

In-Sn 酸化物透明導電膜 (II)

福本 敏男*・宮田 直之**・三宅 清司**

Transparent Electrical Conductive In-Sn Oxide Films (II)

Toshio FUKUMOTO, Naoyuki MIYATA and Kiyoshi MIYAKE

Abstract

The purpose of this investigation is to obtain the Sn-doped indium oxide films with high electrical conductivity and high optical transparency by chemical spray deposition method. These films were deposited on Pyrex substrate to find the optimum composition of the spray solution and optimum substrate temperature. The spray solution was composed of indium chloride and stannic chloride in solvent of H_2O .

The optimum substrate temperature during the film deposition was found to be in the range of 600-700°C. The optimum Sn concentration in the spray solution was in the range of 1.6 to 9 at.%. Then, sheet resistivity of films as low as about 6×10^{-4} ohm-cm and 88% visible transmission were obtained. Carrier concentration was in the range from 1.7×10^{20} to 1.3×10^{21} cm⁻³. Hall mobility was in the range of 12-30 cm²/V-sec.

It was found by X-ray diffraction that these films were composed of indium oxide for spray solution of 10% Sn concentration.

1. 序 論

近年の光電変換装置の発展に伴ない、光の透過性及び電気伝導性に優れた透明導電膜が必要不可欠となってきた。ネサ膜と呼ばれる酸化錫を主成分とする透明導電膜¹⁾が、1950年頃開発されて以来、金属酸化物透明導電膜は、多くの研究者により、材料及び製法、膜の光学的電气的特性について研究され、種々の光電変換装置、例えば、エレクトロルミネセンスパネル²⁾や太陽電池の前面電極、あるいは、液晶表示用電極、透明発熱体、薄膜抵抗、帯電防止膜等に広く応用されてきた³⁾。また、最近では単結晶シリコンと接合をもったヘテロ接合太陽電池の受光面材料としても応用研究されている。

現在、研究されている金属酸化物透明導電膜は、 SnO_2 系、 In_2O_3 系、 Cd_2SnO_4 系の三種があり、 SnO_2 、 In_2O_3 、 CdO に種々の酸化物を少量添加することによりさまざまな光学的電气的特性の膜を製作することが

できる。膜の製作方法は、その応用目的に応じて種々試みられ、微細構造で複雑な装置等に用いる膜は、主に真空蒸着法、スパッタ法⁴⁾、反応性スパッタ法⁵⁾等の物理的方法、比較的大面積の膜は、主に気相反応法、化学スプレー法、CVD法等の化学的方法により製作されている。

化学スプレー法による透明導電膜の製作は、 SnO_2 系の膜に関して古くから行なわれているが、 In_2O_3 系^{6),7)}に関する系統的報告は少ない。

前回の報告⁷⁾では、Snの原子百分率1~17%のスプレー液を用い、基板温度500~700°Cの範囲の温度に保ち製作することにより、シート抵抗70~100Ω/□、4000~5000Åの波長範囲で90%以上の高い透過率の膜が得られた。しかし、膜厚が明らかでないこと、そのため、比抵抗等の物理常数が得られていない。

そこで、本実験では、化学スプレー法により、In-Sn酸化物透明導電膜を製作し、膜のエッチングにより正確な膜厚を求め、膜の比抵抗を測定した。また、ホール効果の測定により、ホール易動度、キャリア濃度の測定を行ない、不純物添加量に対する依存性を明らかにした。

* 大学院電子工学専攻

** 電子工学科

2. 試料の製作と実験条件

化学スプレー法による透明導電膜の製作は、前回と同様、加熱した基板上に、金属塩化物を溶かしたスプレー液を霧状にしてふきつけ堆積させることにより行なった。基板加熱に用いた電気炉は、円筒形（内径 85 mmφ、長さ 400 mm）のもので、約 1000°C まで温度が上げられ、560°C では均熱部の長さが約 10cm 程度である。スプレー液の噴霧に用いたスプレーガンは硬質ガラス製で、ノズルの寸法は、キャリアガス噴射用が外径 1.6 mmφ、内径 0.8 mmφ、スプレー液吸い込み用細管の外径は 0.9 mmφ、内径は 0.2 mmφ である。

基板ホルダにのせた基板を、基板支持台に取りつけ電気炉の中央に基板がくるように設置した。基板の温度は、基板直下のクロメル・アルメル熱電対で測定した。スプレーガンのノズルの位置は、基板の位置でスプレー液が細かく煙状になるように選び、実際には基板より 25 cm 離れた所で電気炉端より 5 cm の所に設置した。

スプレー液には、塩化インジウム (InCl_3) と塩化第二スズ ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) をそれぞれ蒸留水に溶かし混合した水溶液を用いた。蒸留水は、塩化インジウム 3 gr に対し 20 cc の割合で用いた。スプレー液中の In/Sn 原子比は 1/1~190/1 とした。キャリアガスには 99.9% の窒素ガスを用い、圧力は 0.8 kg/cm^2 とした。連続的にスプレーを行なうと基板温度の著しい低下がおこる。そこで 1 秒間のスプレーを 1 回として断続的にくり返し、スプレーを行ない、設定からの基板温度の低下は 5°C 以内とした。

基板には、アセトンでよく洗浄したパイレックスを用い、基板温度は、450°C からパイレックスが熱により軟化変形を起こし始める 750°C までの間に設定した。

以上の装置及び方法で製作した膜の膜厚は、膜をエッチング液でハーフエッチすることによりエッジを作り、Al を蒸着してフィゾー干渉膜厚計 (Sloan instruments 社製 M-100) で測定した。エッチされないための膜の保護は、ビニールテープを密着させることにより行なった。また、エッチング液は、塩化第二鉄 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 22 gr を 36% 塩酸 25.4 cc で溶かし蒸留水 4 cc を加えた溶液を用いた。Sn 含有率の多いスプレー液を用い製作した膜は、エッチングされにくいので約 70°C に温めたエッチング液を用いてエッチングを行なった。なお、In/Sn 比 1/1 のスプレー液で製作した膜は上記の液ではエッチングされず、膜厚の測

定を行なえなかった。

膜のシート抵抗は、四探針シート抵抗測定器で測定し、光の分光透過率の測定は、自記分光光度計を用い波長 0.34~2.6 μm の範囲で行なった。ホール効果の測定では、試料に 9 K Gauss の磁界をかけ、Van der Pauw の方法でホール係数を測定し、膜のホール易動度、キャリア濃度を求めた。

3. 実験結果

Fig. 1 は、In/Sn 原子比 95/1 のスプレー液を用い基板温度を 650°C とし、スプレーを 5~60 回くり返して製作した膜の膜厚と総スプレー時間との関係を示したものである。この図より、単位時間当りに堆積する膜の厚さはほぼ等しく、約 130Å であることがわかる。膜の堆積速度は、上記の結果のように、同種のスプレー液を用い、基板温度が等しい時はほぼ一定であるが、基板温度、スプレー液の濃度により変化した。

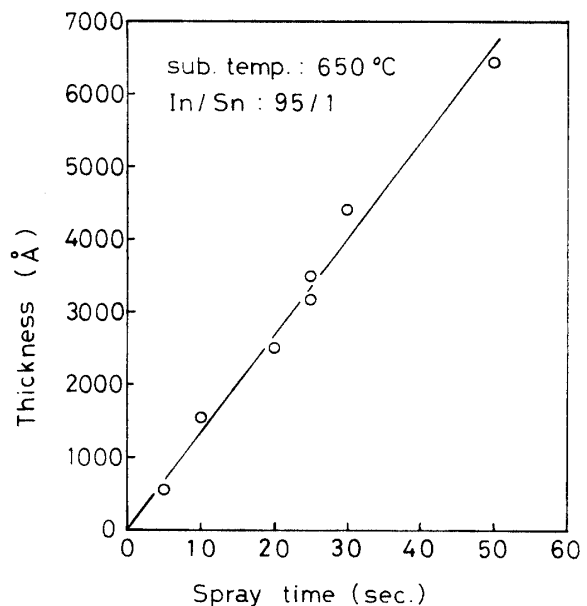


Fig. 1 Film thickness vs. spray time.

Fig. 2 は、Fig. 1 の試料の膜厚と比抵抗の関係を示したものである。試料のシート抵抗は、膜厚 500Å で $450\Omega/\square$ 、膜厚 6400Å で $9.4\Omega/\square$ と膜が厚くなるほど、一桁以上の著しい低下を示すが、比抵抗は図のように、膜厚 1600Å 以上では膜厚の増加に対してゆるやかな低下となった。スプレー法により堆積される膜は、スプレーの回数の増加と共に膜が順次増加し、一様の膜が堆積されていることがわかる。また、膜厚の小さな膜の比抵抗が高いのは、スプレーによる微粒子

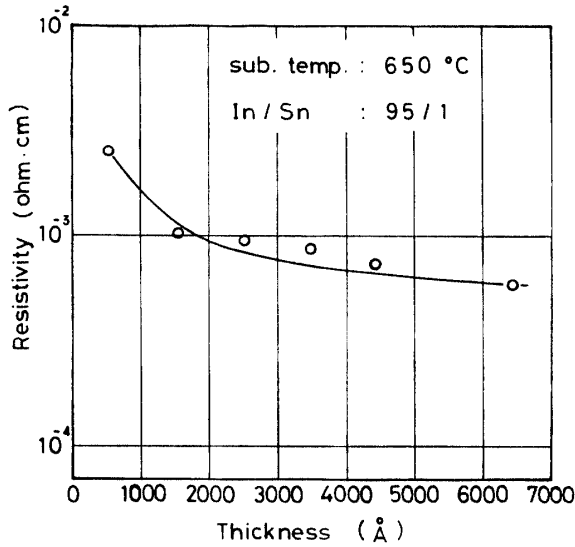


Fig. 2 Resistivity of films vs. film thickness.

が基板上に不連続に堆積しているためであることが顕微鏡で観察できた。

Fig. 3 は、スプレー液中の In/Sn 原子比が 5/1~190/1 のスプレー液を用い、基板温度を 450~750°C の間でそれぞれ一定に保ち製作した膜の比抵抗と基板温度の関係を示したものである。図からわかるように、各々のスプレー液の組成において、基板温度を 500~700°C の範囲の一定温度で製作した膜は一樣に低い比抵抗の値を示した。また、この図より、スプレー液中の In に対する Sn の含有率には、低い比抵抗を与えるある最適な範囲があると推定される。

Fig. 4 は、種々の組成のスプレー液を用い、基板温

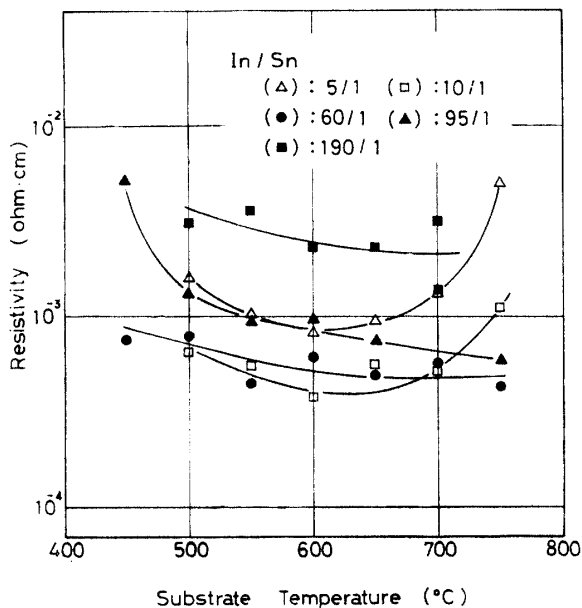


Fig. 3 Resistivity of films vs. substrate temperature.

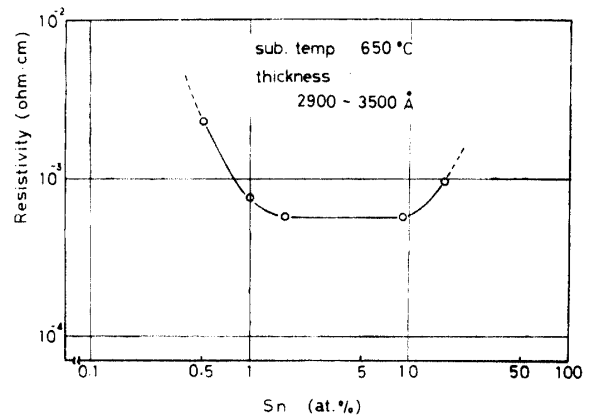


Fig. 4 Resistivity of films vs. the Sn/In ratio.

度 650°C で製作した膜の比抵抗とスプレー液中の In に対する Sn 原子百分率との関係を示したものである。この図から明らかなように、膜の比抵抗はスプレー液中の Sn 含有率にきわめて顕著に依存し、Sn 含有率 1.6~9 at.% の範囲で $6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の低い比抵抗の膜が得られることがわかる。

Fig. 5 は、種々の組成のスプレー液を用い、基板温度 650~700°C で製作した膜のホール易動度とキャリア濃度と、スプレー液中の In に対する Sn 原子百分率の関係を示したものである。図のように、ホール易動度はスプレー液中の Sn 含有率 1 at.% で最大で、 $12 \sim 30 \text{ cm}^2/\text{v}\cdot\text{sec}$ の値となり、Sn 含有率が大きくなるほど減少する傾向を示す。キャリア濃度は $1.7 \times 10^{20} \sim 1.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の値で、スプレー液中の Sn 含有率が大きくなるほど大きくなることわかる。

Fig. 6 は、スプレー液中の In に対する Sn 原子百分率 1 at.% のスプレー液を用い、基板温度 650°C で製作した厚さの異なる試料の分光透過率を示す。可視光領域波長 0.5~0.7 μm の範囲の平均透過率は、薄い

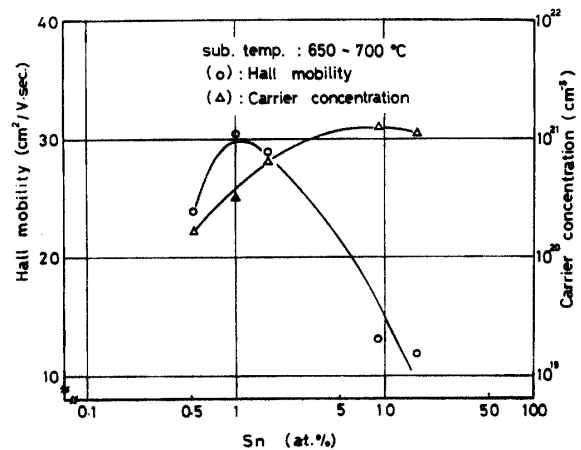


Fig. 5 Carrier concentration and mobility vs. the Sn/In ratio.

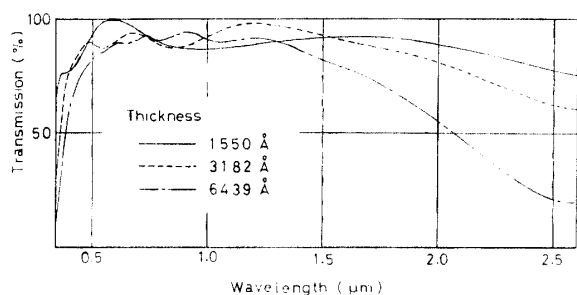


Fig. 6 Spectral transmission as a function of film thickness.

膜では90%以上の高い透過率を示すが、膜厚6400 Åの厚い膜では約87%と減少し、また、可視光領域の短波長側及び波長の長い近赤外領域で透過率の低下が見られることがわかる。

Fig. 7は、種々の組成のスプレー液を用い、基板温度650~700°Cで製作した膜のうち、ほぼ等しい膜厚の試料の分光透過率を示したものである。可視光領域波長0.5~0.7 μmの範囲の平均透過率は、Sn含有率の大小にかかわらず87%以上であるが、Sn含有率9 at.%のスプレー液で製作した膜は83%と減少し、また、Sn含有率が大きいほど、近赤外領域の透過率は著しく減少していることがわかる。図中に各試料のキャリア濃度を示しているが、近赤外領域の透過率の低下はキャリア濃度の増加に関係していることがわかる。

Fig. 8は、Fig. 7の試料のシート抵抗の逆数と可

視光領域(0.5~0.7 μm)の平均透過率との積としてFigure of meritを定義し計算した値と、スプレー液中のInに対するSn含有率との関係を示したもので

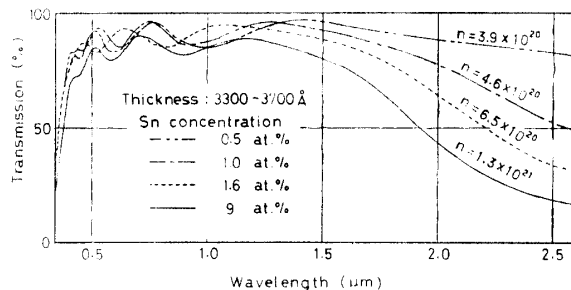


Fig. 7 Spectral transmission as a function of the Sn/In ratio.

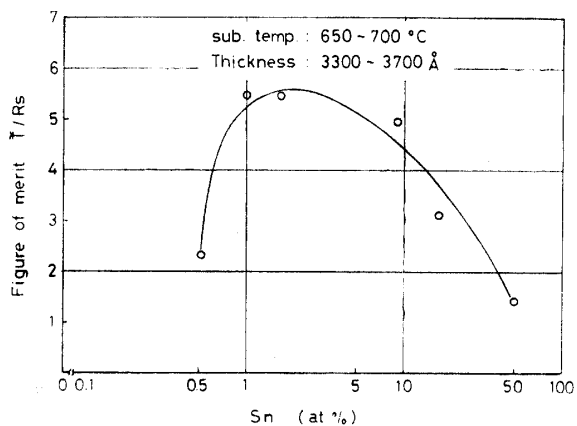


Fig. 8 Figure of merit vs. the Sn/In ratio.

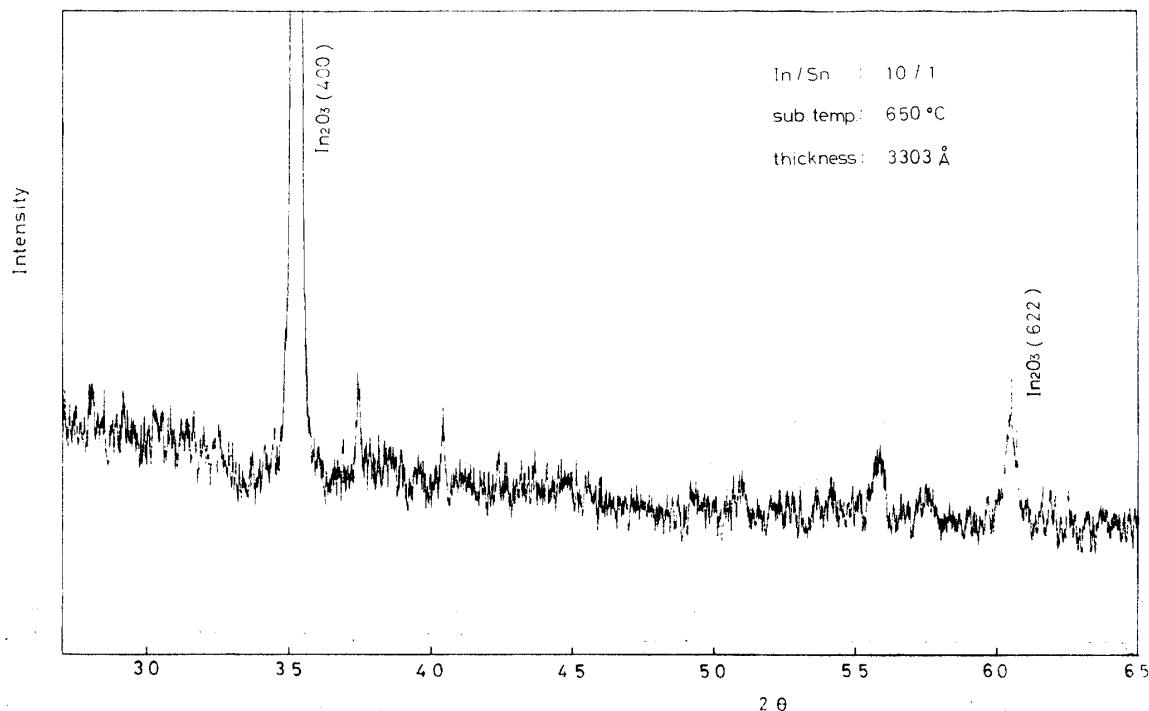


Fig. 9 X-ray diffraction pattern of a film.

ある。この図より、スプレー液中の Sn 含有率 1~9 at.% の範囲で良い膜が得られることがわかる。

Fig. 9 は、スプレー液中の In/Sn 原子比 10/1 のスプレー液を用い、基板温度 650°C で製作した膜の X 線回折パターンを示す。この図より、 In_2O_3 の (400), (622) ピークが観察されるが、Sn の酸化物のピークは観察されなかった。

Fig. 10 は、キャリア濃度の著しく異なる 2 つの試料の電気伝導率の温度依存性を測定したものである。試料 A・B の製作温度はそれぞれ 650°C, 450°C であり、製作に用いたスプレー液の In/Sn 原子比は、60/1, 95/1 である。電気伝導率の測定は、試料の両端に蒸着した金電極を用い、一定電流を流し、その電圧降下から求めた比抵抗の逆数より定めた。試料を冷却するためにはクライオスタットを用いた。図に示すように室温から約 160°K までの範囲で、試料の電気伝導率はほとんど変化しなかった。

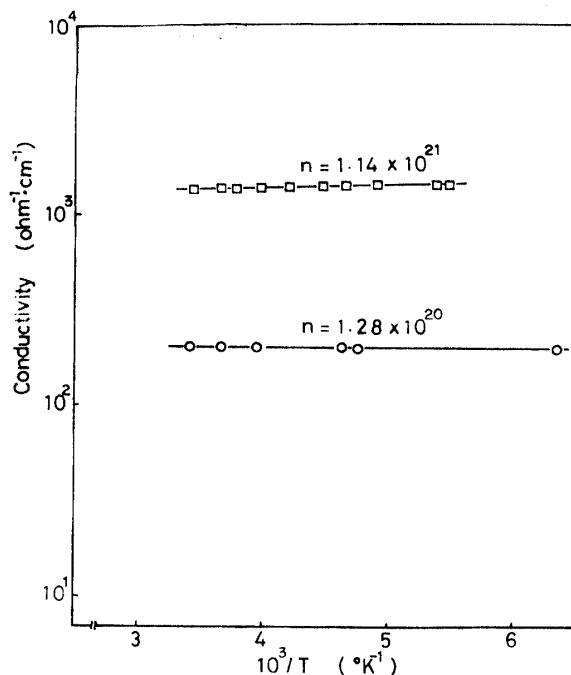


Fig. 10 Temperature dependence on conductivity.

4. 考 察

化学スプレー法により製作された In-Sn 酸化物透明導電膜の電氣的・光学的特性は、膜厚、膜製作時の基板温度、スプレー液中の In と Sn の組成により異なるので膜の製作は、これらの条件を用途に応じて最適にすることが必要である。

膜のシート抵抗は、膜厚の増加に対し逆比例して

著しく減少する。これらの膜の比抵抗を求めると、Fig. 2 に示すように、2000 Å 以上の膜では比抵抗の値は膜厚の変化に対してゆるやかな変化となり、ほぼ一定の値を示す。このことから、スプレー法により断続的に堆積される膜であっても、膜厚の増加と共に、順次ほぼ均質な膜が堆積されるものと推測される。また厚さの薄い膜の比抵抗が高いのは、スプレーによる微粒子が基板上に不連続に堆積しているためであって、膜固有の性質ではないと考えられ、このことは顕微鏡により観測された。

スプレー液中の In に対する Sn 原子百分率と比抵抗の関係は、Fig. 4 に示したように、Sn の含有率が 1.6~9 at.% の範囲で著しく低く、約 $5.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 一定となる。前回の報告⁷⁾では、スプレー液中の In に対する Sn 原子百分率とシート抵抗の関係で表わされているが、本実験で得られた比抵抗が著しく低くなる Sn 含有率の領域はほぼ一致している。

Fig. 5 のスプレー液中の In に対する Sn 原子百分率とキャリア濃度の関係から、Sn 含有率 0.5~9 at.% の間では、キャリア濃度は Sn 含有率の高いスプレー液で製作した膜ほど高い値を示している。これは、簡単な熱起電力による PN 判定より膜が n 型半導体であることから、膜の生成過程において、 Sn^{4+} イオンが In^{3+} と置換するか、格子中に入り込み電子を供給しているものと推測される。また、膜の分光透過率は、Fig. 6 のようになり、キャリア濃度が大きいほど近赤外領域の分光透過率の減少は著しい。このことは、導電帯中の電子キャリアにより長波長のエネルギーの低い光が吸収され、キャリア濃度の大小が光吸収に差異を生ずるものと思われる。

Fig. 9 に示した膜の X 線回折パターンには、 In_2O_3 (400), (622) ピークが現われているが、 SnO_2 , SnO などの錫酸化物のピークが現われていない。このことから、スプレー法により製作した In-Sn 酸化物透明導電膜では、 In_2O_3 の多結晶膜であることがわかった。

本実験で得られた In-Sn 酸化物透明導電膜のキャリア濃度は高く、 $10^{20} \sim 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 程度である。また、導電率の温度依存性よりほとんど変化がないことから、製作した膜は縮退した n 型半導体であることが見出された。

5. 結 論

1) くり返しスプレー法による膜の堆積速度は、同種のスプレー液で、基板温度が等しい時はほぼ一定であるが、基板温度、スプレー液の濃度により変化する。

2) 膜の比抵抗は、膜厚に依存せずほぼ一定であるが製作時の基板温度及びスプレー液中の Sn 含有率には大きく依存する。

3) Sn の原子百分率 1.6~9 at.% のスプレー液を用い基板温度 650~700°C で製作した膜の比抵抗は、 $5\sim 6\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ の低いものが得られ、 $0.5\sim 0.7\mu\text{m}$ の波長範囲での平均透過率は88%以上の高い値が得られた。

4) 膜のキャリア濃度は、スプレー液中の Sn 原子百分率が 0.5~9 at.% の間での Sn の濃度の増加と共に $1.7\times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ から $1.3\times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ まで増加し、9 at.% 以上では減少の傾向を示す。ホール易動度は、スプレー液中の Sn 含有率 1 at.% で $30\text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{sec}$ と、最大となり、Sn 含有率の増加と共に易動度は減少する。

5) Sn 含有率が 9~17 at.% と高いスプレー液で製作した膜は、高いキャリア濃度を示し、分光透過率の長波長領域での低下が著しく、膜に選択透過性があらわれる。

6) 膜の X 線回折の結果では、 In_2O_3 の回折ピークが観察されたが、Sn 酸化物の回折ピークは観察さ

れなかった。

7) キャリア濃度 $10^{20}\sim 10^{21}\text{cm}^{-3}$ の膜の導電率の温度依存は見られなかった。

終りに、本研究を行なうにあたり、協力又は援助をいただいた関係各位に心から感謝の意を表したい。

参 考 文 献

- 1) 神山雅英、管田栄治：薄膜工学ハンドブック、オーム社、(1964) 第三編第3章
- 2) Elliott Schlam: Proceeding of the IEEE, **61**, 899, (1973)
- 3) 徳田由雄：日本物理学会誌, **31**, 280 (1976)
- 4) 麻詩立男：薄膜作成の基礎、日刊工業新聞社、(1977) 第8章
- 5) 宮田直之・名尾 悟：山口大学工学部研究報告, **29**, 91 (1978)
- 6) R. Groth: Ph6s. stat. sol., **14**, 69 (1966)
- 7) 宮田直之・永松和典：山口大学工学部研究報告, **28**, 81 (1977)

(昭和 54 年 4 月 16 日 受理)