

熱酸化法による金属酸化物透明導電膜

中尾 三徳*・宮田 直之*・三宅 清司*

Transparent Conducting Films of Cd-Sn and In-Sn Oxide Prepared by Thermal Oxidation

Mitsunori NAKAO, Naoyuki MIYATA and Kiyoshi MIYAKE

Abstract

Cd-Sn or In-Sn oxide were prepared by thermal oxidation of as-sputtered films from a Cd-Sn or In-Sn alloy target in an Ar-O₂ atmosphere. The films were transparent in the visible region and were electrically conductive. The optical transmission and electrical resistance were examined as a function of the thermal oxidation condition, such as temperatures and time. The lowest resistivity of Cd-Sn oxide and In-Sn oxide was $5.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ and $5.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, respectively. The highest average optical transmission of both oxide films was about 90% and 93% in the visible region, respectively.

1. 結 言

最近、新しい光電変換装置の研究開発が極めて盛んであるが、それに用いる透明電極は、多くの場合、古くから知られているネサガラスであった。ネサガラスは酸化スズを主成分とするもので、その製法は化学スプレー法と呼ばれているものが用いられている。

エレクトロルミネッセンスパネルは透明導電膜を前面電極に用い、それは、電極であると同時に発光層の基板でもある。そのため、化学スプレー法による透明導電膜を電極とするときは、その表面の粗さに伴う厚さの不均一性のため、発光層に高い電界を加える事が難しく、高い輝度を得に難い。

他方、真空蒸着法や、スパッタ法によるときは、表面の平滑な透明電極を作ることが出来、特に、直流反応性スパッタ法や高周波スパッタ法により作られる透明導電膜は均一で、比抵抗が $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、可視光の透過率も 85% 程度の優れた性質を持つことが知られている^{1)~3)}。しかしながら、これらの方法で膜を作る時は、いずれも、膜の堆積中の基板の温度は室温以上に保つことが必要である。

スパッタ法により薄膜を製作する時は、一般には、基板の加熱は必要としないものであるが、金属酸化物膜を製作する場合、膜の結晶化を促すため、基板を室温以上の温度に保つことが望ましいと考えられている。

このため、真空蒸着装置やスパッタ装置の真空室内には、通常、膜の基板を加熱する機構が設けられる事が多く、結果として真空室内の有効な容積は狭げられ、機構も複雑となり装置としての機能も低下する。

他方、金属酸化物透明導電膜、例えば、Cd-Sn 酸化物透明導電膜は、Cd と Sn の合金ターゲットを用い、酸素を含むアルゴン雰囲気中で直流電界の下で放電すると反応性スパッタリングを生じ、基板の上に Cd と Sn の酸化物よりなる薄膜が堆積する。その膜の性質はスパッタ雰囲気中の酸素濃度に強く依存し、また、膜の堆積中の基板温度に関係することが知られている⁴⁾。

この反応性スパッタにより透明導電膜を製作する際、膜の堆積中の基板の温度を室温以上に保つと、膜の結晶化が進むが、基板を室温に維持しても、上記の Cd-Sn 酸化物よりなる透明導電膜は得られる。しかしながら、室温で常に優れた性質の透明導電膜を得るためには、スパッタ雰囲気中の酸素の分圧を厳密に一定に維持することが必要となり、膜の性質の再現性の維持が困難となる。

この研究の目的は、以上の事から推測される反応性スパッタ法による透明導電膜の製作における技術上の困難性を取り除き、工業的容易で且つ再現性よく膜を製作する事を可能にするための方法を得る事である。

本研究において試みた透明導電膜の製作方法の概略は次の様なものである。すなわち、室温における基板上に反応性スパッタ法により金属酸化物の膜を堆積す

* 電子工学科

る。ターゲットは二種類の金属を含む合金であり、放電は酸素を種々の濃度を含むアルゴンと酸素の混合ガス中で行なう。次に、基板上に堆積して得られた膜を、酸素を含む不活性ガス、例えば空気中で加熱処理する、この加熱により、スパッタ膜は雰囲気中の酸素を放出又は吸蔵し特定組成の合金酸化膜となる。

このような方法により得られる透明導電膜の光電的性質は、反応性スパッタ法、または、高周波スパッタ法により作られる膜の性質と、ほぼ、同じであって、実際の光電装置に応用するに十分であると考えられる。

2. 実験条件

直流スパッタに用いた Cd : Sn = 2 : 1 合金ターゲットの製作は次の様に行なった。金属カドミウムは硝酸で、金属スズは硝酸とフッ酸の混合液で、それぞれ表面をエッチングし、蒸留水で洗浄し、大気中で蒸留水を十分乾燥させた。Cd と Sn の原子比が 2 : 1 になるように計量（直示化学天秤、島津製作所製、感度 0.1mg）、Cd と Sn を直径 80mmφ のシャーレに入れ、空気中において、ホットプレート（IWAKI GLASS 製、MODEL PC-351型）に乗せ熔融した。Cd : Sn = 2 : 1 合金の共晶点は、177°C であることを考慮し、加熱温度は、約 200°C 付近とし、又合金ターゲット中の Cd と Sn が均一に混合されるようにガラス棒を用いシャーレの中をよくかくはんした。

スパッタ膜の製作に使用したスパッタリング装置は、日電バリアン製直流二極バイアススパッタリング装置でありその構造を Fig.1 に示す。

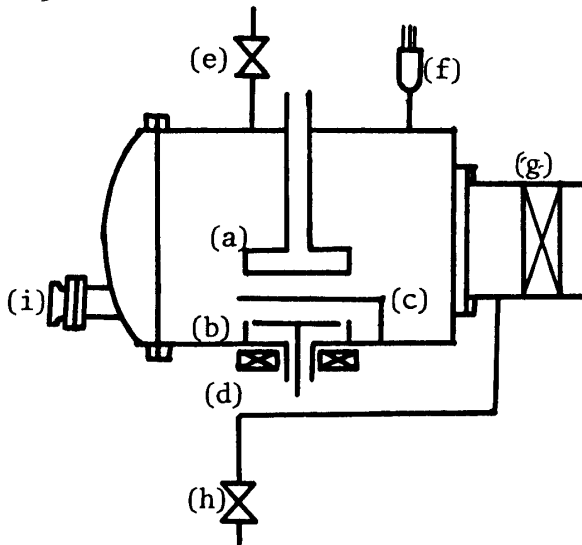


Fig.1 Schematic diagram of sputtering Chamber.
 (a) substrate holder (b) target (c) shutter
 (d) magnet (e) variable leak valve
 (f) schulz gauge (g)(h) valve
 (i) viewing port

直流スパッタする場合、まず最初にシャッターを閉じ、シャッターとターゲット間で15分～20分プレスパッタを行なった。これによりターゲット表面に付着しているガス及び不純物を除いた。次に、シャッターを開き合金酸化膜をガラス基板上へ堆積させた。用いたスパッタ雰囲気は Ar 又は Ar-O₂ ガスであって、Ar-O₂ 混合ガスは、あらかじめアルゴンと酸素を混合したものをステンレス管を通してスパッタチェンバーに導入した。そのガス圧の微調整は、バリアブルリークバルブ（日電バリアン製）を用いた。

スパッタ膜の製作は電極間距離 5.7cm、極間電圧 2KV、バイアス電圧 80V、イオン電流 3mA～10mA、スパッタ中のガス圧 3×10^{-2} Torr、スパッタ時間 60 分で行ない、又 Ar-O₂ 混合ガスの酸素濃度は 0.5%、2%、4%、8% とした。次に得られたスパッタ膜を大気中で熱酸化し透明導電膜とした。スパッタ膜の熱酸化に使用した電気炉は、NC 耐熱炉心管（外径 7cm、内径 6cm、長さ 60cm、日本化学陶業製）に直径 0.2mm のカンタル線を巻いたもので、外径 4.5cm、長さ 90cm のパイロックス管を炉心管としてそう入したものである。

熱酸化の手順は、次のようにした。スパッタ膜を電気炉中央部の均熱部（10cm）に基板ホルダーに乗せ、金属棒を用いて、電気炉へそう入する。熱酸化は最初 200°C で、時間は、15分間、15分間、30分間と、引き続き合計60分間行ない、次いで温度を 300°C とし、熱酸化を 200°C の場合と同じように合計 60 分間行ない、さらに温度を 400°C とし、同様に熱酸化を行なった。

熱酸化用基板ホルダーは、厚さ 0.04mm のステンレス板を用いたもので、試料の膜面を下にし炉心管に入れ、膜面は直接大気と触れるようにした。試料の温度測定はクロメル-アルメル熱電対を用いた。スパッタ膜及び熱酸化後の膜の面積抵抗の測定は、4 探針法により行い、膜厚は膜の一端にアルミニウムを蒸着し、繰り返し干渉膜厚計（スローン社 M-100型）を用い測定した。また、膜の分光透過率は、波長 3400Å の可視域から 26000Å の近赤外域までをダブルビーム自記分光光度計（日立製作所 323型）を用いて測定した。

3. 実験結果

Cd : Sn = 2 : 1 の合金ターゲットを用い、全ガス圧 3×10^{-2} Torr、極間電圧 2KV、イオン電流 3mA～10mA、スパッタ時間60分のスパッタ条件で、基板温度をパラメーターとして、製作した直流スパッタ膜のシート抵抗と Ar+O₂ 混合ガス雰囲気中の酸素濃度の

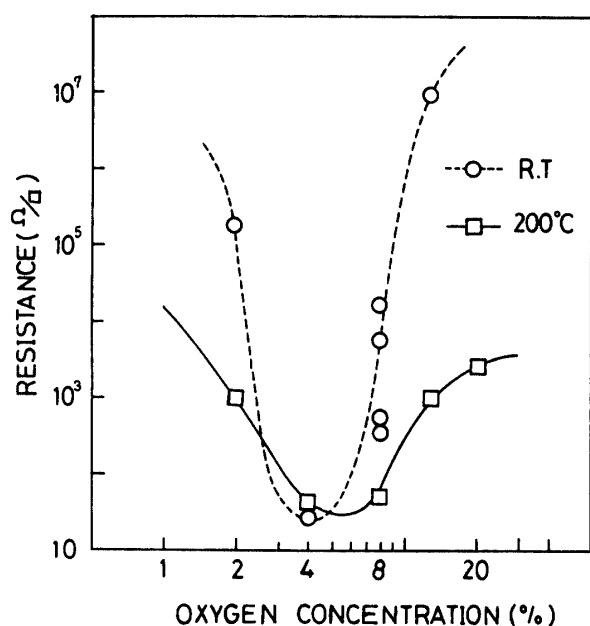


Fig. 2 Sheet resistance of dc reactive sputtered Cd-Sn oxide films as a function of oxygen concentration in an Ar-O₂ mixture.

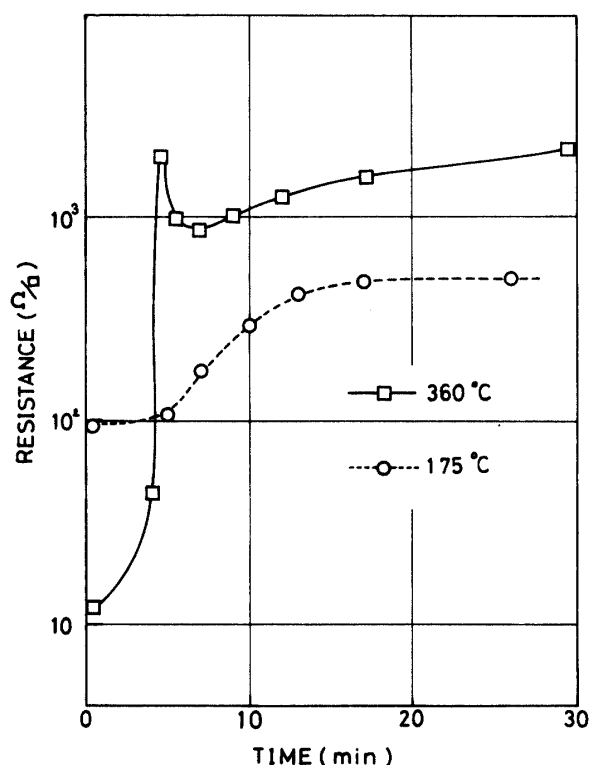


Fig. 3 Resistance of dc sputtered Cd-Sn alloy films versus thermal oxidation time in an O₂ atmosphere.

関係を Fig. 2 に示す。基板温度を室温として膜を堆積した場合、膜のシート抵抗は、酸素濃度と共に急激な

変化を示し、その最低値は、O₂ 濃度が 4%~8% の間にあることが見出された。

基板温度を室温とし、Ar 100% 雰囲気中で 10 分間スパッタし得られた Cd-Sn 合金薄膜を、酸素 100%、1 気圧の炉中で加熱すると、Cd-Sn 合金薄膜は酸化し始め抵抗は増加する。そのときの膜のシート抵抗と酸化時間の関係を Fig. 3 に示す。膜は熱酸化温度が 360 °C では、抵抗が急激に増加して熱酸化時間 30 分~60 分で抵抗は一定になる。又膜の抵抗が増加するに伴い膜の透過率も増加する。Fig. 4 はスパッタ膜の熱酸化前後における分光透過率の変化の様子を示す。

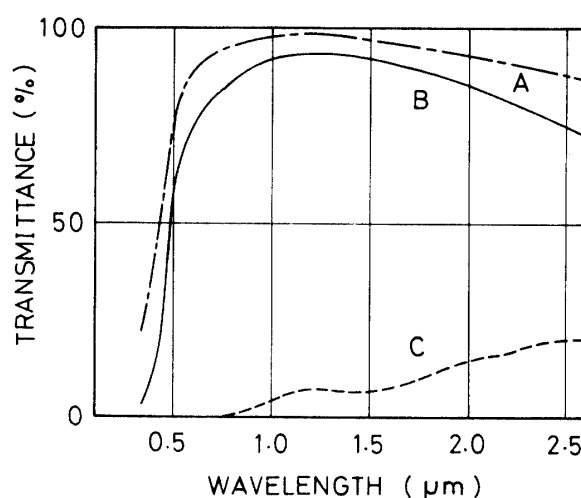


Fig. 4 Typical spectral transmission of films.
A: thermal oxide films in an O₂ atmosphere.
B: reactive sputtered film in an Ar-O₂ (0.5%)
C: film B

Fig. 4 の曲線 (A) は、基板温度を室温とし Ar100% 雰囲気中で作製したスパッタ膜を酸素 100% 雰囲気中で 310°C、約 30 分間熱酸化し、得られた膜の分光透過率を示したものであって、波長 6000Å においては透過率 90% 以上となる。又基板温度を室温と Ar-0.5% O₂ 雰囲気中でスパッタし作成された膜は空气中 400°C、60 分間の熱酸化により、波長 6000Å における透過率は 80% となった。その分光透過率を曲線 (B) で示した。又 Ar-0.5% O₂ 雰囲気中でスパッタして得られるスパッタ直後の膜の分光透過率は曲線 (C) のようになり、光の透過率は極めて低い。曲線 (A) で示す膜のスパッタ直後のシート抵抗は 500Ω/□、膜厚は 500Å であり、曲線 (B) で示す膜の、スパッタ直後の膜のシート抵抗は、 $3.9 \times 10^7 \Omega/\square$ 、膜厚は 340Å である。

次に基板温度を室温とし異なる酸素濃度のスパッタ雰囲気中で製作した薄膜を、200°C、300°C、400°C の温度で引き続き 100% O₂ の雰囲気中で熱酸化した時

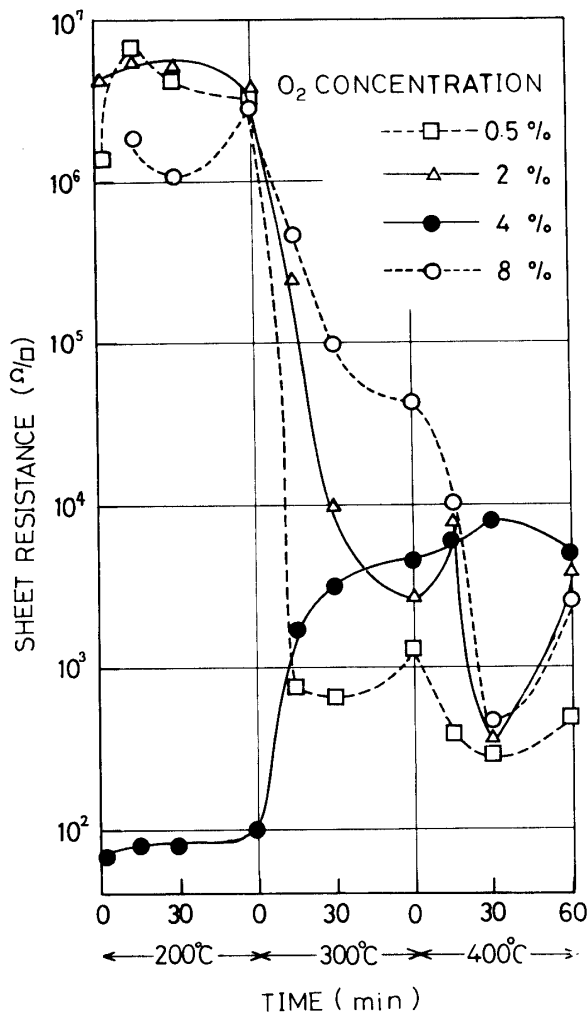


Fig. 5 Effects of heat treatment on the sheet resistance of dc reactive sputtered films.

の膜のシート抵抗の変化の様子を Fig. 5 に示す。基板温度を室温とし、Ar-0.5% O₂, Ar-2% O₂, Ar-8% O₂ の各雰囲気中で 60 分間スパッタして得られた膜を温度 300°C で 15 分間加熱するとき、膜の抵抗に急激な減少が見られる。これに対し、Ar-4% O₂ の雰囲気中で製作したスパッタ膜の抵抗は、熱酸化により極めて徐々に増加することがわかる。またスパッタ雰囲気を Ar-0.5% O₂, Ar-2% O₂, Ar-8% O₂ として製作した膜の場合には、200°C, 300°C でそれぞれ 60 分間加熱し、さらに、400°C で 30 分間熱酸化することにより、膜のシート抵抗は、それぞれ約 500Ω/□ に低下することがわかる。

熱酸化による膜の性質の変化はシート抵抗の変化だけでなく、透過率も変化する。Fig. 5 に示した Ar-4%

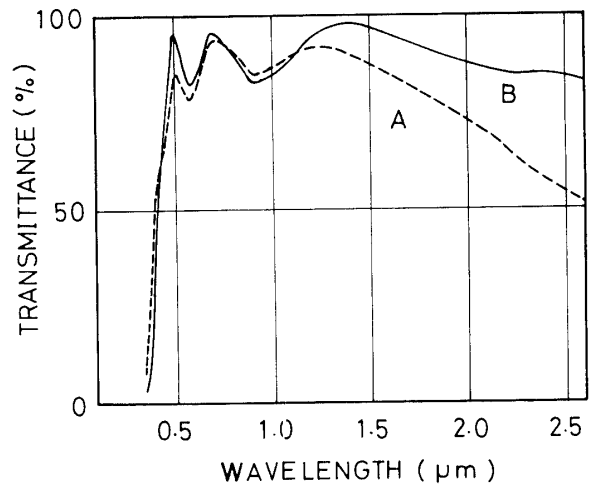


Fig. 6. Spectral transission of film.
A: before heat treatment
B: after heat treatment

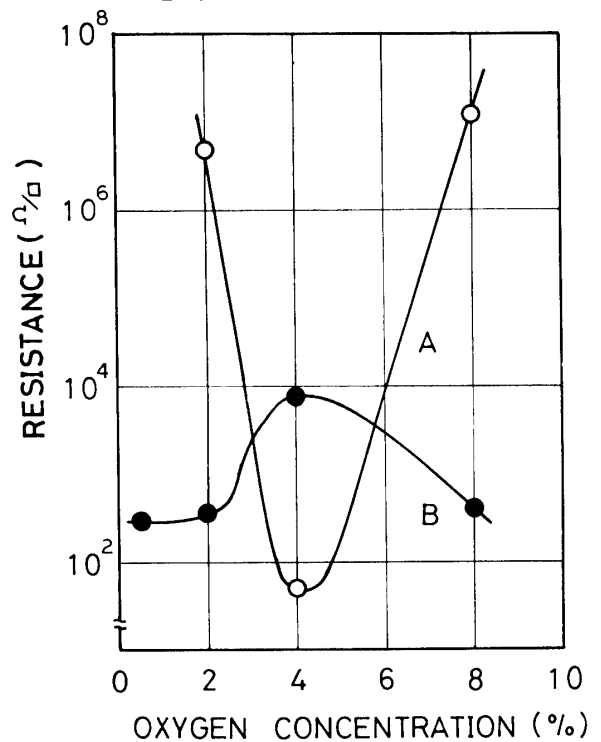


Fig. 7 Resistance of dc reactive-sputtered Cd-Sn oxide films as a function of O₂ concentration in an Ar-O₂ mixture.

A: before heat treatment
B: after heat treatment

O₂ の雰囲気中で製作されたスパッタ膜の熱酸化前後の透過率を例として Fig. 6 に示す。熱酸化前の膜の分光透過率は曲線 (A) で示し、熱酸化後の分光透過率は曲線 (B) で示した。図からわかるように、透過率は膜を熱酸化することにより長波長域 (波長 1μm 以上) で熱酸化前より高くなる。

Fig.7はCd-Snスパッタ膜の熱酸化前後の膜のシート抵抗の値とスパッタ雰囲気中の酸素濃度との関係を示したものである。曲線(A)は、熱酸化前の膜の各値であり、曲線(B)は、熱酸化後の膜の各値である。種々の酸素濃度で製作した膜を200°C、300°Cでそれぞれ60分および400°C、30分で逐次熱酸化した場合、Ar-0.5% O₂、Ar-2% O₂、Ar-8% O₂各雰囲気中でスパッタし得られた膜の抵抗は、低下し、ほぼ300Ω/□程度になる。しかし、Ar-4% O₂雰囲気中で製作された膜の抵抗は、60Ω/□から8×10³Ω/□に増加する。

他方、スパッタ法により製作したIn-Sn膜の熱処理前後のシート抵抗や光の透過率の変化は、Cd-Sn膜の熱酸化による性質の変化とは、かなり異なる。Fig.8はIn-Sn膜の熱処理による透過率の変化と酸素濃度の関係を示したものである。図中の曲線(A)は熱処理前の膜に対するもので、膜の透過率(波長5500Åに対して)10%~40%程度であるのに対し、熱処理後の透過率(波長5500Åに対して)は、ほぼ90%以上となる。

次にFig.9にCd-Sn酸化物膜の透明電極としての電気的光学的特性を熱酸化後の膜のFigure of meritの酸素濃度依存性として示した。Cd-Sn酸化物膜の酸

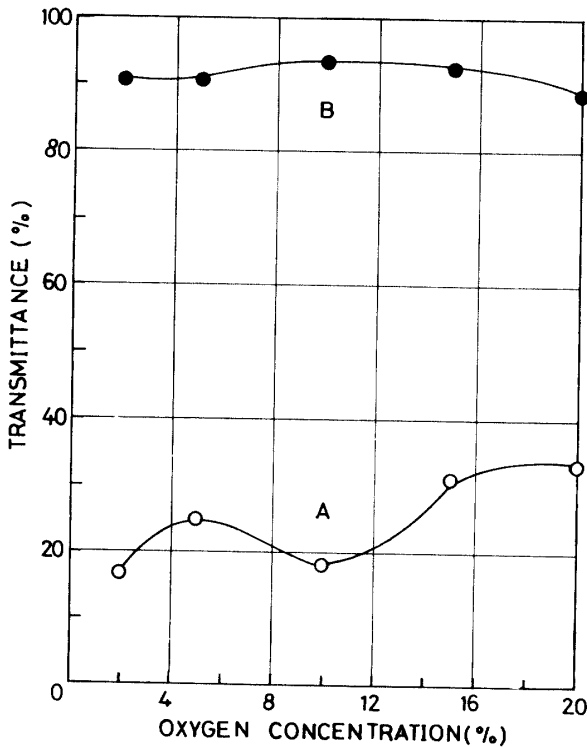


Fig.8 Transmission ($\lambda=5500\text{\AA}$) of dc reactive-sputtered In-Sn oxide films as a function of O₂ concentration in an Ar-O₂ mixture. A: before heat treatment B: after heat treatment

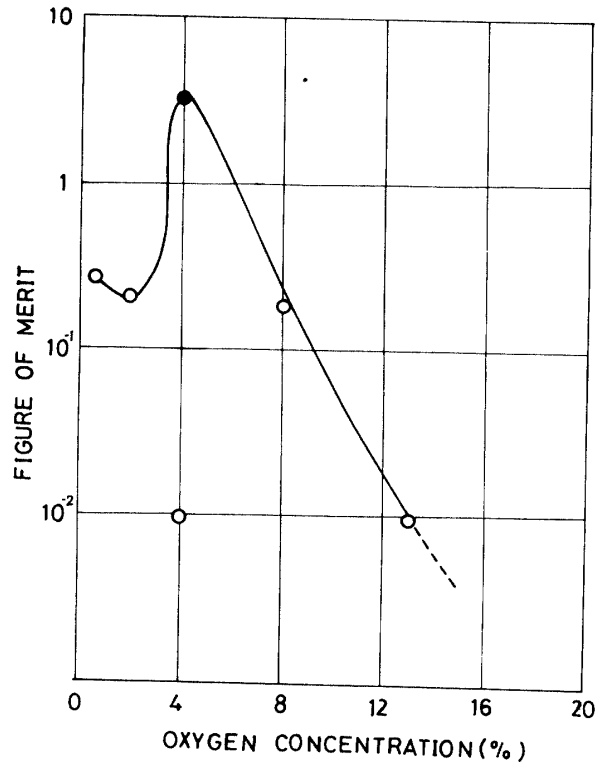


Fig.9 Figure of merit of films after heat treatment as a function of O₂ concentration in an Ar-O₂ mixture.

ITO: In-Sn oxide films
CTO: Cd-Sn oxide films

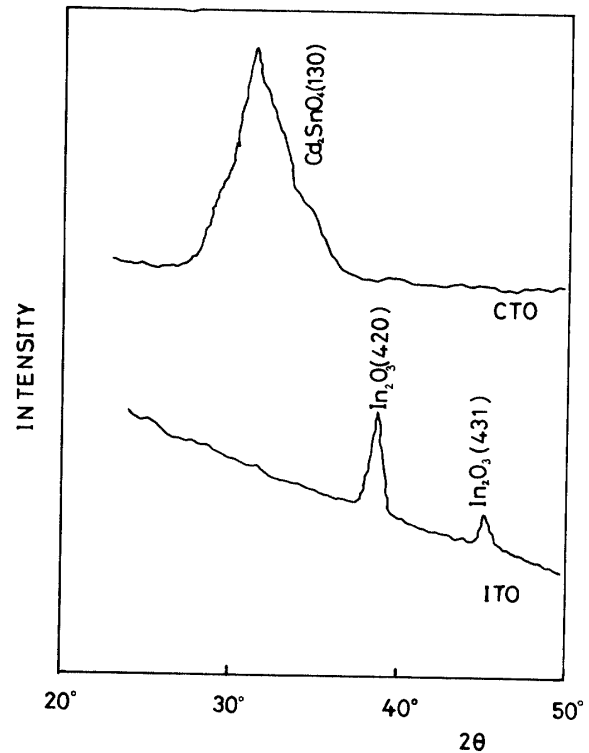


Fig.10 X-ray diffraction pattern of films. ITO: In-Sn oxide films CTO: Cd-Sn oxide films

素濃度 4%における Figure of merit は、膜を熱酸化すると、低くなるので熱酸化前のものを黒丸で表わしその値を Cd-Sn 酸化物膜の 4%における Figure of merit とした。その値は約 3 である。ここでは Figure of merit は、透過率/シート抵抗= $\% \times \square / \Omega$ である。

次に Cd-Sn スパッタ膜、In-Sn スパッタ膜の熱処理による膜の構造変化を、X線回折法により調べた。このときのそれぞれの膜の、X線回折パターンを Fig. 10 に示す。Cd₂SnO₄ (130) ピークを示す Cd-Sn スパッタ膜は、Ar-8% O₂ 雰囲気中で製作されたものであり、In₂O₃ (420), In₂O₃ (431) ピークを示す In-Sn スパッタ膜は、熱処理後のものである。

4. 考 察

Fig. 9 に示した Cd-Sn スパッタ膜の Figure of merit と In-Sn スパッタ膜の Figure of merit との比較から、Cd-Sn 酸化物膜は酸素濃度に大きく依存するが In-Sn スパッタ膜の場合、その依存性が小さいことが見い出された。これは、スパッタ膜の製法において膜の堆積速度の差によるものと考えられる。このことは、堆積速度が小さい場合、スパッタされた In, Sn 原子が、雰囲気中の酸素と十分反応しない状態で基板に堆積されるため、雰囲気組成の依存性が大きく現われないためであると思われる。In-Sn スパッタ膜は、Fig. 9 に示すように透過率が低く、金属的様相を示していることから、堆積速度がより高いことが考えられる。

Fig. 10 に示す X線回折パターンにより、Cd-Sn スパッタ膜と In-Sn スパッタ膜の熱処理前後の結晶構造が知られるが、In-Sn スパッタ膜の回折パターンが熱処理前後で変化するのに対し、Cd-Sn スパッタ膜は熱処理前後でパターンはほとんど変わらない。Fig. 9 の酸素濃度 4%における特異性、又 Fig. 2 の 4%~6%の酸素濃度の範囲で得られた、Cd-Sn スパッタ膜の低い抵抗に示されるように、Cd-Sn 合金のスパッタは、

スパッタ中に Cd, Sn 原子が酸素と十分反応しうる O₂ の濃度範囲が生じると思われる。

5. 結 論

本研究により以下の結論が得られた。

1) 直流スパッタ法による Cd-Sn 酸化物膜において、Ar-O₂ 混合ガス雰囲気中の酸素濃度 4%~8%で製作した膜は、比抵抗 $5.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 可視光における透過率 90%以上のものが得られる。又堆積中の基板の温度が高い程、膜のシート抵抗が低く、又光透過率が高いことが見い出された。

2) Ar-4% O₂ ガス雰囲気中で製作した膜は、熱酸化によってシート抵抗は増大し、透過率は高くなる結果 Figure of merit は低くなる。したがって、この場合、熱酸化しない方が良い膜が得られることが判明した。

3) X線回折により膜の構造を解析した結果、熱酸化前後の Cd-Sn スパッタ膜は、Cd₂SnO₄ (130) 回折ピークが得られるが、膜の構造の変化を示すほどのパターンの変化は見られなかった。

終りに、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) N. Miyata and K. Miyake; Jpn. J. Appl. Phys., **17** (1978) 1673
- 2) N. Miyata, K. Miyake, and S. Nao; Thin Solid Films, **58** (1979) 385
- 3) 宮田. 名尾. 三宅; 山口大学工学部研究報告, **29** (1978) 91
- 4) 山口. 栄田. 宮田. 三宅; 応用物理 学術講演予稿 March (1979) 30a-C-8

(昭和 54年 10月 15日受理)