

In-Sn 酸化物透明導電膜

宮田直之*・永松和典**

Transparent Electrical Conductive In-Sn Oxide Films

Naoyuki MIYATA and Kazunori NAGAMATSU

Abstract

Transparent electrical conductive films, recently, have been studied for wide applications in electro-optic devices such as display panels and solar cell, etc. The purpose of this investigation is to research the Sn-doped indium oxide films with low electrical resistivity, high visible transmission by chemical spray deposition method. The film was deposited on pyrex, quartz, and soda-lime glass plate to find the optimum substrate temperature and Sn concentration.

For the spray solution, $\text{InCl}_3\text{-SnCl}_4$ combination was adopted. These films were deposited on the substrate in a temperature ranging from 400°C to 900°C , then, the optimum substrate temperature was found to be in the range of 500°C — 700°C , and optimum concentration of Sn being in the range of 1 at. %—17 at. % Under these temperature conditions, electrical sheet resistance as low as 70 ohm/square of the film has been obtained using Sn, 1 at. % spray solution, and that of 100 ohm/square obtained using 9 at. % solution.

The optical transmission of these films was about 90% in the visible and near-infrared range. The decrease in electrical sheet resistance of these films was 40% by heat treatment in O_2 atmosphere at 200°C for 30—120 minutes, but the decrease was not observed on the optical transmission. It was found by X-ray diffraction method that these films were composed of indium oxide without crystallized tin oxide.

1. 序 論

最近、種々の光電変換装置、例えば、太陽電池の前面電極、エレクトロルミネッセンスパネル、あるいは、液晶表示板の前面電極の材料として、光の透過性がよく電気抵抗の低い薄膜材料の研究が再び盛んになってきた。透明導電膜は古くは、航空機用窓ガラスの霜取り用ヒーター、あるいは、帯電防止用として実用化されたが透明導電材料として用いる Sn-Sb-O 系酸化物の性質は必ずしも優れたものではなかった。¹⁾

透明電極として用いられる材料は、主として、金属酸化物の薄膜で、種々の基体の上に物理的、あるいは、化学的方法により作られる。現在、研究されている金属酸化物は酸化スズ、酸化アンチモン、酸化カドミウ

ムの混合物であって、酸化スズ薄膜は、炭素被膜の抵抗素子と同様の抵抗材料として研究され、電力用の抵抗素子として実用化されている。²⁾

他方、光電変換装置の透明電極としての製作方法は、応用される装置に適合する方法が採用されるため、実用的には、種々の試みがなされている。物理的方法である真空蒸着法、^{3,4)} スパッタ法、反応性スパッタ法⁵⁾ また、化学的方法である気相反応法⁶⁾ 化学スプレー法⁷⁾ などがあり、前者は主として、電極形状の細かく複雑な装置の電極に、後者は比較的大きな面積の電極を持つ装置に用いられている。

最近、スパッタ法による微細構造を持つ透明電極の製作が光電変換装置が必要となり、In-Sn-O 系の酸化物材料をターゲットとし、高周波電源を用いスパッタする RF スパッタ透明導電膜の研究が報告された。^{8,9)} この方法では、予め、酸化物を作成し、焼結してターゲットを作る。得られた膜の可視光に対する透過

* 電子工学科

** 電気工学科学生 (現在、東京熱処理株式会社)

率は80~90%,電気抵抗は面積抵抗にして数十オームの程度である。

大面積で粗い構造の透明電極の製作には、通常、化学スプレー法が用いられているが、Cd-Sn-O系やIn-Sn-O系酸化物についての系統的試みはない。スズ酸化物にInを不純物として添加し性質の改良を試みたことが古く報告されているが、¹⁾結果として、Sbを添加したスズ酸化物が最も優れ、ネサ膜として実用化された。他方、In-Sn-O系材料のRFスパッタ法による研究からInを多く含む材料の透明導電膜はより良い性質を持つことが示唆されている。

この研究は化学スプレー法によるIn-Sn-O系透明導電膜の最適製作条件、スプレー原液の最適組成、並びに膜の性質の安定性を得ることを目的としたものであって、膜の基体としては軟質ガラス、パイレックスガラス、石英を用いた。

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、Sn-Sb-Oのネサガラスを製作する場合と同様、塩化物を溶解したスプレー原液を、加熱した透明基板の上に微粒子にしてスプレーし堆積する。Fig.1は試料の製作に用いた装置の配置図である。基板の加熱に用いる電気炉は1000°Cまで常用できるものであって、560°Cでは均熱部の長さが約10cmある。基板は主としてパイレックスガラスを用い、大きさは20mm×12mm、厚さ1.5mmである。基板の支持台はステンレス鋼の板を用い、スプレー方向にはほぼ直角に、基板を支持できるようにし基板直下にクロメルアルメル熱電対を固定した。

スプレーに用いる霧吹器は硬質ガラス製であって、ノズルの内径は1.8mm、スプレー液を吸い上げる管の内径は0.5mmである。キャリアガスとして99.9%の窒素ガスを用い、圧力は0.8kg/cm²とした。基板の温度にもよるが連続的にスプレーすると基板の温度が著しく下がる。そのため、断続1秒のスプレーを繰返し行ない、所定基板温度の降下を5°C以内にとどめるようにした。ノズルの位置と基板の位置との距離は、霧状となったスプレー液が煙状となる位置に選び、ノズルからの水滴が直接基板に衝突堆積することを避けた。

基板材料として、軟質ガラス、パイレックスガラス、石英を用いたが、軟質ガラスは600°Cの加熱には耐えられず、パイレックスガラスは750°Cの温度で変形する。石英を用いたのは900°Cの温度で試料を作成す

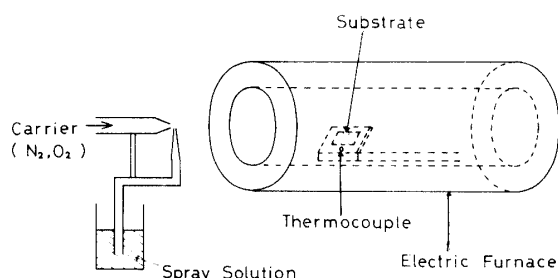


Fig. 1 Schematic Diagram of Experimental Equipment.

ることを試みるに必要なためである。特定組成のスプレー液を用いて予備実験を行なった結果、本研究では基板としてパイレックスガラスを用いることにした。

スプレー法により基板の上に膜を作る時、スプレー量によって膜厚は増大してゆくが、断続スプレーにより基板の温度降下を少なくし、同時に繰返しスプレーにより膜厚を増大させる必要がある。繰返し回数と膜の電気抵抗の関係を見ると、繰返し回数が10回未満であれば、基板の膜の堆積は充分でなく、回数の増加と共に電気抵抗は急激に減少する。20回をこえると次第に抵抗の減少がゆるやかになり、25回をこえると減少は極めて少なくなる。この事からこの研究での試料の作成には、スプレー回数を25回とした。

スプレー液の作成は次のように行なう。三塩化インジウム(InCl_3)および四塩化スズ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)を規定量だけ秤量し、蒸留水にて水溶液を作る。液の組成はInとSnの原子比で規定し、一定量の蒸留水に溶解する。試料の作成に用いたスプレー液のIn/Sn原子比は1:1~190:1の範囲である。Snの量の少ないスプレー液の作成には、均質な液が得られるよう充分な注意を払った。また、不純物の混入を避けるための注意も充分行ない調合にはめのう乳鉢を用いた。

基板の上に堆積し作成した透明導電膜は、通常、さらに長時間熱処理すると電気抵抗は減少する。多くの光電変換装置に用いられている他の能動素子は、一般に、最高使用温度が150°Cと定められている。したがって、透明電極としても、その温度で性質が安定であることが必要である。この事を目的として、化学スプレー法で製作した透明導電膜の安定化処理を試みる必要があった。この事のために、試料を酸素雰囲気中で200°Cに加熱処理を行ない特性の変化を調べた。

試料膜の膜厚は、繰返し干渉膜厚計を用い測定し、約1000Åの厚さの膜をすべての実験の試料とした。また、基板の試料膜の電気抵抗を測定するため、試料の電極を膜の両端に蒸着でつけ、金を材料に用いた。また、簡単に抵抗値を知るためには、4探針シート抵

抗測定器を用いた。試料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を用い、波長 3000 \AA ~ 7000 \AA の範囲で測定した。最適製作温度ならびに、スプレー液最適組成を得るために用いた試料の総数は約 200 個である。

3. 実験結果

Fig. 2 は、スプレー液中の In/Sn 原子比が 10 : 1, 95 : 1, 120 : 1, および In のみのスプレー液を用い、基板の温度を 460°C ~ 800°C の間の各々に一定に保ち膜を堆積し製作した多くの透明導電膜により得られたもので、基板温度と面積抵抗との関係を示したものである。図に示したように、In のみからなる膜は、製作時の温度の高低にかかわらず、Sn を含む膜の面積抵抗より約 1 桁高い値を持つことが判る。Sn のみからなる膜は In のみの膜よりさらに数桁面積抵抗は高い。

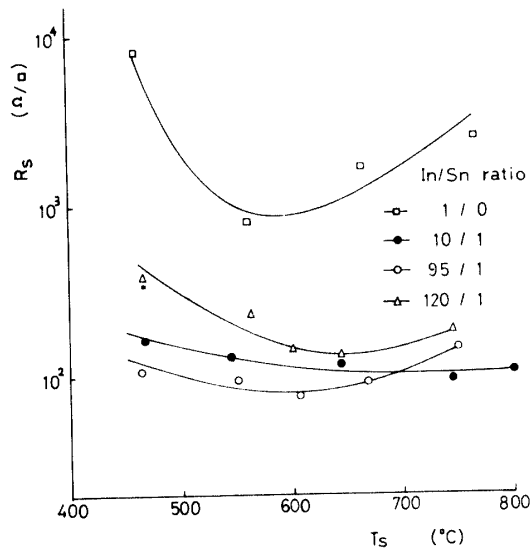


Fig. 2 Sheet resistance vs. substrate temperature.

また、図から推測されるように、In の中に含まれる Sn の量が多い膜は、製作時の温度の高低にかかわらず低い面積抵抗を示すが、必ずしも、最低の面積抵抗を示すものではない。他方、Sn の量のごく僅か含む In の膜が最低の面積抵抗を持つとも考えられない。このことからスプレー液中に含まれる In と Sn の組成に低い電気抵抗を与える最適組成があることが推定される。

Fig. 3 は、Fig. 2 に示す関係を得るため種々の組成のスプレー液を用い種々の温度で膜を製作し、同様の関係を求め、得られた関係で最も低い面積抵抗と液の組成との関係を示したものである。縦軸は Fig. 2 同様面積抵抗であるが、横軸は In と Sn の中で Sn の

量を原子百分率で示したものである。この関係の得られた膜のスプレー時における基板温度は、Sn の量が 10% 未満の時は 600°C 前後である。Fig. 3 から明らかのように、膜の面積抵抗は、スプレー液中の Sn の量にきわめて顕著に依存するものであって、Sn の原子百分率が約 1% から、約 30% までの範囲では面積抵抗が単位面積あたり 100 オーム以下であることがわかる。したがって、透明電極として電気的性質のみからすれば、Sn の量が 1% 以下、または、30% 以上のスプレー液を使用することは望ましくないことがわかる。

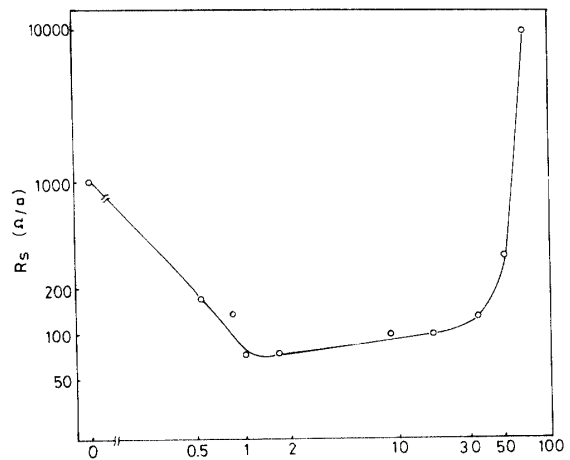


Fig. 3 Sheet resistance of films vs. the Sn/In ratio.

Fig. 4 は、スプレー液中の In と Sn の中に含まれる Sn の原子百分率が 1%, 17%, および、33% である液により製作した試料膜の可視領域における分光透過率を示したものである。透過率は、基板の影響を差引いて示した。図からわかるように、Sn の含有量が多い場合は短波長の可視光に対する透過率が著しく減少する。しかし、Sn が 1%, 17% の試料では可視光に対してきわめてよい透過率を示し、 4000 \AA ~ 5000 \AA の波長範囲では 90% 以上の高い値を持つことがわかる。分光透過率の値からすれば、上に逆べた電気的性質か

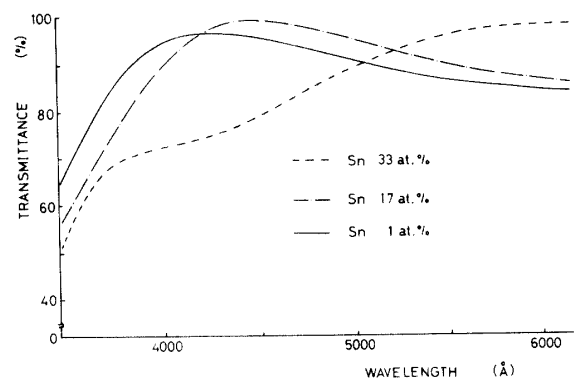


Fig. 4 Spectral transmittance.

ら要求されるスプレー液の組成範囲は、光学的性質を考慮するとさらにせばめられ、両性質の良好さを期待する時は、スプレー液中に含まれる Sn の量は十数%をこえない方がよいことになる。

Fig. 5 は、種々の基板温度で製作した試料を、膜の性質の安定化のため 200°C で加熱処理を行なった結果、試料膜の面積抵抗が減少していく様子を代表的例で示したものである。試料を酸素雰囲気中に一定時間放置加熱し、いったん室温に戻し面積抵抗を測定した。スプレー液の In と Sn の原子比は 16:1 のもので示したが加熱による抵抗の減少は、いずれの試料も、ほぼ同じ傾向を示し、特定時間の加熱処理を経た後、いずれの場合も、ほぼ一定の面積抵抗を示すようになる。多くの試料による実験の結果、熱処理による電気抵抗の安定化は、200°C の温度では 30分~120分の加熱により得られることがわかった。また、抵抗の減少量は初期値の約 40%であった。

このような熱処理による試料膜の分光透過率の変動は比較的少ない。上に述べた組成の液を用い製作した試料の分光透過率は、熱処理時間の増大と共に、全可視光領域で約 4% で増加し、約 120 分経過後、再び初期の値に戻る。異なる組成の試料を用いた場合も、分光透過率の熱処理による変動は 0~4% の範囲にあり、平均して 2% 程度の変動しか観測されなかった。したがって、分光透過率は膜の加熱による安定化処理によって殆んど変動しないものと推測される。また、一般に、短波長領域の方が長波長領域より、僅かな変動があるが、大きいように思われる。

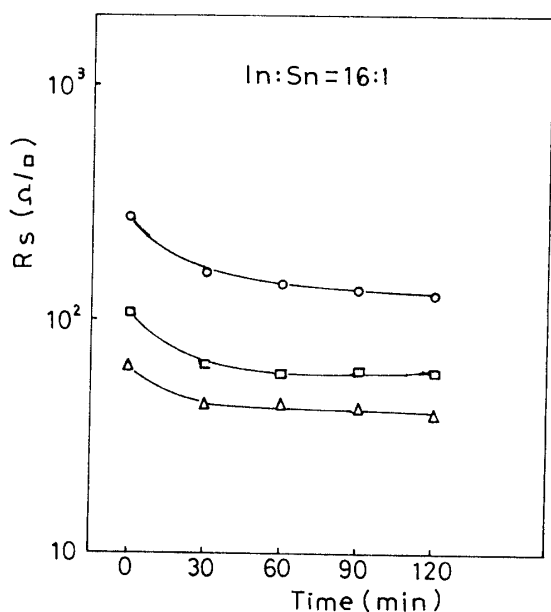


Fig. 5 Sheet resistance vs. time of heat treatment.

Fig. 6 は安定化処理を行なった電気抵抗の著しく異なる 3つの試料の抵抗の温度依存性を測定した結果を示したものである。試料 A, B, Cの膜の製作温度は 470°C, 550°C, 740°C であって、スプレー液の組成は、In と Sn の原子比が 60:1, 95:1, 95:1 である。抵抗値は、試料の両端に蒸着した金電極を用い、一定電流を流し電圧降下を測定し求めたものであってクライオスタットを使用した。図に示したように、室温から液体窒素の温度までの範囲で、室温における抵抗値の如何に関せず抵抗の減少は極めて僅かであって、抵抗値の低い試料では、この温度範囲での抵抗の温度依存性は殆んど見られない。

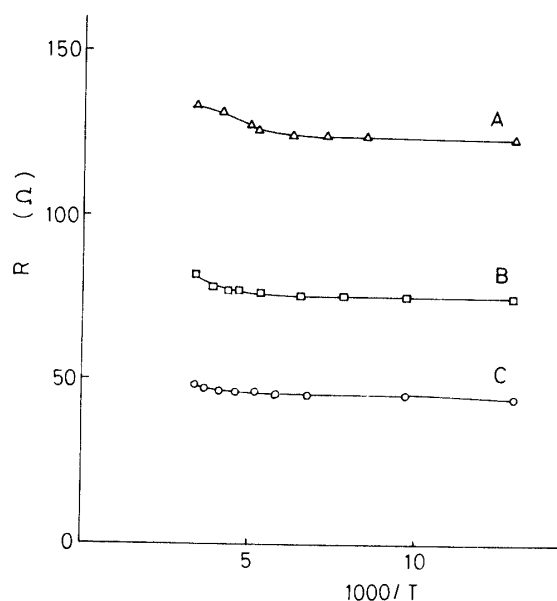


Fig. 6 Temperature dependence of sheet resistance.

Fig. 7 は、面積抵抗、156 オームのスプレー液組成 In/Sn 5:1 のスプレーにより製作した膜の X線廻折によるパターンを一例として示したものである。図に示された 4つのピークは In_2O_3 によるものであって、それぞれ、(222), (400), (440), および、(622) からの回折によるものである。しかし、 SnO_2 による回折ピ

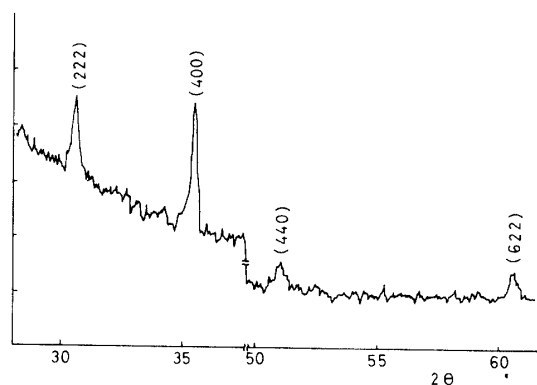


Fig. 7 X-ray diffraction pattern of films.

ークは観測できなかつた。

4. 結果の考察

(1) 化学スプレー法による In-Sn 酸化物透明導電膜の電気的光学的性質は、膜の製作時の基板温度、スプレー液中の In, Sn の組成、膜厚、基板材料等によって異なり、膜の製作はこれらの条件を最適にすることが用途に応じた透明導電膜を得るのにきわめて重要であることがわかる。透明導電膜の基板材料は、用途によって決められるものであるが、材料としての価格が安い方が望ましいことは云うまでもない。

膜の製作時の基板温度は $500^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ の範囲が実用的には可能であるが、用途に応じた基板の材料、温度を選ぶことが必要である。高温、短時間の使用に耐えなければならない応用には、石英を基板に用いるときは、基板温度は約 750°C 、基板としてパイレックスを用いるときは、基板温度として、 $500^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$ の範囲が使用できる。軟質ガラスは軟化点が低いため 600°C 未満で変形し膜の電気抵抗は高くなり、特定組成のスプレー液を用いた製作にしか利用できない。比較的高温では、軟質ガラスに含まれる特定元素の膜の性質に対する影響があるものと考えられるが、本研究では基板材質の分析まで行なわなかつたので、その影響を知るまでに至らなかつた。

(2) スプレーは 1 回 1 秒とし、25 回の繰返しにより、約 1000\AA の膜厚とし試料に用いた。スプレー回数が少ない時、膜の電気抵抗が高いのは、スプレーにより微粒子が基板上に不連続に堆積し、連続な膜になっていないため顕微鏡により観察できる。スプレー回数と抵抗の関係は逆比例の関係にあり、50 回のスプレーを繰返すと面積抵抗は 50 オームのものも得られる。また、光の分光透過率は、スプレー回数を 20~30 回とすると、可視光領域では全域に亘って Fig. 4 とほぼ同じである。しかし、回数が少なく膜が不連続なときは推測されるように、全領域で平坦となる。

(3) スプレー液に含まれる In と Sn の原子組成比と膜の面積抵抗との関係は Fig. 3 に示したように、Sn の含有率が約 1%~30% の範囲で著しく低く、ほぼ一定である。しかし、可視光に対する分光透過率は Sn の含有率が 17% をこえると短波長側で低下してゆくと推測され、全域で透過率が高いのは、約 1%~17% の範囲と推測される。また、安定化処理により、電気抵抗で見られるような大きな減少は透過率の上では見られず、光学的性質は、主としてスプレー液の組成のみによって決まるものと推測される。

(4) 膜の安定性に関しては、電気的性質の方が光学的性質より劣る。したがって、この方法によって製作する透明導電膜は、膜の製作に引続き安定化処理を行なう必要がある。この処理による電気抵抗の減少は、初期値の高い方が大きい、その理由は明らかでなく、熱処理が膜の性質に及ぼす効果は、さらに詳細に調べる必要がある。また、膜の機械的、あるいは、化学的安定性も今後確かめなければならない問題である。

(5) In-Sn-O 系酸化物膜の X 線解析を試みた何れの試料でも SnO_2 の回折ピークが見出されなかつた。Sn 含有率が約 10% の溶液から製作された膜においても SnO_2 回折ピークが見出されなかつたことから SnO_2 は非晶質であると推察され、同じような結果は、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ RF スパッタ膜においても見出されている。 In_2O_3 の回折ピークの大きさは試料の製作温度によって異なり、 500°C 以下の温度で作成した試料の場合、(222)ピークは(400)ピークより大であり、他のピークも観測できる。しかし、 600°C 以上の温度で製作した試料では、(222)ピークより(400)ピークの方が強い。このように、膜の製作温度による In_2O_3 の回折ピークの大小は、RF スパッター法による膜の場合にも報告されている。⁹⁾

(6) In-Sn-O 系透明導電膜の化学スプレー法による試料に見られる電気抵抗の温度依存はきわめてわずかであり、通常の化合物半導体に見られるような大きい負の温度係数を示していない。室温以上の温度での温度係数の測定は、加熱による膜の組成の変化が推定されるため実験は行なえなかつた。したがって、半導体としての性質を調べるためには、他の方法を試みる必要がある。

5. 結 論

化学スプレー法による In-Sn-O 系透明導電膜の製作条件、スプレー液の組成等に関する研究の結果、次の結論が得られた。

(1) 透明導電膜の製作時における基板温度は $450\sim 700^{\circ}\text{C}$ の範囲から選ぶことが出来るが、その温度は基板材料とスプレー液の組成を考慮して決定する必要がある。

(2) Sn の原子百分率 1~17% のスプレー液を用い、基板を $500\sim 700^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度に保ち製作した膜の面積抵抗は 70~100 オームであって、 $4000\sim 5000\text{\AA}$ の波長範囲では 90% 以上の高い透過率が得られる。

(3) 酸素雰囲気中、 200°C 、30~120 分の特性安定化

処理により、膜の面積抵抗は製作直後の値の約40%減少する。安定化処理による膜の分光透過率は、可視光領域においては殆んど変化しない。

(4) 透明導電膜の電気抵抗の温度依存は、室温以下の温度でわずかに見られ、負の温度係数を持つがその値は極めて小さい。本実験では、膜のX線回折により In_2O_3 の存在は観測されたが、 SnO_2 はSnの含有量の少ないもの(Sn含有率10%以下)においては確認されなかった。

最後に、本研究の全般指導に当られた三宅清司教授、御援助を載いた上野宏共助教授に心からの感謝の意を表したい。

参 考 文 献

- 1) R.E. Atchison, Australian J. Appl. Sci., 5 10 (1954)
- 2) 神山雅英, 管田榮治: 薄膜工学ハンドブック, オーム社 (1964) 第四編第1章
- 3) 川俣榮一, 応用物理, 44, 7 (1975)
- 4) S. Sobajima, Japan. J. Appl. Phys. Suppl., 2, Pt. 1, 475 (1974)
- 5) D.B. Fraser, J. Electrochem. Soc. 119, 1368 (1972)
- 6) 武藤隆二郎, 応用物理, 41, 2 (1974)
- 7) 熊田明生, 固体物理, 6, 164 (1971)
- 8) 大畑豊, 応用物理, 46, 1 (1977)
- 9) 鈴木堅吉, 応用物理 44, 3 (1975)

(昭和52年4月15日受理)