CdS 蒸着膜の光感度における熱処理効果*

柴 田 久 雄**

(昭和52年8月1日受理)

Effects of Heat Treatment on Photosensitivity of Evaporated CdS Films

Hisao SHIBATA

(Department of Electrical Engineering, Kyushu Faculty of Engineering,
Kinki University, Iizuka, Fukuoka)

(Received August 1, 1977)

In order to investigate recrystallization processes in obtaining photoconduction, evaporated CdS films have been annealed; the photosensitivity and the spectro-photosensitivity of the films have been measured. Dark resistivities in excess of $10^6 \Omega \text{ cm}$ have been obtained by the heat-treated at 500°C for 30 minutes in air. In the heat-treated films, a remarkable increase in photosensitivity is produced. The photosensitivity is strongly dependent on the resistivity of films, and it is independent of evaporation rate, substrate temperature, film thickness, and heat treatment conditions. The photosensitivity increases monotonically as the resistivity increases, but photoconductivity is not recognized below the resistivities of $10^4 \Omega \text{ cm}$. The characteristics of spectro-photosensitivity of CdS films show the maximum sensitivity at the wavelength of $5340\text{\AA}$. In films treated in air, photocurrent decreases remarkably in the range of the wavelength from approximately $5100\text{\AA}$ to $5300\text{\AA}$. On the other hand, such a phenomenon is not observed in films treated in vacuum. Therefore, photoconducting properties of CdS films are found to be profoundly influenced by oxygen sorption due to annealing.

1. ま え が き

CdS とか CdSeなどの二-六族化合物の薄膜は、単結晶に比べて任意の形状で、しかも一様な大面積の薄膜を容易に作ることができることから、光起電力素子とか、光導電素子、さらに高分解能をもつ陰極線スクリーン、エレクトロルミネッセンス等に有用である。そこで、これらの応用をめざして、これまで光導電性薄膜に関して出来るだけ高感度の素子を作ることを目的にいろいろ研究されている。CdS 膜は、真空蒸着法¹⁻³⁾、スパッタリング法^{4,5)}、または化学的な溶液によるスプレー法⁶⁻⁸⁾などによって作られている。とくに蒸着による方法では、CdS が化合物であるので普通に蒸着すると、Cd と S との蒸気圧が異なるので化学量論的な組成を持つ膜を作ることが難しい。したがって、もとの蒸着源とは異った電

氣的、光学的性質を持った膜ができる。そこで化学量論的組成を持った膜を造るようにいろいろ工夫されている。Fraser と Melchior は Ar と H_2S との混合ガス中でスパッタリングを行い、S の欠乏を防ぎ、高感度の光導電性膜を得ている。一般に低い基板温度で CdS を蒸着すると、Cd を多く含み S の欠乏した体積抵抗率の低い膜ができる。これらの膜は、小さな結晶粒から出来ており光感度をほとんど持たない。そこで光感度を持たせるために、不純物を添加したり、焼なましを行ったりして活性化と再結晶化が行われる。これらの過程については Vecht⁹⁾によって調べられている。Gilles と Van Cakenberghe¹⁰⁾は CdS 膜を Ag, Al, Cu, Bi, Pb, In, Zn, などの金属でおおい、さらに 500°C で加熱することにより、再結晶化について調べた。このときの再結晶化速度は 0.1 mm/sec で、膜表面に蒸着された金属は結晶粒中に少しは拡散するが、大部分は結晶粒界に凝結することを報告している。しかし、これらの物理的過程では、活性化と再結晶化が同時に起っている。ところで光導電性薄膜

*昭和52年3月27日、第24回応用物理学関係連合講演会において一部講演

**近畿大学九州工学部（福岡県飯塚市柏の森）

の光感度は一般に、蒸着源の純度、蒸着条件、熱処理などによってかわり、再現性も乏しく複雑であると考えられている。したがって、光感度を高める方法は技術よりもむしろ芸術¹¹⁾とさえいわれている。そこで光感度を決定する因子は何であるか、また何によって光導電性が支配されるかを調べるために、活性化と再結晶化の過程をそれぞれ独立に検討する必要がある。これまでのところ光導電性を増すための活性化と再結晶化の過程について、それぞれ独立にはまだ十分検討されてはいない。そこで再結晶化か CdS 膜の光導電性にどのような影響をおよぼすかをしらべるために、電子ビームで蒸着した CdS 膜に熱処理をほどこし、そのときの体積抵抗率におよぼす影響と光感度および分光感度について検討した。

Fig. 1 The CdS film-pattern made by evaporation through a mask on 43- by 47-mm glass substrate

Fig. 2 Dimension and cross-sectional views of a specimen

2. 実験装置と実験方法

2.1 試料の製作

試料は純度5-ナインの CdS 粉末を 5 ton/cm^2 で 2 分間加圧し、圧縮成形したものを蒸着源として、真真空度 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ で電子ビーム型多層膜蒸着装置を用いて蒸着した。このときの電子ビームの出力は、フィラメント電流 14 A、加速電圧 3 kV でエミッション電流 40 mA であった。蒸着中の蒸着速度は水晶式膜厚監視装置を用いた。実際の蒸着速度は、基板温度によりかなり異なるが、大体 $70 \text{ Å/s} \sim 100 \text{ Å/s}$ くらいであった。基板には顕微鏡用のスライドガラスを使った。蒸着時の基板温度は 50°C , 75°C , 100°C の三通で行った。蒸着方法は同一蒸着源より連続して、同じ蒸着条件で 2 枚造った。試料は Fig. 1 に示すようなガラス板上にマスクを通して、一回の蒸着で同時に 4 個作った。このようにして作った膜を空気中で 500°C , 30 分, 60 分, 120 分間熱処理をほどこした。その後、電極として Ag または In を蒸着した。Fig. 2 は出来上がった試料の形状と断面である。さらに、空気中での熱処理における酸素の影響を調へるために $5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ くらいの真空中で、熱処理温度 500°C で、30 分間、および 60 分間熱処理を行った試料を作った。

2.2 体積抵抗率の測定

試料の抵抗を R 、形状を幅 W 、長さ L 、厚さを d とすると、体積抵抗率 ρ は次式で与えられる。すなわち $\rho = WdR/L$ といふ。いま、 $W=0.5 \text{ cm}$, $L=1.0 \text{ cm}$ より $\rho = Rd/2$ 、しかたして体積抵抗率は、試料の抵抗 R と膜厚 d を求めれば計算できる。抵抗の測定は電圧降下法により試料に直流 50 V を印加したときに、試料に流れる電流を微小電流計で測定して、電圧値を電流値で割って求めた。試料の電流-電圧特性は印加電圧 1 V から 250 V にわたって、直線性を示し CdS 膜と電極との接触はオーム性接触であることを確認した。膜厚の測定は試料に電極として、蒸着した Ag 膜を反射膜に用いて、繰り返し反射干渉計で測定した。暗抵抗の測定では、とくに試料を 5 分間、暗らやみに放置し、安定してからそのときの暗電流を測定した。

2.3 光感度の測定

Fig. 3 は光感度の測定装置である。室内を暗くして、5 分間放置した後、図のように直流電源によって、試料に 50 V 印加して、電球の入力電圧を、スライダノックで徐々に上げて、照度を 0 から 1000 lux まで変化させ、光電流-照度特性を X-Y レコーダで描いた。試料に流れる光電流は微小電流計で測定した。そして、出力電圧を X-Y レコーダの Y 軸に入れた。照度については、光電管式

Fig. 3 Experimental apparatus used for measurement of photosensitivity.

Fig. 4 Experimental apparatus used for measurement of spectro-photosensitivity.

の照度計により測定し、その出力電圧をX-YレコーダのX軸に入れた。その結果、光電流と照度との関係はほぼ直線関係が成り立つことが分った。そこで、光感度は、照度1000 lux のときの光電流と照度0 lux のときの暗電流の比であらわした。したがってこの値は試料への印加電圧には無関係である。

2.4 分光感度の測定

Fig. 4 に分光感度の測定装置を示す。図からわかるよ

うに、CdS 膜の試料に、タングステン電球による白色光源より、モノクロメータを通じて単色光を照射した。照射する光の波長は、モノクロメータのマイクロメータの目盛によって変えることができる。そこで、マイクロメータの読みを変位計で測定し、それをストレインアンプを通じて変位量を電圧に変換した。その出力電圧をX-YレコーダのX軸に加えることにより、光の波長を電圧に変換して測定した。光電流の測定は、試料に直流50V

印加し、微小電流計を通じて、その出力電圧を X-Y レコーダの Y 軸に入れて行った。以上のような回路の接続を行った後、室内を暗くして、マイクロメータヘッドを徐々に回転した。それによって、光の波長が 2000Å から 7000Å まで連続的に変化し、X-Y レコーダ上には光電流の波長感度特性が簡単に描けた。いま、光電流を I_p 、暗電流を I_d 、光感度を r であらわすと、 $r = I_p/I_d$ より、 I_d が一定であれば、光感度 r は光電流 I_d に比例する。ここでは I_d は一定と考えられるから、光感度を測定するためには、光電流を測定すればよい。したがって、光電流の波長感度特性は CdS 膜の分光感度をあらわしている。

3. 実験結果とその考察

3.1 体積抵抗率におよぼす熱処理の影響

基板温度を室温にして CdS 膜を蒸着すると、茶褐色の体積抵抗率の低い光感度のない膜ができる。基板温度が高くなると透明度のよい黄色の膜ができ、結晶粒の大きさは著しく増加する。このことは、Berger¹¹⁾ らによって CdS と CdSe の蒸着膜について、電子顕微鏡を使って認められている。しかし、この蒸着したままの試料では、光感度はほとんど得られず一番よい膜で、1000 lux の照度に対して、抵抗は約 30% ぐらいしか変化しなかった。そこで、光感度を得るために、蒸着後熱処理をほどこし、再結晶化を行った。再結晶化が起っているかどうかを調べるために、熱処理前の膜の表面と、熱処理後の膜の表面とをカーボンレプリカ法により、電子顕微鏡で観察した。その結果、明らかに熱処理によって結晶粒が大きくなっていることを確認した。Fig. 5 と Fig. 6 は CdS 膜に熱処理をほどこしたときに体積抵抗率が焼なまし時間によって、どのように変化するかをあらわしたものである。Fig. 5 は同一蒸着源より、最初に蒸着した膜についての測定結果である。

Fig. 6 は真空をやぶらず同じ蒸着源より同じ蒸着条件で、ひきつぎ蒸着した二番目の膜についての測定結果である。基板温度は、50°C、75°C、100°C、の三通りで蒸着した。

Fig. 5, Fig. 6 より基板温度が高いほど、体積抵抗率の大きな膜ができることがわかる。これは、蒸着中 CdS は熱分解によって、Cd と S とに分解されており¹²⁾¹³⁾、基板へ到達したとき、基板温度が低いと Cd と S との付着係数が異なり、Cd が過剰になるため体積抵抗率の低い膜ができると思われる。これに対して、基板の温度が高くなるにつれて、結晶粒は成長し、化学量論的組成に近い膜ができるので¹⁴⁾体積抵抗率は高くなると考えられる。このことは、X線回折によって膜の構造をしらべると、基板温度が高くなるにつれて、 α CdS の (002) 面の

Fig. 5 Effects of annealing time on the resistivities of CdS films prepared by the first evaporation from a evaporant. The substrate temperature during deposition was held at 50°C, 75°C, and 100°C, respectively.

ピークが著しく増大し、結晶化が進むことにより認められた。

Fig. 6 では、30分の焼なましで、体積抵抗率は最大値約 $2 \times 10^6 \Omega\text{-cm} \sim 2 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$ に達し、60分、120分では、ほぼ一定の体積抵抗率に減少している。これは、熱処理によって、CdS膜の結晶粒子間に酸化膜ができ、これが障壁として働くが、60分以上の焼なましによって CdS 膜の表面に CdO ができるためであると考えられる。すなわち、CdO の体積抵抗率は $10^{-2} \Omega\text{-cm} \sim 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ ¹⁵⁾ で低いからである。このことは、500°C で 60分以上焼なました CdS膜の X線回折像をとってみると、CdO の (200) 面の回折ピークがあらわれることからわかる。また、Fig. 5 より、60分、120分、の焼なましにおいては、体積抵抗率は基板温度に著しく影響される。これに対して、Fig. 6 の二番目に蒸着した膜では、基板温度の影響は、ほとんどない。基板温度 50°C で蒸着された試料は、30分の焼なましで体積抵抗率 $3 \times 10^5 \Omega\text{-cm}$ に達し、焼なまし時間とともにやや減少している。しかし、基板温度、75°C、100°C の試料については、30分以上の焼なましで、体積抵抗率は $10^5 \Omega\text{-cm}$ の一定値を示している。このように同じ蒸着源から、同じ蒸着条件で蒸着しても、最初に出来た

Fig. 6 Effects of annealing time on the resistivities of CdS films prepared by the second evaporation subsequent to the first deposition from the same evaporant. The substrate temperature during deposition was held at 50°C, 75°C, and 100°C, respectively.

膜と、二番目に出来た膜では、熱処理後の電気的性質が大きく異なることがわかる。これは、最初の膜と、二番目に出来た膜とは組成が異なるものと思われる。この膜の組成の差は蒸着源の組成の変化によって生じるものと考えられる。また、Khanと Chopra¹¹⁾はCdS膜について、同じ蒸着材料より連続蒸着する回数が増加とともに、トラップの深さが増すことを示している。以上の実験結果より、一般に、空気中での熱処理によって、CdS膜の体積抵抗率は増加することがわかる。

3.2 光感度と体積抵抗率との関係

Fig. 7 は種々の蒸着条件で作った試料に、種々の熱処理条件で焼なましをほどこした試料の光感度と体積抵抗率の関係を示したものである。蒸着条件は、真空度 1×10^{-6} Torr から 5×10^{-6} Torr で、基板温度は、50°C, 75°C, 100°Cの三通りで、膜厚は約 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ である。熱処理は、500°Cで、30分、60分、120分間、空気中で行った。Fig. 7 より、体積抵抗率が $10^4 \Omega\text{-cm}$ 以下の膜では光感度は得られない。光感度が得られるのは少なくとも膜の体積抵抗率が $10^5 \Omega\text{-cm}$ 以上の高い場合である。そして、光感度は蒸着時の真空度、基板温度などの蒸着条件、および膜の組成、膜厚、さらに熱処理条件などに関係なく、体積抵抗率に強く依存し、一義的に定まる。そして、さらに光感度は体積抵抗率が増大すればするほど大きくなる単調増加関数である。したがって、光感度の高い膜を得るためには、出来るだけ体積抵抗率の大きなCdS膜を作ることが必要であると思われる。Bode と

Fig. 7 Dependence of resistivity on photosensitivity. The photosensitivity is expressed as the light- to dark-current of CdS films. In this experiment, the light current corresponds to the quantity of photocurrent under white-light excitation of 1000 Lux

Fig. 8 Spectral response characteristics of CdS films untreated, and annealed for 30, 60 minutes in air. Deposition pressure: 2.8×10^{-6} Torr; Substrate temperature: 85 °C; Annealing temperature: 500 °C.

Fig. 9 Spectral response characteristics of CdS films annealed for 30, and 60 minutes in vacuum. Deposition pressure: approximately 1.0×10^{-5} Torr; Substrate temperature: 85 °C; Annealing temperature: 500 °C.

Levinstein とは、PbTe 膜において、抵抗が最大のときに最大の光感度が得られたと報告している。以上の実験結果より、熱処理をほどこさない膜では、体積抵抗率が低く、そのため光感度が得られないが、熱処理によって体積抵抗率が増大し光感度が生じると考えられる。

3.3 CdS 膜の分光感度

CdS 膜に熱処理をほどこしたときに、分光感度がいかに変化するかを調べた。Fig. 8 は真真空度 2.8×10^{-6} Torr、

基板温度 85°C で蒸着した膜を空気中で、500°C、30 分、熱処理をほどこした膜と、熱処理をほどこさない膜との分光感度特性を示している。

この実験結果より明らかなように、熱処理をほどこさない膜については、光感度は全く認められない。500°C、30 分空気中で焼なましを行った試料では、光の波長が 5340 Å で、光電流は最大値に達し、4000 Å から約 6000 Å の範囲にわたって光導電性が認められる。しかし、500°C、

60分間空気中で焼なましした試料については、光電流がピークに達する波長は同じであるが、光導電性の得られる波長は、約5200Åから6000Åで、30分間熱処理を行った膜の分光感度と比べると光導電性の得られる波長範囲はせまい。そして、最大感度の得られる波長より短波長側で、光電流は急激に減少している。Fig. 9は、真空度 1.0×10^{-5} Torrで、基板温度、85℃で蒸着した膜を真空中で、500℃、30分、焼なましした試料と、60分焼なましした試料との分光感度特性である。

この測定結果より、真空中での焼なましについては、焼なまし時間に関係なく分光感度特性は、同じパターンを示している。すなわち、約4200Åから約6000Åの波長の光に対して光導電性を示す。また最大光感度を与える波長は、5340Åで、空气中焼なましの場合と同じである。この波長は光子エネルギー2.32 eVに相当し、CdSの禁止帯の幅2.42 eV¹⁷⁾より小さい。したがって、価電子帯の上約0.1 eVのところの不純物準位があると考えられる。60分間空気中焼なましの試料と真空中焼なましの試料との分光感度特性を比較すると明らかのように、最大(感度を示す)波長は同じであるが、この波長より短波長側で空气中焼なましの試料は、急激に光電流が減少し光感度は落ちる。これに対して、真空中で焼なましした試料は、約4500Åから6000Åくらいまでの広い範囲に対して光導電性を示す。以上の実験結果より、空气中で熱処理を行うことによって、空气中の酸素がCdS膜の表面に吸着されたり、またはCdOなどの酸化物を形成したりすることによって、膜に格子欠陥とか不純物などを生じるものと考えられる。そして、それらがトラップとして働き再結合中心となるためと思われる。Fig. 8では、空气中で30分の焼なましより、60分の焼なましの方がトラップが多く出来る。そのため、再結合中心の密度は多くなり、再結合が起りやすくなるため電子のライフタイムは短くなる。したがって、波長が5200Åより短波長側では、光はほとんど表面で吸収される¹⁸⁾ので、再結合によって光電流が減少するものと考えられる。これに対して、Fig. 9は真空中で熱処理をほどこしているのので、酸素の影響はあらわれない。そのため、焼なまし時間によって、分光感度の特性は変わらない。以上の実験結果より、熱処理による再結晶過程では、熱処理のさいの酸素が大きな役割を果たしており、分光感度特性に著しい影響をおよぼすことがわかる。

4 む す び

これまでの実験結果を簡単にまとめると次のようになる。(1)蒸着時の基板温度が高い方が体積抵抗率の大きい膜かできる。(2)同一蒸着源より連続して、同じ条件で

蒸着した二枚の試料については、熱処理時間による体積抵抗率の変化の様子は著しく異なる。(3)最初に蒸着された膜では、焼なまし後の体積抵抗率は蒸着時の基板温度の影響を受けるが、二番目に蒸着された膜では基板温度にほとんど影響されない。(4)光感度は、蒸着条件、熱処理条件に関係なく膜の体積抵抗率によって決まり、体積抵抗率の単調増加数になる。(5)CdS膜は約5340Åの波長で最大光感度を示す。この波長は2.32 eVの光子エネルギーに相当する。したがって、価電子帯の上0.1 eV付近に不純物準位がある。(6)熱処理によって酸素がCdS膜に吸着し、再結合中心として働き、光導電性に影響をおよぼす。

以上の結果より、熱処理によって、光感度が増大するのは、再結晶化によって結晶粒子の大きさが増大するためではなく、膜の体積抵抗率が増大するためである。またX線回折の実験結果より、膜の結晶構造も光感度に関係がないように思われる。

最後に、本実験にあたり、卒業研究として御協力いただいた末永 建、大藪道益、金脇義彦、内門祥次、佐々精二の各氏に感謝したい。

〔文 献〕

- 1) J. Dresner and F. V. Shallcross, *J. appl. Phys.* **34** (1963) 2390.
- 2) L. L. Kazmerski, W. B. Berry and C. W. Allen, *J. appl. Phys.* **43** (1972) 3515.
- 3) L. L. Kazmerski, W. B. Berry and C. W. Allen, *J. appl. Phys.* **43** (1972) 3521.
- 4) D. B. Frasser and H. Melchior, *J. appl. Phys.* **43** (1972) 3120.
- 5) 本多, 藤森, 中村, 西村, 電子通信学会 55-C (1972) 17.
- 6) Chen-ho Wu, Robert S. Feigelson, and Richard H. Bube, *J. appl. Phys.* **43** (1972) 756.
- 7) 今岡, 渡辺, 和田, 応用物理 **41** (1972) 989.
- 8) Chen-ho Wu and Richard H. Bube, *J. appl. Phys.* **45** (1974) 648.
- 9) A. Vecht, *Physics of Thin Film*, edited by G. Hass and R. E. Thun (Academic, New York, 1966) p. 165.
- 10) J. M. Gilles and J. van Cakenberghe, *Nature* **182** (1958) 862.
- 11) K. L. Chopra, *Thin Film Phenomena* (McGraw-Hill, New York, 1969) p. 453.
- 12) 沢木 司・真空蒸着 (日刊工業, 1964) p. 252.
- 13) R. R. Addiss, 1963 Trans. 10th Natl. Vac. Symp. (1963) 354.
- 14) R. Lawrance, *Brit. J. appl. Phys.* **10** (1959) 10.
- 15) 有馬, 応用物理 **26** (1957) 448.
- 16) D. E. Bode and H. Levinstein, *Phys. Rev.* **96** (1954) 259.
- 17) C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Jhon Wiley, New York, 1968) 3rd ed., p. 537.
- 18) 伊吹, 吉沢, 光導電素子 (日刊工業 1969) p. 15.