スパッタ法によって得られた Cd-Sn 酸化物透明導電膜においても同様であることが確かめられた。他方、スパッタ膜の構造解析は X 線回折、電子回折、および、EMPA によって行なった結果、Ar と O₂ の混合ガス中で行なった反応性スパッタ膜は Cd, Sn, および、O から成る膜であることが確認された。X 線回折による岩塩結晶上に作られた膜の回折パターンは、Cd₂SnO₄ の (130) によるピーク、または、Cd-SnO₃ の (200) によるピークが認められ、さらに、電子回折により、Cd₂SnO₄, または、CdSnO₃ の微結晶が膜を構成していることが確かめられた。

以上述べたように、直流反応性スパッタ法による Cd-Sn 合金をターゲットとした酸化物透明導電膜は、Cd-Sn 酸化物からなるが、膜の光電特性のスパッタ雰囲気組成比や圧力に対する依存性は極めて強く、したがって、膜の製作に関する諸条件の維持が極めて重要であることが確かめられた。この実験では、比抵抗が 10⁻⁴Ω cm の程度の膜は得られなかった。

4. 結果の考察および結言

反応性スパッタ法による透明導電膜の製作に関する多くの予備の実験の結果、膜の性質を決定するものは主として、不活性ガスと活性ガスの混合比と分圧であることが確かめられた。本実験で、特に膜の電気抵抗の値の分散の原因が、使用したスパッタ装置の構造、特にスパッタ室における電極、基板、ガス導入バルブ等の相対的位置が関係していることが判った。

この事は、混合ガスの、殊に、混合比を種々かえて膜を製作することによって、膜の比抵抗が1桁以上異なることから推測できる。したがって、ガスの混合と均一性の検出に関する他の方法が必要であり、これにより、膜の特性の分散をなくし、さらに、任意の特性の製作を可能にすることになる。

他方、膜の特性と構造に関する検討は今後の実験にまたねばならないが、少なくとも、本研究により、合金ターゲットを用いた反応性スパッタ法による透明導電膜は合金成分の金属とO₂の化合物よりなることが確認され、また、X線、電子回折により岩塩を基板とした場合、膜は結晶化しており、また、ガラス基板上の膜は非晶質であると思われることが判った。

最後に、本研究を行なうにあたり、協力、または、援助を戴いた関係各位に深甚の感謝の意を表したい。

参 考 文 献

1) 吉田秀雄, 古林久敏, 井上好則, 外村俊弥: 真空 19,

13 (1976)

- 2) 大畑 豊, 吉田貞史: 応用物理 46, 43 (1977)
- 3) 鈴木堅吉, 小川博文, 佐藤 信, 熊田明生: 応用物理 44, 247 (1975)
- 4) 三宅清司, 宮田直之: 日本学術振興会薄膜第131 委員会第85回研究会資料 7 (1977)
- 5) J. Fan, F. Bachner: J. Electrochem. Soc. 122, 17 19 (1975)
- 6) R. Mehta, S. Vogel: J. Electrochem. Soc. 119, 752 (1972)
- 7) A. Nozik: Phys. Rev. B, 6, 453 (1972)
- 8) A. Nozik: U.S. Patent, 3, 811, 953 (1974)
- 9) J. Preston: Proc. Roy. Soc., A 202, 449 (1950)
- 10) D. Fraser, H. Cook: J. Electrochem. Soc. 119, 1368 (1972)
- 11) H. Müller: Phys. stat. sol. 27, 723 (1968)
- 12) W. W. Molzen: J. Vacuum. Sci. Technol. 12, 99 (1975)
- 13) G. Kinel, G. Gallus: Japan. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt. 1, 479 (1974)

(昭和53年1月12日 受理)