スパッタリング法による SnO_2 薄膜の生成

正員 上村 喜一 (信州大)

非会員 伊藤 浩伸 (信州大)

正員 伊藤 慎 (信州大)

正員 田原 徳夫 (信州大)

Preparation of SnO_2 Thin Films by DC Magnetron SputteringKiichi Kamimura, Member, Hironobu Ito, Non-member, Shin Ito, Member, Norio Tahara, Member
(Shinshu University)

Tin Oxide thin films were deposited by DC magnetron sputtering. Remarkable peaks were observed in X-ray diffraction patterns for the SnO_2 films prepared at higher substrate temperature than 300°C . XPS measurement showed that as-deposited film was Sn-rich. Post-deposition annealing was effective to obtain stoichiometric SnO_2 films. The resistivity and carrier mobility of the films was $10^{-3}\sim 10^{-1}\Omega\cdot\text{cm}$ and about $10\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, respectively. SnO_2 thin films showed n-type conduction. It was found that SnO_2 thin films had piezoresistive effect and gauge factor of the films was about 20.

キーワード: SnO_2 , スパッタリング, 薄膜, ピエゾ抵抗効果

1. まえがき

酸化錫 (SnO_2) は禁制帯幅が約 3.6eV と比較的大きく、機械的、化学的、熱的に安定な物質である。また薄膜化することにより高い透光性と低い電気抵抗を合わせ持つことから透明電極、帯電防止膜、赤外線反射膜などへの応用が行われている。

近年における酸化錫薄膜の研究は、酸化亜鉛 (ZnO) や酸化インジウム錫 (ITO) 等とともに、実用化されている太陽電池や液晶表示素子の透明電極はもとより、薄膜ガスセンサ等に関するものも数多く出されるなど、より多方面にわたっている^{1~3)}。

現在の酸化錫薄膜の生成方法は、スプレー法やCVD法が主流であるが、本研究では膜強度が大きく、膜の結晶性および組成制御が容易にできるスパッタリング法により酸化錫薄膜を生成した^{4~6)}。これまでの予備的な実験から、ターゲットとして酸化錫焼結体を用いた方が金属錫を用いた場合よりも結晶性の良い薄膜が得られる傾向が見られたため、酸化錫焼結体ターゲットを使用した⁷⁾。

酸化錫はこれまでにガスセンサや温度センサなどに用いられてきたが、最近、これらに加えて新たに歪ゲージへも応用できる可能性を見いだした⁸⁾。本報告では、薄膜作成条件と結晶学的、電気的特性、ピエゾ抵抗効果との関係を調べることにより、酸化錫薄膜を歪ゲージ材料として用いるための基礎を示している。とりわけ、酸化錫薄膜のピエゾ抵抗効果に関する報告は本報告以前には見あたらない。

2. 酸化錫薄膜の生成

本研究では酸化錫薄膜の生成に直流マグネトロンスパッタリング装置を用いた。ターゲットには伝導度制御のため粉末状の SnO_2 にモル濃度で1%のSnを添加した後、直径57mm、高さ4mmの円柱型に圧縮成形して焼結したものを使用した。放電ガスにはAr分圧40mTorr、 O_2 分圧10mTorrの混合ガスを使用し、基板加熱はニクロム線ヒータによって行い、基板温度を室温から 400°C まで変化させた。基板はターゲット下部に配置し、ターゲットと基板の間隔は約4.5cmとした。表1にスパッタリング法による酸化錫薄膜の生成条件を示す。基板には、耐熱性であり、酸化錫膜とほぼ同程度の線膨張係数を有するバイコルガラ

表1 スパッタリング法による SnO_2 薄膜生成条件
Table 1. Preparation conditions for SnO_2 thin films.

基板温度	室温 $\sim 400^\circ\text{C}$
放電電流	40mA
放電電圧	350V
反応室内圧力	50mTorr
堆積時間	30min
基板材料	0.5mm バイコルガラス
ターゲット	Sn1%添加 SnO_2 焼結体

図1 アニール未処理膜のX線回折パターンの基板温度依存性

Fig.1. Dependence of X-ray diffraction patterns of un-annealed SnO_2 films on substrate temperature.

図2 アニール処理膜のX線回折パターンの基板温度依存性

Fig.2. Dependence of X-ray diffraction patterns of annealed SnO_2 films on substrate temperature.

ス（軟化点：約1200°C）を用いた。また生成後の薄膜に対して、抵抗率を減少させるために酸素雰囲気中で600°C、60分のアニール処理を行った。熱処理は一般に高温ほど効果的であるが、温度を700°C以上にするると膜に亀裂が生じたため、熱処理温度を600°Cとした。時間については、予備的な実験から600°Cでは60分程度で効果が飽和する傾向

図3 Arイオンエッチング2分後の膜組成比の基板温度依存性

Fig.3. Dependence of oxygen content $x:\text{SnO}_x$ on substrate temperature.

が見られたため、60分とした⁷⁾。

3. 酸化錫薄膜の結晶学的評価

<3.1> 酸化錫薄膜の結晶性 図1と図2にスパッタリング法にてバイコルガラス基板上に生成した酸化錫薄膜のX線回折パターンの基板温度依存性を示す。基板温度は室温から400°Cの間で変化させた。図1はアニール未処理膜であり、図2はアニール処理膜である。得られた回折ピークはすべて SnO_2 からのものであった。しかしながら、後述のように得られた薄膜は必ずしも化学量論組成ではないことから、X線回折に現れない程度の結晶粒径の小さい SnO_x 相も混入している場合があると考えられる。

注目すべき回折ピークは26.58°付近の(110)面で、基板温度の増加に伴い回折ピークが急激に増大しており、基板温度300°C以上で生成した酸化錫薄膜の支配的配向面となっている。図中の26.58°付近の回折ピークの半値幅より結晶粒径を求めた結果、その値はピーク強度の増加とともに増加し、最大で40nm程度となった⁹⁾。また、アニール処理による結晶性の向上が確認された。

以上の結果から、生成条件として基板温度を400°Cにすることにより、結晶性の良い薄膜が生成できることがわかった。

<3.2> 膜組成 酸化錫の電気伝導は、酸素空孔がドナーとなるためにおこると考えられている。したがって膜中の酸素空孔量は電気的特性に大きな影響を与える。そこで、バイコルガラス基板上に生成した膜の組成をXPSにより測定した。表面の汚染物質除去のためArにて2分間スパッタエッチングを行った後、 $\text{Sn}3d$ および $\text{O}1s$ の積分強度の比から組成比を求めた。

図4 ホール移動度、キャリア濃度の基板温度依存性

Fig. 4. Electrical properties of SnO_2 films.

図5 Arイオンエッチング2分後の薄膜の組成比と抵抗率の関係

Fig. 5. The resistivity of SnO_x films versus $x:\text{SnO}_x$.

図3に SnO_x 組成比の基板温度依存性を示す。いずれの試料においても錫過剰であり基板温度の増加に伴い錫過剰の度合いが強くなるが、酸素雰囲気中でアニール処理を施すことにより $x=2$ に近づけることができる。

4. 酸化錫薄膜の電気的評価

<4.1> ホール効果測定 バイコール基板上に生成した酸化錫薄膜について van der Pauw 法によりホール効果測定を行い、膜の基礎的な電気的特性を求めた。生成した薄膜のアニール後の抵抗率、移動度、キャリア濃度の基板

温度に対する変化を図4に示す。基板温度の増加に伴い、抵抗率は減少しキャリア濃度は増加する傾向にある。しかし移動度は一定となっており、これはキャリア濃度の増加に伴う不純物散乱による移動度の減少と、結晶性の向上による移動度の増加が相殺するためであると考えられる。得られた薄膜の伝導型はn型を示し、抵抗率は基板温度により変化し $10^{-3} \sim 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であった。移動度は約 $10 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 、キャリア濃度は $10^{18} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 程度であった。

<4.2> 酸素空孔と抵抗率の関係 一般に酸化錫の電気伝導は、酸素空孔がドナーとなるために起こると考えられている¹⁰⁾。そこで、本研究では酸素空孔と膜の抵抗率の関係について調べた。薄膜の組成比と抵抗率の関係を図5に示す。同図より、 SnO_x : $x=1.96$ 付近で抵抗率は極小値をとる。さらに、 $x=1.96$ 以下に見られるような抵抗率の高い試料は、 SnO_2 組成から大きくずれた SnO 成分に起因するものと考えられる。また、 $x=1.96$ 以上で観察される抵抗率の増加は、ドナーの働きをする酸素空孔が過剰酸素のため補償され、その抵抗率が増大したものと考えられる。

<4.3> ピエゾ抵抗特性 生成した酸化錫薄膜の耐環境性圧力センサへの応用の可能性を調べるためにバイコールガラス基板上に生成した膜についてピエゾ抵抗効果測定を行った。測定結果を図6に示す。なお測定を行ったすべての試料は、膜生成後アニール処理を施している。

印加した歪に対する抵抗変化率はほぼ直線的に変化した。またすべての試料において抵抗値は、引っ張り歪に対しては減少し、圧縮歪に対しては増加する典型的なn型特性を示した。これは前に示したホール効果測定の結果と一致する。高い基板温度で生成した結晶性の良いと思われる膜ほど歪-抵抗特性における変化率（ゲージ率）が大きくなる傾向が見られた。ゲージ率は基板温度 400°C のとき最大で

図6 酸化錫薄膜における歪率に対する抵抗変化率

Fig. 6. Relationship between resistance change $\Delta R/R$ and stress ϵ .

20程度と比較的大きな値を示したことから、歪ゲージへの応用が期待できる。

5. 結論

スパッタリング法により酸化錫薄膜を生成し、結晶学的、電気的特性の評価を行った。以下に結果をまとめる。

(1) 基板温度を増加させることにより顕著な配向性を示す膜(面(110))が得られた。

(2) 膜組成は全体的に Sn 過剰であり、基板温度の増加とともに Sn 過剰の傾向は大きくなった。

(3) 酸化錫薄膜はピエゾ抵抗効果を示し、その歪一抵抗特性における変化率(ゲージ率)は最大20となった。

生成した酸化錫薄膜は n 型のピエゾ抵抗効果を示し、歪ゲージとして応用可能なゲージ率の値を持つことから、酸化錫薄膜を圧力・ガス・温度を測定する多目的センサ材料として用いるための可能性が確認できた。

このように生成した酸化錫薄膜はピエゾ抵抗効果を有する透明導電性膜として、今後その特徴を生かした応用が期待されるものと思われる。

(平成6年7月19日受付、同7年11月2日再受付)

文献

- 1) 古川, 竹歳, 原田, 小西, 笹倉: 「スパッタリング法により作製された SnO_2 薄膜のガスセンサー特性」、第50回応用物理学会学術講演会講演予稿集 28p-ZC-4/I (1989)
- 2) 池田, 佐藤, 後藤, 安達, 西村: 「酸化錫透明導電膜の熱処理効果」、第39回応用物理学会学術講演会講演予稿集 28a-ZW-3/II (1992)
- 3) 榎, 越後谷: 「 Zn をドーブした CdO-SnO_2 薄膜の電気的光学的性質」、第39回応用物理学会学術講演会講演予稿集 28a-ZW-5/II (1992)
- 4) D. J. Goyal, Chitra Agashe, B. R. Marathe, M. G. Takwale, and V. G. Bhide, J. Appl. Phys. 73, 7520 (1993)
- 5) S. Raghunath Reddy, A. K. Malik, and S. R. Jawalekar, Thin Solid Films 143, 113 (1986)
- 6) B. Stjerna and C. G. Granqvist, Sol. Energy Mater. 20, 225 (1990)
- 7) 伊藤 慎: 「スパッタリング法による SnO_2 薄膜の生成とその電子素子への応用」、平5信州大学工学部修士論文
- 8) 伊藤, 中尾, 上村, 小沼: Sb 添加 SnO_2 薄膜のピエゾ抵抗効果、電子情報通信学会信越支部大会講演論文集, p. 297 (1994)
- 9) B. D. Cullity (松村訳): X線回折の手引(改訂新版), p. 98 (昭56) 理学電機
- 10) 津田: 電気伝導性酸化物(増補版), p. 163~p. 169 (1987) 裳華房

上村 喜一 (正員) 昭和25年2月20日生。47年3月新潟

大学工学部電子工学科卒業。52年東京工業大学大学院博士課程修了。同年4月東京工芸大学工学部講師、58年10月信州大学工学部助教授、現在に至る。工学博士。半導体薄膜の形成とその電子素子への応用ならびに化合物半導体の表面物性に関する研究に従事。電子情報通信学会、応用物理学会、IEEE、MRS 会員。

伊藤 浩伸 (非会員) 昭和47年1月24日生。平成6年信

州大学工学部電気電子工学科卒業。同年4月信州大学大学院工学系研究科博士前期課程入学、現在に至る。

伊藤 慎 (正員) 昭和45年1月19日生。平成3年信州

大学工学部電気電子工学科卒業。平成5年信州大学大学院工学系研究科修士課程修了。同年4月東京電力(株)入社、現在に至る。

田原 徳夫 (正員) 昭和14年6月14日生。39年秋田大

学鉱山学部卒業。59年信州大学工学部助教授、平成7年共通教育センター教授、現在に至る。工学博士。エネルギー資源学会。