SnO₂ 膜 へ の 不 純 物 拡 散*

阿 高 三 郎**, 稲 尾 清 久***

(昭和53年9月14日受理)

Diffusion of Impurities into Tin Oxide Films

Saburo ATAKA and Kiyohisa INAO

(Central Research Laboratory, Hitachi Ltd., Kokubunji, Tokyo)

(Received September 14, 1978)

Thermal diffusion of impurities (P, Te, Se, Zn) into tin oxide films has been investigated in order to control their electrical properties. The diffusion of the impurities begins at temperatures as low as 300°C. The sheet resistance of the film diffused with phosphorus at 400°C markedly increases to the extent of more than 100 MΩ/square. In case of phosphorus, tellurium and selenium diffusion, the sheet resistances increase along with the diffusion temperatures. But the resistances of tellurium- and selenium-diffused films do not change so largely as that of phosphorus-diffused ones. On the contrary, the resistance of zinc-diffused film has a peak near the diffusion temperature of 300°C. Also the transmittance of the films after the diffusion of phosphorus, tellurium and selenium does not decrease largely except for that of zinc.

It is concluded that the resistance of tin oxide films can be controlled by thermal diffusion of impurities.

1. 緒 言

SnO₂ 膜は導電性透明電極として光電変換素子に広く用いられており、その需要はますます高くなる傾向にある。従来 SnO₂ 膜の製法にはスプレー法¹⁾、CVD^{2,3)}、真空蒸着法⁴⁾、スパッタ法⁵⁾のほか CLD 法⁶⁾などが知られている。一般にはスプレー法が用いられているが、この方法では塩化物を水和物として反応系に送るため、形成時の基板温度を高くする必要がある。この結果、結晶粒径が大きくなり、平滑性のよい表面を得ることは難しい。

SnCl₄-O₂-N₂反応系を用いる CVD 法で著者らは比較的低い基板温度での SnO₂ 膜の作成を検討したが、この膜はスプレー法で作成した SnO₂ 膜に比べて電気抵抗の経時変化が大きく、水素で還元されやすいなどの性質を有している⁷⁾。

このような電気的、化学的な不安定性は SnO₂ 膜の多結晶性によるものと考え、粒界への不純物の熱拡散を試みた。ここでは CVD 法で作成した SnO₂ 膜に不純物を熱拡散させ、拡散前後における電気抵抗の変化、分光透過率の変化および不純物の濃度分布などを調べたので、その結果について述べる。

2. 実験方法

単結晶 SnO₂ に不純物を熱拡散させて電気抵抗を変えることは、SnO₂ がイオン性結晶であること、縮退した伝導機構⁸⁾を持っていることから難しいものと考えられる。これに対して、多結晶 SnO₂ 膜の結晶粒界への不純物拡散は比較的に容易であるものと推定される。

SnO₂ 膜への不純物の添加法としては、(1) SnO₂ 膜の作成中に SbCl₅、SbCl₃ および PCl₅、PCl₃などの形で添加するか、(2) SnO₂ 膜の作成後において熱拡散またはイオンインプラレーションによる不純物の添加などが考えられる。現在市販の Sb を添加させた SnO₂ 膜はスプレー法によって作成されるがこれは前者の方法である。

* 昭和53年3月27日 第25回応用物理学関係連合講演会において講演

** (株)日立製作所中央研究所 (東京都国分寺市東恋ヶ窪1の280)

*** 同上現在在は(株)日立製作所茂原工場 (千葉県茂原市早野3300)

Table 1 CVD condition.

Substrate temperature	400°C
Reaction system	$\text{SnCl}_4\text{-O}_2\text{-N}_2$
Flow rate of N_2 to bubble SnCl_4	0.10 l/min
Flow rate of O_2	0.85 l/min
Flow rate of N_2 to dilute	2 l/min
Thickness	140 nm
Sheet resistance	670 $\Omega/\text{sq.}$

Fig. 1 A quartz ampoule used for diffusion of impurities into SnO_2 films.

SnO_2 膜の作成後に不純物を添加した方法はまだ知られていない。

ここで熱拡散に用いた SnO_2 膜は小原光学製の2/3インチ径のE-2ガラス上にCVD法で膜厚140nm析出させたものである。その反応系は $\text{SnCl}_4\text{-O}_2\text{-N}_2$ 系で、作成条件を **Table 1** に示す。Fig. 1 に SnO_2 膜への不純物の熱拡散に用いた石英アンプルを示す。Fig. 1 の(a)に示すように SnO_2 膜をアンプル中に入れ、Aの部分で溶着して排気台に接続した。アンプル内を 1×10^{-5} Torr まで排気してから、 SnO_2 膜を小型ヒータで $300 \sim 350^\circ\text{C}$ で加熱し、 SnO_2 膜中の吸着ガスのガス出しを行なった。ガス出し後アンプルを室温まで冷却したのち、他の導入管よりアルゴンガスを導入し、アンプル内をアルゴンガスで置換した。ついで、(b)のように数十mgの拡散材料（たとえばP, Te, Se, Zn）を充てんし、再びアンプルを排気台に取り付け排気した。なお拡散材料数十mgは所定温度において、いずれの不純物が飽和蒸気圧となるために十分な量である。真空度が 1×10^{-5} Torr に達したら、(c)のようにBの部分で封じ切った。切断後、拡散材料が SnO_2 膜の下にくるようにしてから、横型電気炉

Fig. 2 Dependence of the ratio R_1/R_0 of SnO_2 films on diffusion temperatures. R_0 and R_1 are the sheet resistances of a SnO_2 film before and after diffusion, respectively.

に設置させ、所定温度まで昇温させた。いずれの不純物においても拡散時間は3時間とした。

SnO_2 膜の電気抵抗測定には国際電気製の四探針法による半導体比抵抗測定器 VR-4を用いた。また比抵抗の計算に必要な膜厚の測定にはイオンエッチで段差を作成してから約100 nmのAl蒸着を行ない、その段差をスローン製多重干渉計（オングストロメータ）で読み取る方法を用いた。

SnO_2 膜の分光透過率の測定には日立製自記記録式分光器を、不純物の濃度分布の測定には日立製 IMA-2 型イオンマイクロアナライザーを用いた。

3. 実験結果および考察

Fig. 2 に SnO_2 膜への各不純物拡散による電気抵抗（シート抵抗）の拡散温度依存性を示す。各不純物で拡散の様子が異なるので、各不純物ごとに述べることにする。

3.1 P 拡散

Fig. 2 に示すように、Pの拡散温度が上昇するにしたがい、電気抵抗の変化率（拡散前のシート抵抗 R_0 に対する拡散後のシート抵抗 R_1 の比）が急激に増している。なお R_1 の測定値は拡散後数時間経過したものであるが、大気中での放置による抵抗値の経時変化は殆んど認められない。とくにP拡散では拡散温度が 400°C という比較的低い温度で、 SnO_2 膜は 10^6 倍以上のシート抵抗となっている（拡散後のシート抵抗は $100 \text{ M}\Omega/\text{sq.}$ 以上である。）このことはP拡散の量によって SnO_2 膜を良導

Fig. 3 Profiles of phosphorus concentration in a SnO_2 film (—) diffused with phosphorus at 350°C for 3 hours and in the same film (-----) heated at 350°C for 3 hours in the pressure 4×10^{-6} Torr.

体から絶縁体に近いところまで変えることができることを意味している。また拡散前のシート抵抗に対する拡散後のシート抵抗の比が1以下になっているのは、 SnO_2 膜を真空中で吸着ガスのガス出しをすると抵抗が低下するためである。 SnO_2 膜中へのP拡散を確認するために、IMAにより SnO_2 膜中のP濃度分布を調べた。

Fig. 3に拡散温度 350°C でP拡散した SnO_2 膜中およびこの試料を真空中 350°C 、3時間加熱後におけるP濃度分布を示す。これによると、 SnO_2 膜表面から10 nm以下のところでP濃度は高く、それより深いところではP

Fig. 5 Profiles of tellurium concentration in SnO_2 films diffused at 350°C (—) and 400°C (-----).

濃度が低くほぼ一定であり、しかも SnO_2 膜全体にPが拡散していることがわかる。なお拡散温度 400°C の試料についてその表面を約50 nm]くらいイオンエッチしたものはやはり絶縁体に近い抵抗値を示している。このことはP拡散が SnO_2 膜の全体にわたっていることを示しており、IMAの結果と一致している。このようなP拡散は SnO_2 膜の結晶粒界への吸着によるものと考えられるので、拡散温度 350°C で拡散した SnO_2 膜を真空中で加熱したら容易にPが SnO_2 膜から抜けるものと考えられる。その結果をFig. 3に示しているが、やはり加熱後のP濃度が5分の1以下に減少している。このような低温

Fig. 4 Spectral transmittance of SnO_2 films with and without phosphorus diffusion.

Fig. 6 Spectral transmittance of SnO_2 films diffused with tellurium at 300 and 350°C.

Fig. 7 Spectral transmittance of SnO_2 films diffused with selenium at 250(△) and 300°C(○).

でのP拡散によって電気抵抗が変化するのは、Pの拡散が SnO_2 膜の結晶粒界への吸着によるものであることを示している。すなわち結晶粒界へのP吸着により電子のバリアーができ、膜の電子移動度 μ_e が低下したためであると考えられる。つぎにFig. 4にP拡散前後における SnO_2 膜の分光透過率曲線を示す。これによると、Pが拡散しているにもかかわらず、拡散していない SnO_2 膜と比較して光透過率の差が認められずPの拡散量は不純物程度であることがわかる。このことは SnO_2 膜の光透過率を減少させることなく、P拡散によって電気抵抗を変えうることを意味している。

3.2 Te 拡散

Te 拡散による電気抵抗の変化を Fig. 2 に示しているが、拡散温度による抵抗変化率の変化の傾向はP拡散の場合と同様である。拡散温度が高くなれば SnO_2 膜の電気抵抗は急激に増加している。しかしP拡散のように絶縁体近くまでは高くなっておらず拡散前の数倍である。

Fig 5. に Te 拡散した SnO_2 膜中の Te 濃度分布を示す。これによると、P 拡散の場合と同様に SnO_2 膜表面の Te 濃度がもっとも高くなっているが、表面から 20 nm 以上の深さになるとほぼ一定の Te 濃度となっていることがわかる。なお拡散温度 350°C の場合表面から深いところで Te 濃度が高くなっているが、これは拡散温度 400°C の場合よりもイオン強度の感度を 10 倍上げたためによるノイズであると思われる。Fig. 6 に Te 拡散した SnO_2 膜の分光透過率曲線を示す。この場合の Te の拡散温度は 300°C, 350°C である。これによると、拡散温度が 350°C の場合の SnO_2 膜は拡散温度 300°C のそれよりも光透過率が若干低いことがわかる。また拡散温度が 300°C での SnO_2 膜の光透過率は拡散前のそれと同等で、Te 拡散による光透過率の減少は認められない。

3.3 Se 拡散

Fig. 2 に示すように、Se の拡散温度の上昇とともに、 SnO_2 膜の電気抵抗は増加している。しかしながら、

P, Te 拡散で見られたように拡散による電気抵抗の急激な変化はない。

Fig. 7 に Se を拡散した SnO_2 膜の分光透過率曲線を示す。これは拡散温度が 250°C , 300°C のものであるが、ともに拡散前の光透過率と変わっていない。したがって少なくとも SnO_2 膜中に多量の Se がいないことがわかる。また IMA で Se 拡散した SnO_2 膜中の Se を調べたが、Se が検出されなかったことから、その拡散量はきわめて少ないものであると考えられる。Se は Te に比べて蒸気圧が高いので、当然ながら、 SnO_2 膜中の透過圧は大きいはずである。したがって SnO_2 膜の粒界への拡散は Te より容易であると考えられるが、Se 拡散後の SnO_2 膜の抵抗変化、光透過率さらに IMA 分析などから、 SnO_2 膜中に Se が滞在しにくいものであると考えられる。その理由は明らかでないが、Se の結晶粒界への吸着力が弱い、気相中で Se_2 , Se_3 などの形で存在するので粒界間隔への拡散が難しいためではないかと思われる。

3.4 Zn 拡散

Zn 拡散による SnO_2 膜の抵抗変化率を Fig. 2 に示す。これによると、拡散温度が 300°C 以下の領域で拡散温度の上昇とともに抵抗は上昇するが、むしろ拡散温度が 300°C を越えると温度上昇とともに抵抗値が減少する。このような抵抗値の変化は SnO_2 膜の Zn による還元であると考えられる。拡散温度が 300°C を越えると SnO_2 膜は黒化してくる。厚膜で、しかも黒化した膜を X 線回折で調べたところ金属 Sn が検出されなかったので、用いた拡散温度領域においては SnO_2 の一部が禁制帯幅の狭い SnO に還元されたためであると考えられる。

Fig. 8 に Zn 拡散した SnO_2 膜中 Zn 濃度分布を示

す。これによると、P, Te 拡散と同様に SnO_2 膜表面層の Zn 濃度が著しく高くなっている。拡散温度が 250°C と 400°C とではバルクの Zn 濃度が後者の方が 1 桁高くなっている。

Fig. 9 に Zn の拡散前後における SnO_2 膜の分光透過率曲線を示す。これによると、拡散温度が 300°C から光透過率が減少していることがわかり、とくに拡散温度が

Fig. 8 Profiles of zinc concentration in SnO_2 films diffused with zinc at 250°C (.....) and 400°C (—).

Fig. 9 Spectral transmittance of SnO_2 films diffused with zinc at 200°C (□), 300°C (△), 400°C (■) and without zinc diffusion.

Table 2 Ratio of the resistance of SnO₂ films after diffusion to that before diffusion using various reaction

Reaction System	Substrate Temp.	Sheet Res. before Diffusion R_0	Sheet Res. after Diffusion R_1	Ratio of R_1 to R_0 R_1/R_0
SnCl ₄ -O ₂ -N ₂	400°C	673 Ω/sq.	1596 Ω/sq.	2.37
SnCl ₄ -O ₂ -N ₂	550	543	1568	2.89
SnCl ₄ -O ₂ -H ₂ O-N ₂	350	6171	6866	1.11
SnCl ₄ -O ₂ -H ₂ O-N ₂	550	354	383	1.08
Spray Method	550	252	233	0.925

Note: All samples were diffused with phosphorus at 350°C for 3 hours.

Fig. 10 Spectral transmittance of SnO₂ films deposited at 400°C in the reaction systems with and without H₂O.

400°Cとなるとかなり短波長での光透過率が低くなっている。これは Zn 拡散において拡散温度の上昇とともに、SnO₂ 膜の還元が進み、SnO₂ 膜中の SnO の比率が高くなったためであると考えられる。

3.5 SnO₂ 膜の作成条件

低温での SnO₂ 膜への不純物拡散が粒界への吸着であるとすれば、SnO₂ 膜の作成条件によって拡散量は異なるものと考えられる。そこで SnO₂ 膜の反応系および基板温度の異なる膜に P 拡散したものの抵抗変化を調べた。Table 2 からわかるように、同一反応系であれば基板温度が変わっても抵抗変化率は変わらない。このことはこれらの基板温度範囲においては結晶粒径が大きく変化せず、粒界の面積が変わらないものと思われる。しかしながら、反応系が異なった場合、すなわち反応系内に H₂O を含有させると、ほとんど拡散前後で SnO₂ 膜の抵抗が変わらないのに対して、H₂O を含有しない反応系から作成された膜では P 拡散により、約 2～3 倍抵抗が増加している。これらについて著者らはつぎのように解釈している。

反応系に H₂O を含有しない系では基板温度が 400°C で

も 550°C でも拡散前後の抵抗変化率はほぼ等しく 2～3 となっているが、抵抗の変化は P 拡散によるものであると考えられる。また基板温度 400°C、500°C で作成した SnO₂ 膜はともに拡散前後の抵抗変化率がほぼ等しいことから、吸着サイト量がほぼ等しいものと思われる。反応系に H₂O を含有している系では基板温度 350°C でも 550°C でも拡散前後の抵抗変化率は 0.9～1.1 で拡散によって抵抗がほとんど変化していない。このことは反応系に H₂O を含有している系から作成した SnO₂ 膜には P がほとんど拡散していないことが考えられる。その理由としては同一基板温度において反応系に H₂O を含有している反応系から作成した SnO₂ 膜は電子移動度が大きく、しかも H₂O の有無による粒径の差がないことから、H₂O を含有している系の SnO₂ 膜は結晶粒界が焼結しているものと考えられる。

Fig. 10 に H₂O を含む反応系と含まない反応系とから作成した SnO₂ 膜の分光透過率曲線を示す。これによると H₂O を含む反応系から作成した SnO₂ 膜の光透過率は含まない反応系から作成した膜よりも高くなっていることがわかる。同一基板温度では H₂O の有無による粒

径の差はなかったので (約100 nm), H_2O を含む反応系より作成した SnO_2 膜は粒界が焼結しているため, 光の散乱が少なくなり光透過率が高くなったものと思われる。

4. 結 言

$\text{SnCl}_4\text{-O}_2\text{-N}_2$ 系なる反応系で作成した SnO_2 膜に不純物を熱拡散させた場合における電気抵抗, 分光透過率および不純物濃度分布を調べた。

SnO_2 膜に P, Te を拡散すると, 拡散温度の上昇とともに, SnO_2 膜の抵抗は増加する。P 拡散では 300°C , Te 拡散では 350°C を越えると, 著しく増加し, 前者の場合は拡散前の 10^6 倍以上, 後者の場合は数倍抵抗値が増加する。これらに対して, Se 拡散の場合には拡散温度の上昇とともに若干抵抗が増加するが, むしろ拡散温度が 400°C となると減少している。また Zn 拡散の場合には, これとも異なり, 拡散温度が 300°C までは温度の上昇とともに SnO_2 膜の抵抗は増加するが, 300°C を越えると逆に減少する。したがって P 拡散の場合には拡散によって SnO_2 膜の電気抵抗をかなり広い範囲にわたって制御することができる。

P, Te, Se を拡散温度範囲 $200\sim 400^\circ\text{C}$ で拡散した SnO_2 膜の光透過率は波長 $200\sim 2,200\text{ nm}$ においてほとんど変化しない。これに対して Zn 拡散した SnO_2 膜の光透過率は Zn の拡散温度の上昇とともに低下している。これは SnO_2 の Zn 還元により SnO が生じたためであると考えられる。

P, Te, Zn を拡散した SnO_2 膜中の不純物濃度分布はいずれも同様である。すなわち, SnO_2 膜表面から約 10 nm の深さのところ, 不純物濃度が著しく高くなって

いる。Te, Zn とともに拡散温度が高いほど SnO_2 膜中の濃度が高くなっている。

P 拡散による SnO_2 膜の抵抗変化は膜作成時の基板温度 ($350\sim 550^\circ\text{C}$) 依存性はない。反応系に H_2O を含む SnO_2 膜を P 拡散しても抵抗は変わらない。したがって結晶粒界への P の吸着はなく, 粒界が焼結して吸着サイトが少なくなったためであると考えられる。すなわち $\text{SnCl}_4\text{-O}_2\text{-N}_2$ 系より作成した SnO_2 膜への不純物の拡散は SnO_2 膜の粒界への吸着によるものと考えられる。また反応系に H_2O を添加することはより電氣的, 化学的に安定な SnO_2 膜と作成するのに有効であると考えられる。

終りに IMA による不純物の濃度分布の測定および有益な御討論をいただいた堺日立製作所中央研究所第四部員津山齊氏および主管研究員丸山瑛一氏に心から感謝致します。

〔文 献〕

- 1) R. E. Aitchison: Australian J. appl. Sci. **5** (1954) 10.
- 2) 武藤隆二郎・古内重正: 応用物理 **41** (1972) 134.
- 3) J. Kane, H. P. Schweizer and W. Kern: J. Electrochem. Soc. **122** (1975) 1144.
- 4) 勝部能之・勝部倭子: 真空 **9** (1966) 443.
- 5) 鈴木巧一・水橋 衛・坂田浩伸: 真空 **21** (1978) 158.
- 6) 松下 徹・関谷 忠・山井 巖: 日本化学会誌 **5** (1972) 880.
- 7) 阿高三郎: 未発表
- 8) J. A. Marley and R. C. Dockerty: Phys. Rev. **140** (1965) A304.