

直流反応性スパッタ法による Cd-Sn 酸化物 透明導電膜 (II)

山口 敬博*・宮田 直之**・三宅 清司**

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

Yoshihiro YAMAGUCHI, Naoyuki MIYATA and Kiyoshi MIYAKE

Abstract

Cadmium-tin oxide (CTO) films with high conductivity and high visible transmission were prepared by dc reactive sputtering from a Cd-Sn alloy target in an Ar-O₂ atmosphere.

The electrical and optical properties of these films were found to depend strongly upon the oxygen concentration in an Ar-O₂ atmosphere during deposition. Films with the lowest resistivity of $2.0 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, the highest transmission of 90% over the visible region have been obtained under the condition of 6% oxygen concentration in an Ar-O₂ atmosphere.

The structure of the films were examined by X-ray diffraction. These films exhibited a broad Cd₂SnO₄ (130) peak.

1. 序 論

透明導電膜は、光電変換装置の前面電極として必要不可欠であり、光の透過性に優れより高い導電性を持つことが望ましい。現在用いられている透明導電膜は、スズ-アンチモン酸化物(ネサ膜)、及びインジウム-スズ酸化物(ITO膜)などである。

ネサ膜は、化学スプレー法、スパッタ法などの種々の方法により製作され過去20年間にわたり学術、応用の両方面から多くの研究がなされている。しかしながらネサ膜は、比抵抗の値が高く可視光領域での透過率がやや低い^{1)~4)}。ITO膜は、透過率が高く比抵抗がネサ膜に比べて低いが、化学的に弱く主材料であるインジウムが非常に高価であるという欠点を持っている^{5)~7)}。

Cd-Sn 酸化物(CTO)薄膜の電気的・光学的性質は1972年 Nozik により始めて報告された⁸⁾。Nozik は、Cd-Sn 酸化物薄膜を Cd₂SnO₄ 多結晶ターゲットの

RF スパッタリングにより製作し、還元性雰囲気中で熱処理を施すことにより高い透過率と導電性を得ている。CTO膜は、比抵抗が、ネサ膜、ITO膜に比べて低く、可視光領域の透過率が高いことなどから透明導電膜としての応用が期待されている。

しかしながら、CTO膜に関してその後いくらかの報告がなされているが、その歴史はきわめて浅く系統的な研究はほとんどなされていない^{9)~11)}。その電気的・光学的性質及び物理的性質においても未知な部分が多い。著者達は、先に、Cd-Sn合金ターゲットを用いてDC反応性スパッタ法によりCTO膜を製作し、比抵抗の値、 $1.2 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 、500nmの波長の光で透過率85%以上の膜が得られたことを報告した¹²⁾。しかし、それらのCTO膜は閉じたスパッタ室中で製作したもので膜厚3000Å程度までの薄膜であり、厚膜領域における検討はなされていない。また物理的性質に関する実験も不十分であった。

本実験は、膜の堆積中、反応ガスをスパッタ室に定期的に流入させる方式をとり、定常状態のスパッタ雰囲気中で膜が堆積できるようにし、膜厚1.5μm程度の厚膜まで製作し、その電気的・光学的性質を明らかにしたものである。特にスパッタリング雰囲気中の酸素

* 大学院 電子工学専攻

** 電子工学科

濃度のそれら性質に与える影響を確め、酸素不足 n 型半導体といわれる CTO 膜の電気伝導に関する常数を明らかにすることを目的とし、あわせて X 線による構造解析を行なった。

2. 実験装置及び実験方法

膜の製作には、日電バリアン社製の多層スパッタ装置を用いた。この装置は油拡散ポンプと回転式ポンプにより排気され、 1×10^{-6} Torr 以下の真空に到達することができる。ターゲットには、純度 99.99% の Cd と Sn の原子比 2:1 の合金を直径 85 mm、厚さ 3 mm の円盤状として用いた。基板は、 $26 \text{ mm} \times 12 \text{ mm} \times 1.0 \text{ mm}$ の大きさに切断したスライドガラスを高純度アセトンで洗浄し、基板ホルダーに支持した。基板はヒーターにより加熱されその温度をクロメル-アルメル熱電対で測定した。スパッタ雰囲気には、純度 99.99% の Ar ガスと酸素を一定の比率 (O_2 2~20%) で混合したものを用いた。

膜の製作は、次の条件の下で行なった。基板、ターゲット極間電圧は、1~3 KV、基板に印加するバイアス電圧は、-80 V 一定とした。基板とターゲットの間隔は、5.7 cm とし、基板の温度は、室温~200°C までの特定温度で一定に保った。スパッタに先だち容器内を 5×10^{-6} Torr 以下まで排気し、その後、スパッタリング雰囲気は、排気系のバイパスより常に排気し、他方バリアブルリークバルブより混合ガスを導入し一定圧力に保った。スパッタ中の雰囲気の圧力は、 1×10^{-2} ~ 5×10^{-2} Torr の範囲で一定に保った。膜の堆積の前には、基板の汚染を防ぐため前面のシャッターを閉じ、ターゲットのプレスパッタを15分以上行なった。以上の条件で膜の堆積を行なうとき、イオン電流は、3~15 mA の範囲であり、堆積速度は、15-45 Å/min の範囲となる。

膜の電気的光学的性質の測定は、次に述べるように行なった。シート抵抗の測定はタングステン-カーバイド探針を用いた4点法と Van der Pauw 法の両方法により行なった。キャリアのタイプは、熱起電力の極性及び、ホール起電力の極性により判定し、分光透過率は、日立製 323 型ダブルビーム自記分光光度計を用いて、波長 340 nm-2600 nm の範囲で測定した。

3. 実験結果

異なる酸素濃度それぞれの混合ガスを用いてスパッタリングを行なったときの比抵抗と膜厚の関係を Fig.

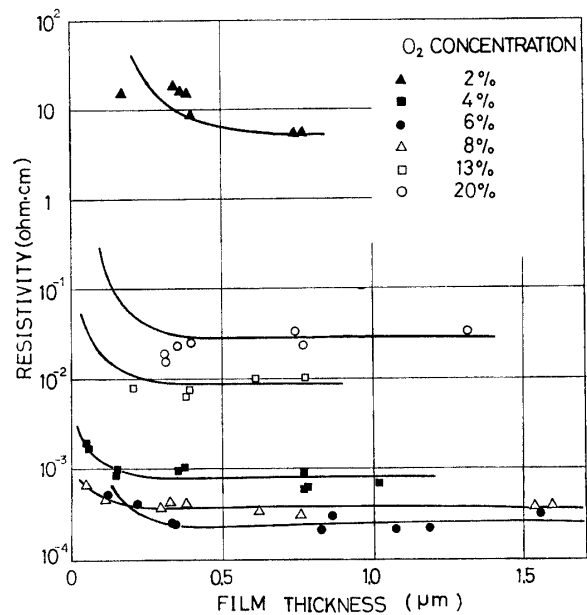


Fig. 1 Resistivity vs. film thickness for films deposited at 200°C.

1 に示す。これらの膜は、全ガス圧 3.0×10^{-2} Torr の雰囲気中において電圧 2 KV を印加し、200°C に加熱した基板上に堆積したものである。堆積した膜は、およそ $0.3 \mu\text{m}$ 以上の膜厚では、異なる酸素濃度の混合ガスそれぞれについて一定の比抵抗の値を示した。また、比抵抗の最も低い膜は、酸素濃度 6% の混合ガスを用いたとき製作されその値は、 $2.0 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ であった。

Fig. 2 は、膜の比抵抗、キャリア濃度、ホール易動度とスパッタに用いたガスの酸素濃度との関係を示したものである。これらの試料は、Fig. 1 に示した試料の膜厚 3000 Å 以上のものであって膜の比抵抗、キャリア濃度、ホール易動度の値は、堆積時の雰囲気の酸素濃度に強く依存することがわかる。比抵抗の値は、スパッタ雰囲気中の酸素濃度が 6% のとき得られる値が最も低くなり、その酸素濃度より高い場合も、低い場合も比抵抗の値は上昇する。キャリア濃度の値は、酸素濃度 6% の場合が最も高く、ホール易動度の値は、酸素濃度 8% の場合が高くなり、導電形は、すべて n 型を示した。

全ガス圧 3.0×10^{-2} Torr の雰囲気中において電圧 2 KV を印加し、室温の基板上に膜を堆積した場合の比抵抗、キャリア濃度、ホール易動度の値とスパッタ雰囲気の酸素濃度との関係を Fig. 3 に示した。これらの試料は、いずれも膜厚 3000 Å 以上である。基板温度 200°C の場合と同様に、それぞれの値はスパッタリング雰囲気に強く依存する。室温で膜を堆積した場

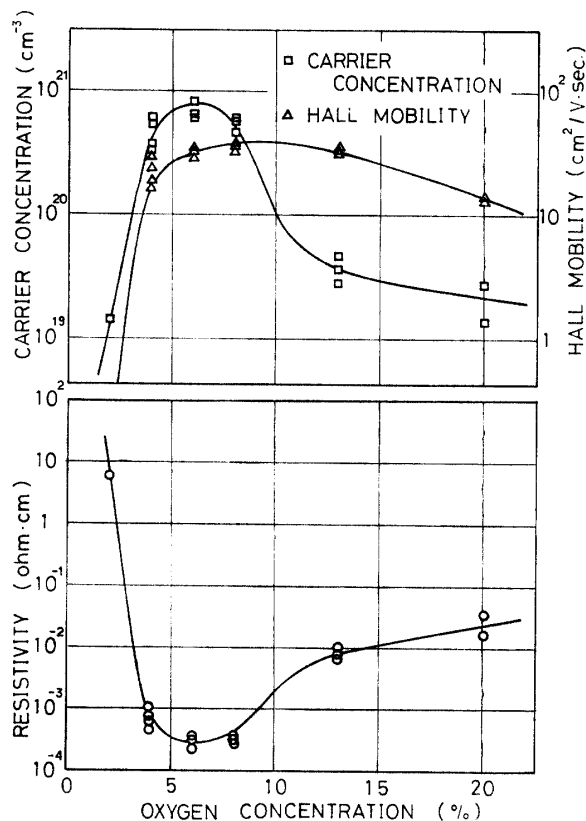


Fig. 2 Resistivity, carrier concentration and mobility of films deposited at 200°C as a function of oxygen concentration in an Ar-O₂ atmosphere.

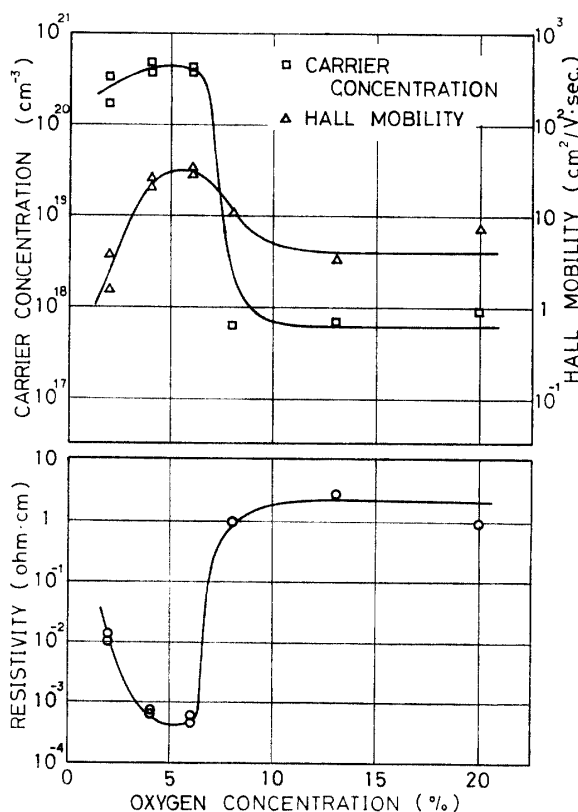


Fig. 3 Resistivity, carrier concentration and mobility of films deposited at R.T. as a function of oxygen concentration in an Ar-O₂ atmosphere.

場合も、比抵抗の値が最も低くなるのは、雰囲気中の酸素濃度が6%のときであり、その値は $4.5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ であり基板温度 200°C の場合の値と同程度の値である。しかしながら酸素濃度8%の雰囲気中で堆積した膜は、比抵抗の値が約 $1 \Omega\text{cm}$ となり 200°C の場合と比べて3桁以上も高い値となる。キャリア濃度、ホール易動度の値も同様に酸素濃度に強く依存し、キャリア濃度の値は酸素濃度4~6%の附近にピークがあり、ホール易動度の値は、酸素濃度6%で最大を示す。

Fig. 4 は、200°C の基板上に堆積した膜の代表的な

分光透過率曲線を示したものである。スパッタ雰囲気中の酸素濃度の差により分光透過率は、著しく異なることがわかる。酸素濃度6%の混合ガスを用いて製作した膜は、他に比べ吸収端が短波長側にあり、可視域(波長500nm-700nm)の範囲での平均透過率は90%以上である。また近赤外域では、透過率の低下が見られた。このことは酸素濃度4及び8%の酸素濃度の膜にも観察された。酸素濃度2及び20%の雰囲気中で堆積した膜は、酸素濃度6%の場合に比べ吸収端が長波長側にあり、近赤外域での透過率の低下は見られない。

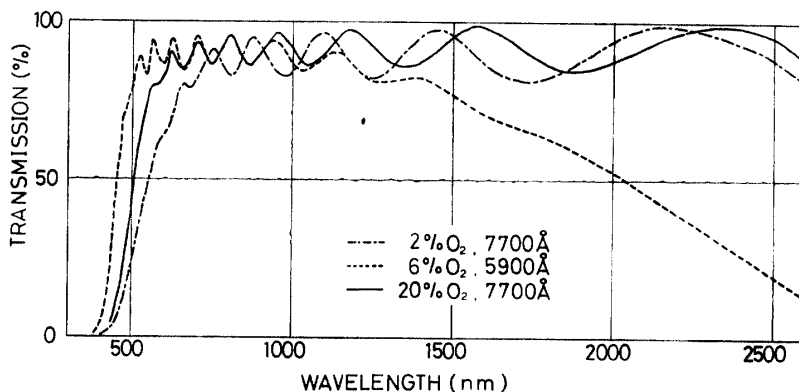


Fig. 4 Spectral transmission of films deposited at 200°C.

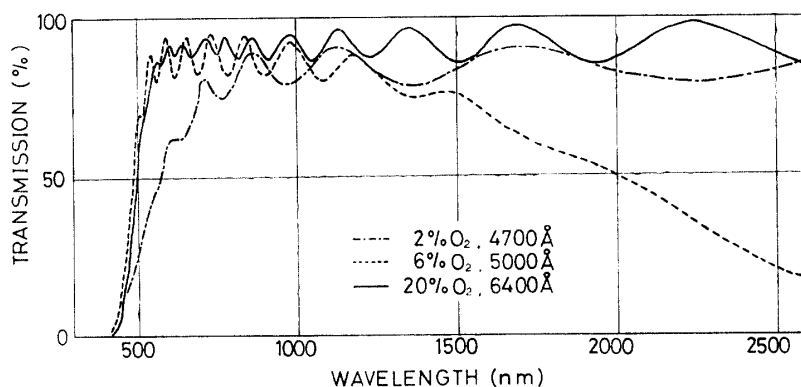


Fig. 5 Spectral transmission of films deposited at R.T.

Fig. 5 は室温の基板上に酸素濃度 2, 6, 20% の雰囲気中で堆積した膜の分光透過率であって酸素濃度 6% の雰囲気中で堆積した膜は室温で堆積した場合も光学吸収端が他に比べ短波長側にあり可視域の透過率は平均 85% 以上の値である。

Fig. 6 は、200°C の基板に異なる酸素濃度の混合ガスを用いて堆積させた膜の $(\alpha h\nu)^{1/2}$ と $h\nu$ の関係を示したもので、 α は吸収係数、 ν は波数、 h はプランクの常数である。スパッタ雰囲気中の酸素濃度 4-20% の範囲で製作された膜では、酸素濃度が低いほど膜の光学的バンドギャップエネルギーの値は増大し、その順序はキャリア濃度の値と密接な関係を持つことがわかる。また Fig. 2 と比較すると、キャリア濃度の高

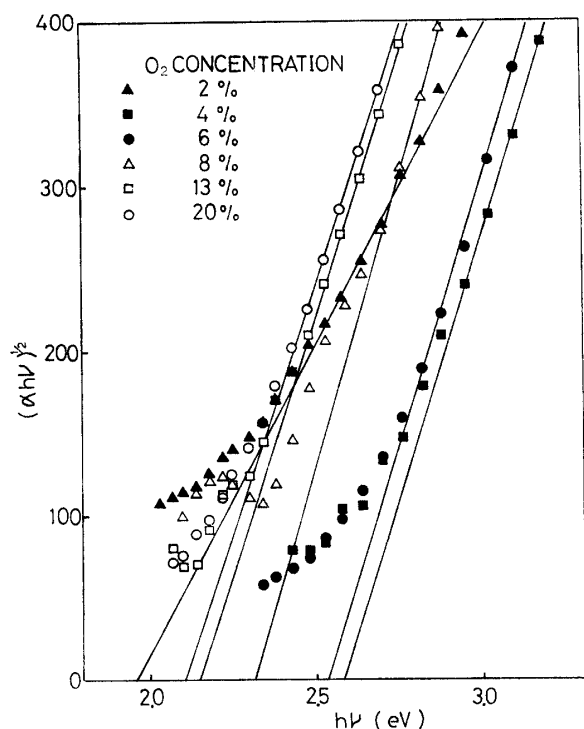


Fig. 6 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ for films deposited at 200°C.

い膜ほど光学的エネルギーギャップの値も大きくなる傾向がある。

キャリア濃度の異なる膜の低温 (125°K-295°K) における導電率の温度依存を Fig. 7 に示した。図に示したように室温におけるキャリア濃度、 $4.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 及び $3.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の膜は、上記温度範囲内では、温度の変化に伴う導電率の率化は見られない。しかし、キャリア濃度の値が、 $2.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 及び $3.1 \times$

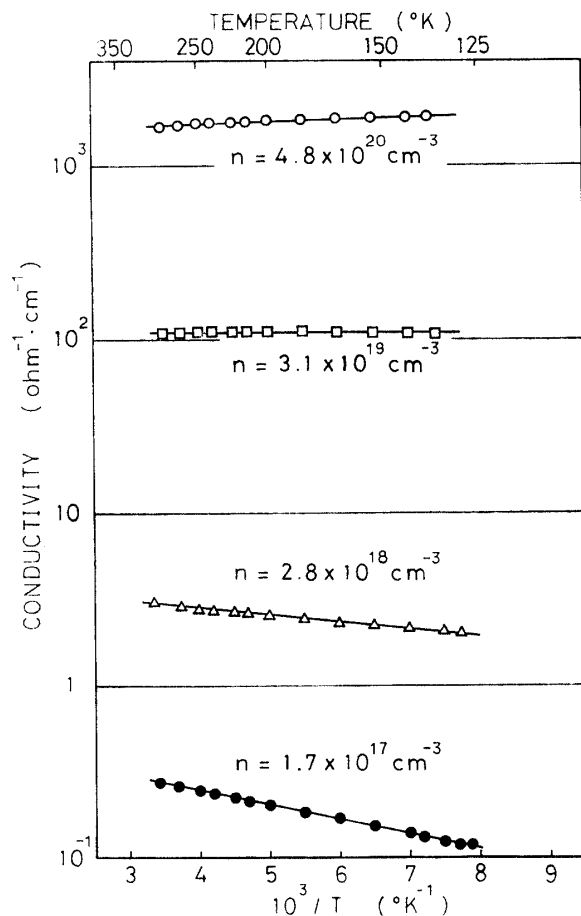


Fig. 7 Temperature dependence on conductivity in the temperature range of 125°K-295°K.

10^{19} cm^{-3} の膜は、温度の低下に伴ない導電率も低下し、直線の傾きよりそれぞれの膜のドナー準位を計算すると、キャリア濃度の値が $2.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の膜では、コンダクションバンドの下 0.015 eV , $1.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の膜では 0.040 eV の位置にあることになる。

製作した CTO 膜について X 線による結晶解析を行なった。結果の 1 例として温度 200°C のスライドガラス上に堆積した膜の X 線回折パターンを Fig. 8 に示した。図中の酸素濃度 6% の雰囲気中で製作した試料の膜厚は、 8200 \AA , 酸素濃度 20% の試料は 7700 \AA , 酸素濃度 2% の試料は 7700 \AA であり、同一条件の下で測定した。酸素濃度 6% の雰囲気中で堆積した膜は、 $2\theta = 31.6 \text{ (deg.)}$ の位置に Cd_2SnO_4 (130) のブロードなピークが見られた。酸素濃度 20% の雰囲気中で堆積した膜も同じ位置にピークが見られたがよりブロードであり、酸素濃度 2% の膜はピークが観測されなかった。いずれの膜もアモルファスと考えられる。

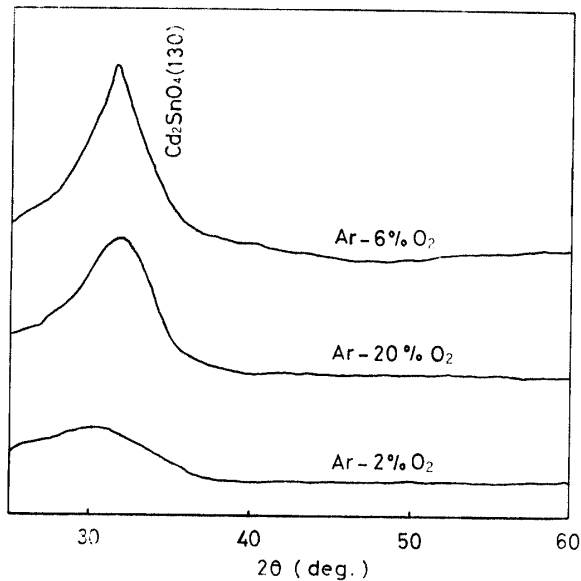


Fig. 8 X-ray diffraction pattern of CTO films.

4. 考 察

先に報告した閉じたスパッタ雰囲気中での結果とは異なり、本研究における CTO 膜は、膜厚 3000 \AA 以上の膜では比抵抗の値が、それぞれの雰囲気中の酸素濃度に対してほぼ一定の値を持ち、スパッタ室内の膜の堆積中は、酸化物の生成が定常状態にあり、基板上に順次均質な膜が堆積していることが推察される。

Fig. 2 および Fig. 3 に示すように膜の電気的光学的性質は、スパッタ雰囲気中に強く依存している。基板温度 200°C の場合、20% から 6% まで酸素濃度が減少

するにつれて比抵抗は低下し、キャリア濃度が増加する傾向を示した。このことは、膜の堆積過程において n 型キャリアを生成する原因となる酸化膜中の酸素欠陥の量をスパッタリング雰囲気中の酸素濃度により制御しうることを示し、酸素濃度が高いほど膜は、酸化物として化学量論的組成に近づいていると考えられる。

また、Fig. 6 に示すように光学的バンドギャップエネルギーもスパッタ雰囲気中の酸素濃度に依存した。酸素濃度 20% から 4% まで低下するのに伴ない、光学的バンドギャップエネルギーの値は 2.10 V から 2.58 eV に増加した。これは、Fig. 2 に示したキャリア濃度の増加とほぼ一致し、バースタイン効果¹³⁾ として説明される。さらに Fig. 7 に示す導電率の温度依存性のグラフより、キャリア濃度がおよそ 10^{19} cm^{-3} 以上の値であるとき、CTO 膜は、縮退した n 型半導体である。しかし、キャリア濃度がその値以下の膜の導電率は、温度に依存しはじめ、膜の導電機構は、熱的に励起されたキャリア電子によるものに被支配的となっているものと考えられる。

室温基板上に堆積した膜も、6% の酸素濃度の雰囲気中でスパッタした場合、比抵抗の値は、 $4.5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ となった。このことは、反応性スパッタリングは、ある酸素濃度では、酸化膜の生成過程が、基板温度に影響されず行なわれていることを示しておりスパッタリングの際の反応機構が基板に堆積する以前にあることを示している。またこの方法では基板の温度を上昇させる過程を経ないで透明導電膜を製作することが可能であり応用的にも優れていることがわかる。

5. 結 論

1) 反応ガスを定常的にスパッタ室に流入させ、スパッタ雰囲気中を定常状態とし反応性スパッタする方法を用いると長時間安定に厚い膜を堆積させることができる。

2) この反応性スパッタ法により、製作した CTO 膜の電気的光学的性質は、スパッタ雰囲気中の酸素濃度に強く依存する。

3) 基板温度 200°C , 極間電圧 2 KV , スパッタ雰囲気中の酸素濃度 6%, 全ガス圧 $3.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ の条件で、比抵抗 $2.0 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, 可視域の平均透過率 90% 以上の値を持つ膜が製作された。

4) CTO 膜は、キャリア濃度の値が 10^{19} cm^{-3} 以上である場合、縮退した n 型半導体である。

5) 膜の X 線回折の結果は、ブロードな Cd_2SnO_4 (130) ピークが観察されただけであり、膜はアモル

ファス状である。

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

参 考 文 献

- 1) J. S. Preston: Proc. Roy. Soc. **A202**, 449 (1950)
- 2) R. E. Aitchison: Australian J. appl. Sci. **5**, 10 (1954)
- 3) W. R. Sinclair, F. G. Peters, D. W. Stillinger and S. E. Koonce: J. electrochem. Soc. **112**, 1096 (1965)
- 4) 鈴木, 水橋, 坂田: 真空 **21**, 14 (1978)
- 5) J. C. Fan, F. J. Bachner and C. H. Foley: Appl. Phys. lett. **31**, 773 (1977)
- 6) 長友, 大本: 日本物理学会誌 **47**, 618 (1978)
- 7) 福本, 宮田, 三宅: 山口大学工学部研究報告 **30**, 105 (1979)
- 8) A. J. Nozik: Phys. Rev. **B6**, 453, (1972)
- 9) G. Haacke: Appl. Phys. lett **28**, 622 (1976)
- 10) N. Miyata, K. Miyake and S. Nao: Thin Solid Films **58**, 385 (1979)
- 11) N. Miyata, K. Miyake, T. Fukushima and K. Koga: Appl. Phys. lett. **35**, 542 (1979)
- 12) 宮田, 名尾: 山口大学工学部研究報告 **29**, 91 (1978)
- 13) E. Burstein: Phys. Rev. **93**, 632 (1954)

(昭和 55 年 4 月 15 日 受理)