

$(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ および SnCl_4 による透明導電性 SnO_2 薄膜

村野井 徹夫* , 古越 光雄*

(昭和50年9月8日受理)

Transparent Conducting Stannic Oxide Thin Films Produced from $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ and SnCl_4

TETSUO MURANOI and MITSUO FURUKOSHI

Abstract:—Transparent and conductive SnO_2 films deposited on a glass substrate are well known as NESA glass. Their characteristics are very important for optoelectronics. NESA glass is usually produced from SnCl_4 on a hot substrate in air. Such a method, however, is not suitable for applications to semiconductors since they probably react with source material and/or oxygen at high temperatures. Therefore, the low temperature growth is necessary for such case. Organotin compounds have a possibility for low temperature growth of SnO_2 films. This paper describes characteristics of SnO_2 films produced from two kinds of source materials (dimethyltin-dichloride: DMTC and SnCl_4). SnO_2 films are deposited on glass substrates at various temperatures with such sources. When DMTC is used, films are not formed below 400°C . On the other hand, it is possible to produce SnO_2 films even at 250°C when SnCl_4 is used. It has never been reported to be grown at such low temperature. X-ray diffraction of films is also described in this paper. Fundamental absorption edge is 3.8 eV .

1. 緒 言

電界発光素子や液晶表示用として、酸化スズを用いた透明導電膜が用いられている。透明で、しかも導電性をもつ材料は、発光ダイオードやレーザ用電気光学材料の発展とともに今後ますますその製造方法と品質や信頼性などに厳しい要求をもたらすと考えられるが、十分な研究が行われていないようである。現在広く利用されている酸化スズの透明導電膜は、1947年にDow Cornigで開発され、いわゆるネサ膜(NESA)として知られているものである。これは、ガラス基板を $500\sim 600^\circ\text{C}$ に空気中で加熱し、この上に塩化第二スズを含む溶液をスプレーして製造する方法で、塩化水素ガスや塩素ガスを発生する難点はあるが、装置も簡単で容易に良質のものが得られる利点がある。

しかし、発光ダイオードやその他の電気光学材料に直接透明電極をつける場合は、空気中での加熱や塩化水素ガスの発生は好ましくない場合が多い。近年 SnO_2 をスパッタリング法¹⁾や真空蒸着法²⁾で附着させる方法も試みられている。これらの方法は、十分低温の基板上に製造できる利点をもつといえるが、基板との密着性、機械的強度および量産性を考えると現状では必ずしも満足できるものとはいえない。

透明で導電性を具備する材料は、禁制帯幅が十分広く、可視域には基礎吸収端のないこと、キャリア濃度が 10^{20} cm^{-3} 程度になるようなイオン化した不純物あるいは欠陥による準位を持つことが要求される。これらの条件を満足する材料として、 SnO_2 の他に In_2O_3 や TiO_2 が知られている。しかし、これらの導電機構は、 SnO_2 の場合イオン化した酸素欠陥がドナー準位を形成するためと

*茨城大学工学部電子工学科(日立市中成沢町)

されている³⁾以外は明確でない。

われわれは、塩化第二スズおよび有機スズを原料として、スプレー法によらないで透明導電膜を比較的低温で製造することを意図して実験を行った。有機スズを原料とする方法は、塩化水素ガスなどを発生しない製造法が可能であると考えたためである。しかし、有機スズ化合物には、トリアルキルスズ系のように毒性の強いものもあり、取扱いには注意を要するが、ジアルキルスズ系のもはトリアルキルスズ系のものに比較して毒性は弱く、テトラアルキルスズはさらに毒性は弱くなることが知られている⁴⁾。したがって酸化スズ薄膜を有機スズ化合物から製造するためには、ジアルキルスズ系の化合物かテトラアルキルスズが適当である。

近年、Dimethyl-tin-dichloride: $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ (DMTCと略す)を出発原料として、Chemical Vapor Deposition法 (CVD法と略す⁵⁾)による酸化スズ皮膜の電気的特性が報告された。しかし、 SnCl_4 および DMTCをそれぞれ出発原料として、CVD法で酸化スズ薄膜を製造した場合の電気的、光学的特性等の比較がこれまでなされていないので、われわれは、DMTCと SnCl_4 を出発原料として、CVD法により基板温度の異なるガラスに付着させた酸化スズ薄膜の特性を比較検討する。

2 実 験

2.1 実験方法, DMTCおよび SnCl_4 から透明導電性膜を製造し、その製造上の問題および特性を比較するために、製造基板温度をパラメータに選んだ。基板ガラスは反応管内に垂直に立て、電気炉により温度制御した。

製造上の問題としては、膜生成速度を調べ、X線回析により、皮膜の同定と生長状態を調べた。分光透過特性⁶⁾から吸収端を調べ、電気的特性はVan der Pauw法によるホール効果によって抵抗率、移動度、キャリア濃度を調べた。

DMTCは中国塗料製のネスチンPを用い、 SnCl_4 は金属科学研究所製の5ナインのものを用いた。ともに現在入手できる最高純度のものである。

Table. 1 DMTC の特性

外 観：無色，結晶体
分子量：219.7，スズ含有量54%
融 点：106～107℃
沸 点：180℃/760mmHg，昇華性あり。
分解温度：約350℃で分解して、スズと塩化メチルとなる。
溶解性：水，アルコール，その他有機溶剤によく溶解する。

DMTCはTable. 1に示す特性をもっており、毒性の少ないジアルキルスズ系の化合物で、分解生成物は塩化メチル： CH_3Cl である⁷⁾。塩化メチルは殺虫剤の噴射剤にも応用されており人体にはあまり害を及ぼさないといわれている⁸⁾。

2.2 製造装置および製造方法, Fig. 1に製造装置の概略図を示す。装置は反応用の主電気炉とDMTC供給用の副電気炉からなっている。DMTCは、Fig. 1に示す構造の内径20mm、長さ60mmの容器に500mg程度入れ、副電気炉で温度制御した。 SnCl_4 は、Fig. 1の内挿図に示す構造のピアレックスガラス製バブラーに25gF入れて反応管の外に置き25℃に保った。

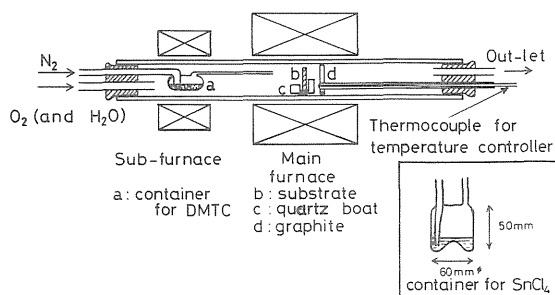


Fig. 1 Experimental apparatus.

反応管は、内径40mmの不透明石英管を用い、酸素ガスを1ℓ/min流し、原料蒸気は窒素ガスをキャリアガスとして供給し、基板ガラスに到達する前に酸化することを防ぐためにガラス管より基板の手前10cmのところに導入した。 SnCl_4 の場合、酸素ガスの途中で脱イオン水を入れたバブラーを入れ、水蒸気を同時に供給した。

基板ガラスは炉の中央に垂直に立て、ガスが一樣に流れるように基板の1cm後方に円形のグラファイトの板を立てた。反応時間は30sec～20minで、原料供給停止後、1分間たった後外部にとり出した。

基板は、電気的特性測定用には厚さ1.5mmのライドガラスを用い、製造前にトリクロロエチレン中で超音波洗浄を行った。分光透過特性を測定する試料は、厚さ1mmの石英板を用いて同様に前処理をした。

2.3 原料供給速度、酸化スズ皮膜の製造条件をみいだすためには、原料の分解温度、分解生成物、反応生成物などを調べる必要があるが、われわれは、巨視的立場から原料の蒸発量を測定し、有機スズおよび無機スズに

対しそれぞれ一定量を供給したときの基板温度による膜の品質を検討する方法を選んだ。原料供給速度を決定するため、原料の温度をパラメータにしてキャリアガス流量に対する原料の減少速度を調べた。ただし、SnCl₄ については室温のみである。これを Fig. 2 に示す。図から明らかなように、キャリアガス流量が増加すると原料減少速度は飽和の傾向にある。この減少速度は、Fig. 1 に示す容器に対する値であり、容器の形状および寸法が変われば変化する量である。

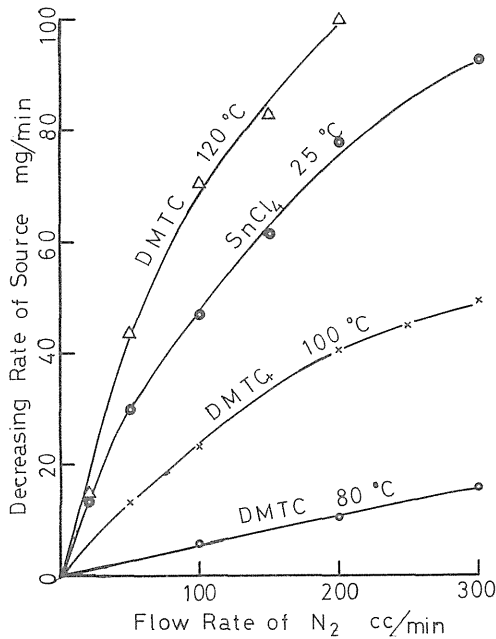


Fig. 2 Decreasing rate of source materials as a function of flow rate of N₂

原料の供給速度は炉の温度分布にあまり影響がないように酸素流量 1 l/min に対し、キャリア流量 100 cc/min 程度までとし、かつ適度な膜生成速度をもつように選んだ。また、皮膜製造可能温度や特性の比較のしやすさのため、DMTC と SnCl₄ の供給速度は単位時間あたり化学当量分だけ供給するように選んだ。その結果、DMTC の場合、120 °C でガス流量 50 cc/min (供給速度 43 mg/min)、SnCl₄ の場合ガス流量 110 cc/min (供給速度 51 mg/min) にした。今後、特に断わらない限りこの供給速度で製造したものの特性である。

3. 実験結果および考察

3.1 膜生成速度および膜の状態, Fig. 3 は基板温

度を変えて、DMTC および SnCl₄ から酸化スズ膜を製造した場合の膜の生成速度を示す。膜厚はオリンパス製の干渉顕微鏡によって測定した。膜はいずれの場合も 6000 Å 程度までは鮮明な干渉色をもつ透明膜が得られるが、それ以上厚さが増すにつれて黒味を帯びてくる。

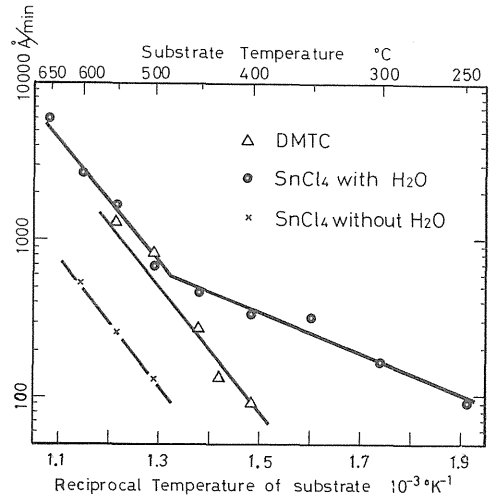


Fig. 3 Growth rate of SnO₂ films.

DMTC の場合、400 °C より低温ではこの実験条件では実際上膜は生成されなかった。また 600 °C では白色粉末となって付着し、透明膜は得られない。しかし、原料供給速度を 70 mg/min に増加すると透明膜が得られた。この粉末は後で述べる X 線回折の結果 SnO₂ であることがわかった。

SnCl₄ の場合、水蒸気を混入しない場合、DMTC の場合よりも生成温度は小さく、400 °C 以下では膜が生成されない。また、繰返し製造しているうちに反応管内が湿気を帯びてきて再現性が悪くなってくる。

水蒸気と酸素と同時に供給すると膜生成速度も大きく、再現性もよい。また 250 °C でも DMTC の 400 °C に匹敵するだけの生成速度をもっている。しかし、400 °C より低温で製造したものは密着性が悪く、300 °C のものは粘着性テープで剥離するものがあり、250 °C のものは木片等で軽くこするだけで剥離する。難波は SnCl₄ · 3H₂O の塩酸溶液のスプレー法では 300 °C 以下に製造温度を下げると、SnO₂ 白粉を生じ透明膜が得られないとしているが、気相での製造では機械的強度は悪いが、250 °C でも一様な透明膜が得られた。

SnCl₄ の場合、低温側と高温側では生成速度の勾配が異なっており、その活性化エネルギーはそれぞれ 6.2 kcal

／mol および 17.5 kcal/mol である。これは低温側では



という加水分解反応が起こり、高温側ではその活性化エネルギーが DMTC の場合の活性化エネルギーの値と一致することから、高温側の SnCl_4 と DMTC では同じ機構の反応が起きていると思われる、それはおそらく熱分解と酸化反応であろう。また SnCl_4 で水蒸気を導入しない場合、再現性が悪くなるのは、反応管内が湿気を帯びてくることからみて、試料の出し入れの際に炉内に残留した SnCl_4 が吸湿するためであると判断される。

3.2 X線回折による特性、製造した皮膜の同定と結晶学的評価をするため、理学電機製のデフラクトメータ

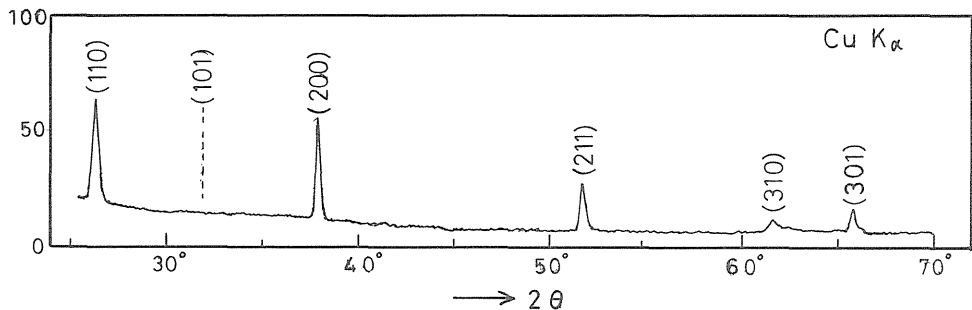


Fig. 4 Diffraction pattern of an SnO_2 film produced from DMTC at 450°C

を用いて測定した。その結果、DMTC および SnCl_4 から製造した皮膜はいずれも正方晶系ルチル構造の SnO_2 であることがわかった。ただし SnCl_4 の場合、基板温度 450°C のものに $5\text{SnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と思われる回折線が一例だけ混在した。

Fig. 4 は DMTC の場合、基板温度 450°C で製造した膜の X 線回折パターンを示す。DMTC の場合は、400～550°C でピークの鋭さはあまり違いがなく、600°C では 3.1 で述べたように白色になったが回折ピークは Fig. 5 の例よりも鋭い。このことは結晶粒径が大きくなって乱反射のために白色になったと思われる。 SnCl_4 では基板温度 300°C 以下の試料はピークの位置がわかる程度で強度比は明らかでない。400°C 以上では、Fig. 4 の例と同程度のピークの鋭さとなって結晶性がよくなってきていることを示している。

膜の回折強度比は ASTM 5-0467 の値と比較して異なっている。測定した強度比の ASTM の回折強度比に対する比の基板温度依存性を表わすと、Fig. 5 のようになり 400°C 以下では (101) 面、400～550°C

は (200) 面、550°C 以上では (200) 面または (110) 面が最も大きく、このことはそれぞれの温度領域で (101) (200) または (110) 面が基板面に平行な配向性をもって生長していることを示している。武藤らは 500～630°C で DMTC から製造した SnO_2 膜について、(200) または (301)、(310) 面による配向性があると報告しているが、我々の場合 (301)、(310) の配向性はみられない。また 400°C 以下で製造した膜が (101) 面の配向性をもつことはこれまでに報告されていない。

面間隔は各面ともに ASTM のデータとはほぼ 3 桁の範囲で一致しているが、薄膜の場合基板との膨張率の差による大きなストレスが加わることが、予想される。今後その点を解明する必要がある。

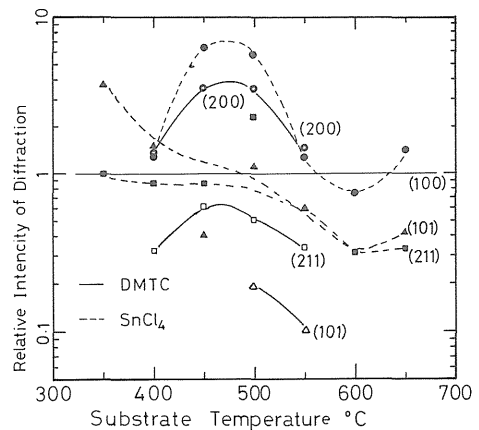


Fig. 5 Variation of relative intensity of diffraction as a function of substrate temperature.

3.3 分光透過特性、生成膜の基礎吸収端を調べるために 250～650 mμ の範囲で分光透過特性を調べた。Fig. 6 (a), (b) はそれぞれ DMTC および SnCl_4 の場合の分光透過特性である。これらの膜厚は 1000～5000 Å

の範囲にあり, 可視領域で 80 ~ 90 % の透過率をもっており, 基板温度によるちがいはあまりみられない。

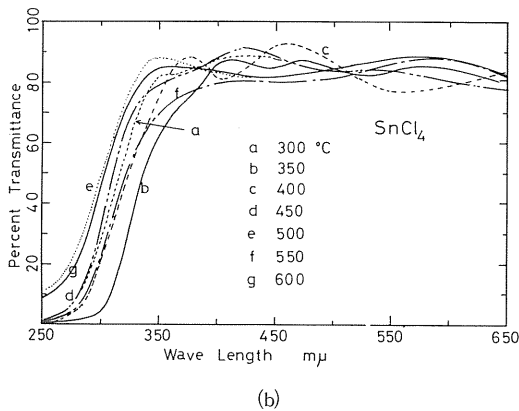
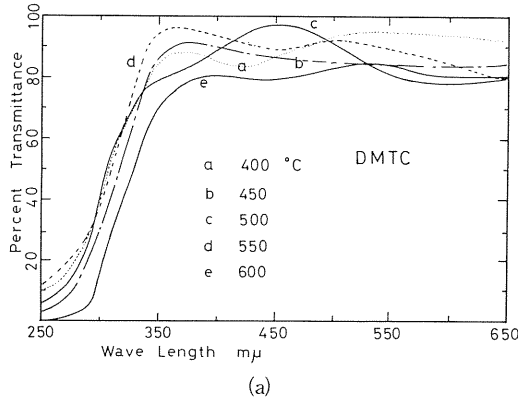


Fig. 6 Spectroscopic transmission characteristics (a)DMTC (b)SnCl₄

Fig. 7(a), (b)はそれぞれ Fig. 6(a), (b)の近紫外領域の透過率の逆数の対数をとって, 膜厚で割った値を示し, 吸収端はその直線部分が横軸を切る点から求めた。

Fig. 8は基板温度に対し, このようにして求めた吸収端を示し, DMTCおよび SnCl₄いずれの場合も基板温度にあまり依存せず, 約 3.8 eVである。この値はスプレー法によって 500 ~ 600 °C でつくった Arai¹⁰⁾らの値とよく一致しており, Summitt¹¹⁾らの単結晶でのC軸に平行な偏光面をもつ光に対する吸収端の値 3.83 eVともよく一致している。なおC軸に垂直な偏光面をもつ場合は 3.55 eVである。

X線回折の結果, (200)面, (110)面または(101)面が配向性をもって生長していることと単結晶での吸収端は異方性をもっていることを合わせ考えると, 膜の吸

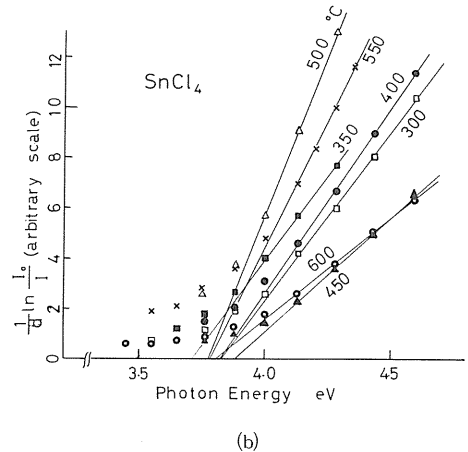
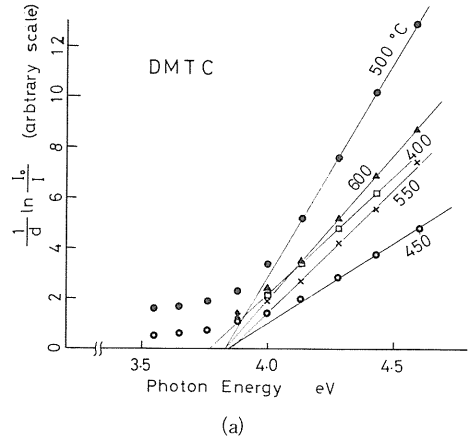


Fig. 7 Measurement of fundamental absorption edge (a)DMTC (b)SnCl₄

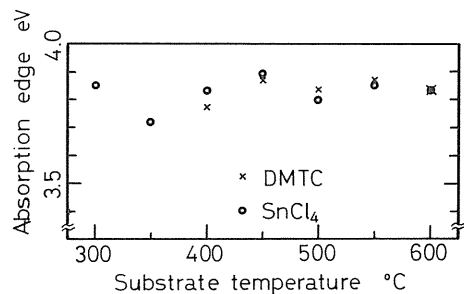


Fig. 8 Dependence of fundamental absorption edge on substrate temperature.

収端の値はこの異方性がきいていると考えられる。すなわち Summitt らの結果のC軸に垂直な偏光面をもつ光

とはC軸方向に光を入射することを意味し、その面は(001)面ただ1つである。一方、C軸に平行な偏光面をもつ光とはC軸に垂直に光を入射することを意味しており、(200)面、(110)面はそれにあてはまる。(101)面はC軸に平行な面ではないが、(001)面から 34° 傾いており、異方性にはこの程度の傾きでもきいてくると考えられる。

3.4 電気的特性、Fig. 9は基板温度を変えて生成した膜のVan der Pauw法によって測定した抵抗率、移動度およびキャリア濃度である。ただし SnCl_4 についてはホール電圧が小さいか、または測定中にホール電圧が変動するか、いずれかのために移動度とキャリア濃度は測定できなかった。

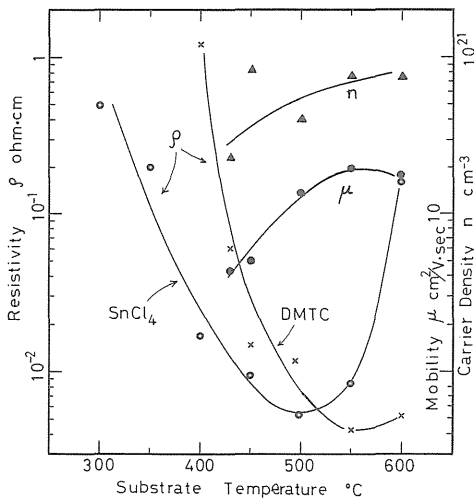


Fig. 9 Electric characteristics on substrate temperature.

またDMTCの場合、基板温度600℃の結果は原料供給量を 70 mg/min に増加して製造したときの値である。この結果、抵抗率は製造温度に対して極小値をもち、その値はDMTCでは550℃付近、 SnCl_4 では500℃付近で $4 \sim 5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ で500℃以下で製造した場合、 SnCl_4 の方がDMTCの場合よりも抵抗率が低い。川俣ら¹²⁾は $\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_7)_4$ の熱分解により生成した SnO_2 透明膜では550℃付近で面抵抗が最少となって、 $500 \Omega / \text{sq}$ 程度の値を得ている。その場合の膜厚が明らかでないので直接比較することは適当ではないが我々の場合、最小の抵抗率を示す点は $160 \Omega / \text{sq}$ (DMTC)および $80 \Omega / \text{sq}$ (SnCl_4)となってSbのようなドナー不純物を加えない場合として

はかなり小さな値である。

以上の測定はなるべく膜厚の等しい試料で行わなければならないが、基板温度により $1000 \sim 5000 \text{ \AA}$ 程度のばらつきをもつため、膜厚により抵抗率も変化することが考えられる。これを確かめるために、DMTCで基板温度を550℃にし、膜生成時間を変化させて膜厚の異なる試料の特性を調べた。Fig. 10は測定結果である。この図から、抵抗率は厚さに依存しているがこれは移動度が厚さに依存しているためであることがわかる。この膜厚依存性はスパッタリングで製造したVossenら¹⁾の場合 400 \AA 以下では抵抗率が膜厚依存性をもつが、 400 \AA 以上では一定になることを示しており、我々の場合とは非常に異なっている。抵抗率がこのような膜厚依存性をもつ原因およびVossenらの結果と異なる原因は明らかでない。

考えられることは電流が面方向に流れるから厚さによって面方向の結晶粒径が変化することと格子点の歪によるストレスの影響やVossenらの場合と成長時の基板温度が異なることである。

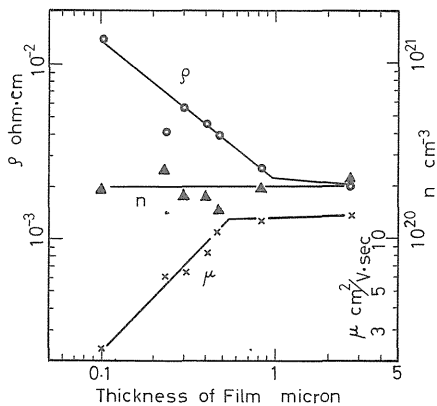


Fig. 10 Dependence of electric characteristics on film thickness produced from DMTC at 450℃

4. 結 言

DMTCと SnCl_4 を原料とし、CVD法によって SnO_2 の透明導電性薄膜をつくると、DMTCでは、 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ で皮膜が生成され、 SnCl_4 では従来報告されていない 250°C でも透明皮膜が生成できた。しかし、 400°C 以下で生成したものは、機械的強度は弱い。

有機スズ化合物を用い SnCl_4 より低温で酸化スズ膜を

製造しようという当初の目的は達せられず、むしろ SnCl_4 を用いた方が低温で製造できた。

DMTC を用いて製造した皮膜は、 $500 \sim 550^\circ\text{C}$ の範囲で $5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率の極小値をもち、その面抵抗は $80 \sim 160 \Omega / \text{sq}$ であった。不純物をドーピングしない膜としては、かなり低抵抗である。

膜は生成温度により、 400°C 以下では (101) 面、 $400 \sim 550^\circ\text{C}$ では (200) 面、 $550 \sim 650^\circ\text{C}$ では (200) または (110) 面の配向性を示した。

吸収端の値は、基板温度依存性があまりなく、 3.8eV 程度である。この値は単結晶で異方性を考慮した値とよく一致している。

今後検討しなければならないことは、 SnCl_4 を用いて低温で生成した膜の機械的強度を増すこと、DMTC で、より低温で SnO_2 膜を生成できるかどうか、雰囲気によるちがひ。基板温度に対して抵抗率が極小値をもつ原因、移動度の膜厚依存性、生成膜のストレスの問題などである。

謝 辞

工業化学科の大田教授および内藤助教授には有機スズ化合物に関する文献を教えていただいた。原料とした DMTC の一部は中国塗料 K. K より提供していただいた。測定にあたっては、金属工学科の X 線回折装置、および

電気工学科の分光光度計を使わせていただいた。厚く感謝の意を表します。また、酸化スズに関する研究をおこなった 48 年度卒業生、杉田龍二君、49 年度卒業生、松田実君、渡辺国和君に感謝します。

参 考 文 献

- 1) J. L. Vossen, *Thin Solid Films* **13**, 281~284 (1974)
- 2) 勝部, 日本産業技術振興協会技術資料 *№* 25 (1971) 7. 7
- 3) S. Samson and C. G. Fonstad, *J. Appl. Phys.* **44**, 4618 (1973)
- 4) W. P. Neumann; "The organic chemistry of tin" John Wiley & Sons (1970) P. 238
- 5) 武藤, 古内; 応用物理, **41**, 134 (1972)
- 6) L. J. Van der Pauw, *Philips Res. Rept.* **13** 1 (1958)
- 7) 鈴川武秀, セラミックス **4**, 52 (1969)
- 8) 化学大辞典 共立出版社
- 9) 難波, 理研報告 **35**, *№* 3 P. 183 (1959)
- 10) T. Arai, *J. Phys. Soc. Japan* **15**, 916 (1960)
- 11) R. Summitt, *et. al.* *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 1465 (1964)
- 12) 川俣ほか, 応用物理 **44**, 474 (1975)