研究

CdS 蒸着膜の熱処理効果*

藤原 昌平**・八重樫 雄喜**・沢 木 司**

(昭和40年9月24日受理)

Baking Effects of Evaporated CdS Films

Shohei FUJIWARA, Yuki YAEGASHI and Tsukasa SAWAKI

(Research Lab., Matsushita Electronics Corp.)

By way of preliminary experiment for development of thin film active devices, resistivity, optical transmission, crystallinity, and Hall mobility of evaporated CdS films was studied as a function of preparation and processing. During the processing, evolved gases from films were analyzed with an omegatron mass spectrometer and weight changes of films were observed by means of a microbalance.

Properties of evaporated CdS films were found to depend critically on the evaporation conditions such as the source temperature and the substrate temperature. During the baking of evaporated CdS films in high vacuum, Cd atoms and sulfide gases were evolved from films, and great changes in electrical properties and crystallinity were observed. After the baking of evaporated films in air or in oxygen, the electrical properties were also altered and X-ray analysis of the films indicated the presence of CdO. These facts show that electrical and optical properties of evaporated CdS films are related to amounts of excess Cd present in the films and to crystallinity of the films, and that the properties of baked films also depend on the initial evaporation conditions. Condensation process of films and mechanism of baking process of them are discussed on the basis of the experimental results.

1. まえがき

II-VI化合物のうちで CdS は特に高い光度感を持ち、単結晶あるいは焼結膜はすでに光導電素子として開発・実用化されている。一方、真空蒸着法によると、単結晶や焼結膜に比べて任意形状の様な膜を得ることが可能であり、種々の薄膜素子として実現することが期待される。特に光導電素子としてのセルの小型化、あるいは最近 CdS を用いた光電池⁽¹⁾、T. F. T. (薄膜トランジスタ)⁽²⁾⁽³⁾も開発されつつあり、CdS 薄膜に対する期待は大きくその成果が注目されている。

しかし CdS は熱分解しやすく⁽⁴⁾⁽⁵⁾、各成分元素の蒸気圧が大きく異なるので、CdS そのものの蒸発によって

得られる膜は蒸着前と異った組成を示し、その性質は蒸着条件に大きく支配される。特に蒸発源の形状、温度および基板温度に著しく影響され、一般に得られる膜にはある程度過剰の Cd が含まれていると考えられている。したがって化学量論的組成の膜を得るために、蒸着後熱処理する方法が広く行なわれている^{(6)~(11)}。しかしこれらの蒸着条件とそれに続く熱処理の条件については、従来の多くの報告ではかなりまちまちの値が選ばれていて、我々がCdS膜の実験を始めようとした時にはどのような条件に選ぶべきかが明確でなかったので、これらの条件についてもっと明瞭な関係を見出すことを目的としてこの実験を開始した。その結果、得られる膜の性質は蒸着条件によって非常に異なるとともに、それらを熱処理した効果も雰囲気、温度などの熱処理条件にはもちろん初めの蒸着条件にも強く依存していることがわかった⁽¹²⁾⁽¹³⁾。また、マイクロバランスによる熱処理中の膜の重量変化、オメガトロンによる熱処理中の放出ガ

* 第5回真空に関する連合講演会(昭和59年11月20日)において講演。

神戸大学工学部における昭和40年度第1回UHV研究会(昭和40年5月29日)において講演。

** 松下電子工業株式会社研究所(大阪府高槻市大字西五百住 300)

Fig. 1 Schematic cross section of vapor source.

スの分析⁽¹⁴⁾、さらにX線回折などの結果から、CdS膜の蒸着条件と熱処理が膜の光学的電気的性質におよぼす影響とその原因を検討したので報告する。

2. 試料の作製と測定

CdS の蒸着に用いられた装置は、直径 30cmφ の真空鐘内に蒸発源、基板とその加熱ヒーター及びマスク保持台、さらにシャッターなどが装備しており、液体窒素トラップを装備した 6 インチ油拡散ポンプの排気系によって、内部加熱のないときは 1×10^{-6} Torr 程度まで容易に排気できる。また、CdS 蒸着中は $1 \sim 3 \times 10^{-6}$ Torr 程度であった。

蒸着によって再現性の良い膜を得るためには、蒸着中の蒸発源温度や基板温度が十分に制御でき、かつ温度の一樣性が保たれるように、それぞれの形状に工夫が必要である。そこで我々は蒸発源として Fig. 1 に示すようなタンタル板でつくったクヌーセン・セル型蒸発源を使用した*。蒸着中の温度は底部に挿入された白金・白金ロジウム熱電対によって監視し、ヒーター電流の手動増減によって制御した。また、基板の加熱には比較的热容量の大きい基板保持具にヒーターを取り付け、基板表面に圧着した熱電対によってその温度を監視し所定の温度に保った。また、蒸発源からの熱輻射による基板表面の温度上昇を防ぐために、蒸発源にはその上に二重のシールド板を取り付けた。それでも基板温度の低い場合には、蒸着終了後 $10^{\circ}\text{C} \sim 15^{\circ}\text{C}$ 前後の温度上昇が認められた。

試料は CdS 粉末**の数グラムを前述の蒸発源から、スライドガラスあるいは光学研磨したバイレックスガラス基板上に蒸着した膜で、蒸発源と基板との距離は蒸着距離の影響を調べる特別の場合を除き約 10cm であった。膜厚は特に明記しない場合は $1 \sim 5 \mu$ 程度である。

蒸着条件及び熱処理条件の影響を調べるために、蒸着

Fig. 2 The shapes of the specimen used for (a) resistivity measurements and (b) Hall effect measurements.

Table 1 Resistivity of evaporated CdS films as a function of the source to substrate distance (condensation rate), source temperature 700°C , substrate temperature 30°C .

Source to substrate distance (cm)	Film thickness (μ)	Condensation rate (μ/min)	Resistivity (ohm-cm)
4.7	0.49	0.29	6.9
8.0	0.40	0.15	11
11.1	0.49	0.067	18
13.1	0.71	0.042	5.7
25.4	0.67	0.018	4.2

源温度は $630^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ 、基板温度は $30^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ の範囲で変えて蒸着した。また、試料の一部は蒸着後、空气中、ヘリウム中あるいは真空中で $100^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ の範囲で熱処理を施した。電気抵抗及びホール移動度の測定に必要な電極は In あるいは Au の真空蒸着膜によって形成された。Fig. 2 にそれらの試料の形状を示す。Au 膜は CdS 単結晶に対しては非オーミック接触を形成するとされているが⁽¹⁵⁾、我々の蒸着膜に対しては、その測定電圧範囲でオーミックな特性を示した。また、膜厚の測定には二光線干渉顕微鏡を使用し、特に薄い膜については繰返し反射干渉計を使用した。膜の分光透過率は自記分光光度計によって測定した。***

3. 実験結果

3.1 蒸着条件の影響

3.1.1 蒸発源温度の影響

基板温度を室温に保ち、蒸発源温度を変えた場合に得

* 厚さ 0.1mm の Ta シートを用いスポット溶接で成形した。

** 大日本塗料株式会社製 (極光純粋試薬)

*** 日立製作所製 自記分光光度計 EPS-2 型

Fig. 3 Spectral transmission of evaporated films as a function of source temperature.

Fig. 4 Resistivity of the evaporated films as a function of source temperature.

られる膜の透過率及び比抵抗値*を Fig. 3, Fig. 4 に示す。後述の場合も含めて明抵抗はA光源、1000ルクスのタングステン白熱光を照射した場合の比抵抗値である。

蒸発源温度が高い程、得られる膜は褐色から黒色を呈し、抵抗値は $10^0 \Omega\text{cm} \sim 10^{-1} \Omega\text{cm}$ 程度まで低下し、ほとんど光導電性を示さない。一方、蒸発源温度が低くなるにつれて、膜の色は橙色から黄色を帯び、CdSの基礎吸収に相当した分光透過特性に近づくとともに抵抗値の比較的高い膜が得られる。

なお、蒸発源温度とともに蒸着速度は大きく変るが、蒸発源温度を 700°C に保ち、基板(30°C)と蒸発源の距離を変えて蒸着速度を $0.3 \mu/\text{min}$ から $0.02 \mu/\text{min}$ と変え

Fig. 5 Condensation rate as a function of substrate temperature.

Fig. 6 Spectral transmission of evaporated films as a function of substrate temperature.

た別の実験では、得られた膜の電気的、光学的性質にほとんど差異は認められなかった (Table 1)。

3.1.2 基板温度の影響

基板温度が高くなるにつれて、CdS膜の蒸着速度は次第に小さくなる。Fig. 5 は蒸発源温度 750°C と 850°C における膜の付着率と基板温度との関係を示すもので**、 200°C 付近から急に小さくなる。なお、蒸発源温度 850°C での蒸着速度は、それぞれの基板温度において、 750°C のその約5倍である。

** CdS 膜の密度は蒸発源温度、蒸着速度などの蒸着条件によって異なることが当然予想される⁽¹⁶⁾。ここで示した付着率は各蒸発源温度に対する膜厚増加速度を、基板温度 50°C とそれぞれの基板温度での比で示した。なお、基板温度 50°C では塊状CdSの密度 $4.8 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ を用いて、得られた膜厚とその時の蒸発量から計算される付着率は 0.9 程度である。

* In 電極、電極間隔 0.5mm 、相対向する電極の長さ 10mm の試料 (Fig. 2, (a)) において、DC 10V を印加したときの電流値と膜厚より求めた値である。

Fig. 7 Resistivity of the evaporated films as a function of substrate temperature.

さて、蒸発源温度とともに、基板温度によっても得られる膜の性質は大きく影響される。Fig. 6, 7 は蒸発源温度を一定とし、基板温度を変えた場合に得られた膜の分光透過率および比抵抗値である。

Fig. 6 は蒸発源温度 750°C の場合であるが、特に基板温度 30°C~100°C の範囲でその変化が著しく、このことは R. H. Wendland の報告にも見られる⁽⁶⁾。なお、膜の分光透過特性に明瞭な差異が認められるようになる基板温度は蒸発源温度とともに高くなり、たとえば、蒸発源温度 850°C では基板温度がおおよそ 120°C~130°C 以上においてはじめて Fig. 6 の D~F に類似した分光透過特性の膜が蒸着されることがわかった。

一般に蒸発源温度を一定に保てば、基板温度が高くなるにつれて抵抗値も高く、光導電性の良い膜が得られる。(Fig. 7 のほか後述の Table 2, Fig. 8 にも示されている)。蒸発源温度が 700°C 程度以上の場合、基板温度 200°C~250°C 付近からの暗抵抗値は急激に上昇し、300°C 以上では $10^5 \Omega \text{cm} \sim 10^6 \Omega \text{cm}$ 以上に達する。

また、Table 2 に示すように、抵抗値のみならずホール移動度も基板温度によって変るが、いずれも単結晶に対して報告されている値 $200 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1} \sim 300 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$ ⁽¹⁷⁾ に比べて非常に小さい。また、基板温度や比抵抗とホール移動度の間には単純な関係は見当らず、特に基板温度 150°C~250°C 付近で得られる膜はかえって小さい値を示す。基板温度がかなり高い膜や (300°C 程度以上)、熱処理後の膜は暗抵抗値が高くなってホール移動度の測定が困難なため、試料に光を照射 (~2000 ルッ

Table 2 Hall mobility and resistivity for evaporated CdS films as a function of substrate temperature with a 800°C source.

Substrate Temperature (°C)	ρ (ohm-cm)		$\mu_H (\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1})$	
	dark	light	dark	light
75	4.8×10^0	4.0×10^0	1.3	1.8
100	2.9×10^0	2.9×10^0	2.3	3.4
155	2.2×10^1	2.2×10^1	1.0	1.8
200	8.0×10^2	3.7×10^2	0.3	0.8
250	2.1×10^3	9.5×10^2	0.3	1.0
250*	4.5×10^6	3.6×10^2	—	51
300	2.1×10^5	4.4×10^3	—	14
350	3.0×10^6	3.3×10^4	—	37

* Baked in air, 500°C 1hr.

Fig. 8 The baking effect of evaporated films as a function of substrate temperature.

クス)して測定した。光を照射することによってホール移動度は暗時の値より増大し、基板温度 300°C 以上で蒸着された膜では比較的大きな値を示し、基板温度 350°C の膜では $40 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$ 程度の値を示した。また熱処理することによってもホール移動度は著しく向上し、基板温度 250°C で $\mu_H \sim 1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$ 程度の試料でも、空气中 500°C で 1 時間熱処理すると、 $50 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$ 程度に達する。熱処理温度は 500°C~550°C が最適でそれ以上ではホール移動度はかえって減少する。また、窒素やヘリウム中に比べ空気中あるいは酸素中で熱処理した方が大きな値を示した。

3.2 熱処理効果

これまで述べたように蒸着したままの膜の性質は蒸着条件によって非常に異なり、一般に比抵抗及び光感度は低く、ある程度過剰の Cd を含んでいると考えられてい

Fig. 9 Variation of dark resistivity and photo-resistivity of evaporated CdS films with heat-treatment in air or in Helium.

る。したがって化学量論的組成に近く、しかも光導電性及び結晶性の良い膜を得るために蒸着後熱処理する方法が広く行なわれている。しかし我々は予備実験から、その熱処理の効果も CdS 膜の蒸着条件及び熱処理条件（雰囲気、温度、時間等）によって非常に異なることを知った。そこで種々の条件のもとで熱処理をおこない、さらにそれらの熱処理の効果とその原因を追求するために、マイクロバランスによる熱処理中の重量変化、オメガトロンによる熱処理中のガス分析、熱処理前後における膜の結晶性や表面状態などを X 線回折及び電子顕微鏡によって観察した。

3.2.1 蒸着条件による影響

蒸着膜を熱処理した効果は、最初の蒸着条件によって異なる。Fig. 8 は蒸発源温度を 750°C に一定とし、基板温度を変えて蒸着した膜を空気中とヘリウム中で 500°C 1 時間熱処理した場合の抵抗値の変化を示す。

空気中あるいは酸素中で熱処理した場合、基板温度 100°C ～ 250°C 程度で蒸着された膜においては 10^3 ～ 10^4 倍程度の著しい暗抵抗値の増加が認められ、1000ルクスで 10^2 ～ 10^3 倍の光感度を示す。基板温度 250°C 程度以上では、蒸着したままの膜もすでに抵抗値が高く、熱処理による暗抵抗の増加は小さいが、明抵抗が減少するため 1000ルクスで 10^4 倍以上の光感度を示す。

しかし基板温度が 70°C 程度以下で蒸着された膜では逆に抵抗値が 10^{-2} 倍程度に減少するとともに全く光導電性を失う。このような現象の起る限界基板温度は、一般に蒸発源温度が高くなるほど高くなる。また、この抵抗値の減少は 350°C 程度以上で熱処理したとき起るが、そ

Fig. 10 Variation of dark resistivity of evaporated CdS films with heat-treatment in high vacuum.

の後この試料を水素中あるいは真空中で 350°C 以上で熱処理すると容易に抵抗値及び光導電性の回復が見られる。これらの結果と後述のマイクロバランス、X 線回折の結果と合せて考えると、基板温度の低い試料に見られた熱処理による抵抗値の減少は、膜に含まれる過剰 Cd の酸化に起因するものと想像される。

一方ヘリウム中で熱処理した場合にはこのような抵抗値の減少は認められない。

3.2.2 熱処理条件の影響

雰囲気及び熱処理温度の影響を調べるために、同一条件（蒸発源温度 800°C 、基板温度 250°C ）のもとで蒸着された厚さ 2μ ～ 3μ の膜を空気中及びヘリウム中で 200°C ～ 600°C にわたってそれぞれ 1 時間熱処理したときの抵抗値の変化を Fig. 9 に示した。

空気中または酸素中で熱処理した場合、暗抵抗値は処理温度とともに増加し、 450°C ～ 500°C で最大となり、1000ルクスで 10^3 倍程度の光感度を示す。しかし熱処理温度が 550°C を越えると暗抵抗値は急激に減少してほとんど光感度を失う。

一方、ヘリウム中で熱処理した場合にも同様に熱処理によって抵抗値は増加するが、空気中あるいは酸素中の場合に比べて一般に抵抗値の増加は小さく、光感度も小さい。しかし空気中あるいは酸素中の場合に見られた 550°C ～ 600°C での抵抗値の急激な減少は認められない。

また、真空中 ($1\sim 3\times 10^{-5}$ Torr) で熱処理した場合の抵抗値の変化を Fig. 10 に示す。これらは蒸発源温度

Fig. 11 The effect of baking in helium on the spectral transmission of films.

750°C、基板温度 30°C と 250°C で蒸着された膜を、100°C~600°C の各温度で30分間熱処理し、冷却後大気中で測定した値である。基板温度 30°C の試料においては、まず 100°C~250°C の熱処理によってかなりの抵抗値の増加が認められるが、250°C~300°C にかけての増加は比較的少なく、試料によっては減少するものもある。一方、基板温度 250°C で蒸着された膜では、ある程度予想されるように 250°C までの熱処理の効果はほとんど認められないが、300°C~350°C にかけては抵抗値はかえってかなりの減少を示す。この温度領域を越えるといずれも抵抗値は著しく増大し $10^6\Omega\text{cm} \sim 10^7\Omega\text{cm}$ に達するが、さらに 500°C 以上になると抵抗値は逆に $10^2\Omega\text{cm} \sim 10^3\Omega\text{cm}$ まで急激に減少する。

これらの熱処理の過程は非常に複雑であると想像されるが、後述のマイクロバランス、オメガトロンの結果と対応して考えることができる。

3.2.3 分光透過特性への影響

膜の分光透過特性は前述の如く蒸着条件に大きく依存しているが (Fig. 3, Fig. 6)、熱処理によっても著しく変わってくる。Fig. 11 は蒸発源温度 750°C、基板温度 30°C で蒸着された膜をヘリウム中で 350°C、375°C、400°C、450°C にそれぞれ30分間熱処理したときの分光透過特性を示す。低温基板に蒸着された黒褐色の膜も、熱処理によってその透過率は増加して、CdS 固有の橙色になる。また、ここには示していないが高温基板に蒸着した膜でも (Fig. 6 の D~F の程度) 熱処理によって 520mμ~600mμ 付近での透過率の上昇がみとめられる。このような光学的性質の顕著な変化が起る熱処理温度は、膜厚や熱処理時間等に多少左右されるが、真空中で

Fig. 12 The baking effect on the spectral transmission of films.

Fig. 13 Weight change during the baking of evaporated films and program of the baking; a, baked in oxygen, film's weight: 5.29mg. b, baked in helium, film's weight: 11.97mg.

は 300°C~350°C、空気中あるいはヘリウム中では 350°C~400°C 程度以上である。

Fig. 12 は Fig. 11 の場合と同じ条件で蒸着された膜を空気中とヘリウム中で 500°C、1時間熱処理したもの、で、空気中で熱処理した場合、ヘリウム中に比べ光学的厚さがわずかに増加していることを示す。なお、空気中あるいは酸素中の場合、熱処理温度が 500°C 以上になると膜の表面が粗くなり、散乱損失のため透過率は著しく減少する。

3.2.4 マイクロバランスによる熱処理中の重量変化
以上に述べた熱処理の効果とその過程を追求するため

Fig. 14 Schematic diagram of gas analyzing system for evaporated CdS films.

Fig. 15 Evolved gas spectrum from evaporated CdS films during the heat-treatment in high vacuum.

に、ガルプランセン型マイクロバランス⁽¹⁸⁾によって熱処理中の膜の重量変化を観察した。(この場合、特に基板温度の低い試料について行なった)。

Fig. 13は蒸発源温度 750°C、基板温度 30°Cで薄い石英板上にかなり厚く蒸着した膜を、圧力152 Torrの酸素雰囲気中及びヘリウム雰囲気中で加熱したときに起る重量変化を連続的に測定した結果である。その時の加熱温度と時間との関係も同図に示されている。

酸素雰囲気中で加熱した場合、最初わずかに重量の減少が見られるが、300°C付近からは逆に次第に増加し、630°C近傍から再び急激に減少する。この最初の重量減少は主としてガス放出によるものと考えられる。続いておこる重量増加は Fig. 18 に示すX線回折の結果にも見

Fig. 16 Variation of the partial pressures of evolved gases from an evaporated CdS film as a function of baking temperature in high vacuum, total pressure curve is added.

Fig. 17 Variation of evolved gases from an evaporated CdS film as a function of baking temperature in high vacuum, total pressure is added.

られるように、膜に含まれていた過剰の Cd が雰囲気中の酸素と結合して CdO が形成されるため、630°C 近傍から見られる急激な重量減少は、この酸化によって形成された CdO と CdS 自体が何らかの形で蒸発するものと考えられる。この場合の重量増加の最大値は膜の全重量に対して 1.8%程度で、これが全て過剰の Cd の酸化に起因するとすれば、およそ12%~13%程度のかかなり多量の Cd が含まれていたことになる。

Fig. 18 X-ray diffraction patterns of evaporated CdS films, source temp. 750°C, substrate temp. 30°C; (a) before baking, (b) baked in air, 500°C, 1 hr., (c) baked in oxygen, 500°C, 1 hr., (d) baked in helium, 500°C, 1 hr.

一方、ヘリウム中で熱処理した場合には、酸素雰囲気中とは異なり、重量は加熱温度とともに次第に減少し、特に 350°C 近傍から著しい。また、この測定の際マイクロバランス装置の低温部に Cd の凝結が認められ過剰の Cd が蒸発していることが分る。なお、このような Cd の凝結はヘリウム気流中及び真空中での熱処理の際にも配管の低温部に認められている。

3.2.5 オメガトロンによる熱処理中のガス分析

熱処理の過程について更に検討するために、真空中熱処理の際に放出されるガスをオメガトロンによって分析した。Fig. 14, Fig. 15 は実験装置の略図と検出されたスペクトルの例である。測定は基板温度 75°C と 250°C で蒸着された 2 種類の試料について行なった。基板にはガス放出を少なくするために石英板を使用し、400°C~450°C で約 30 分間ベーキングの後に所定の温度で蒸着した。測定の際の昇温速度は 2.6°C/min であった。質量数(M/e)が 2~300 の範囲のスペクトルを記録するのに約 7 分を要するので測定は、15 分間隔で行なった。

Fig. 16 は基板温度 75°C で蒸着された膜の加熱温度と放出ガスの関係を示す一例で、図を見易くするために実際に検出された H₂O, CO, CO₂, N₂ 等の変化は除いた。試料によって多少の差はみられるが、140°C~150°C 付近から Cd が検出され 170°C~200°C で一つのピ

Fig. 19 X-ray diffraction patterns of evaporated CdS films, source temp. 800°C substrate temp. 250°C: (a) before baking, (b) baked in air, 550°C, 1 hr., (c) baked in air, 600°C, 1 hr., (d) baked in helium, 550°C, 1 hr.

ークを描く。300°C~400°C にかけてはかなりの Cd が検出され、同時に S 成分も 200°C 前後からある程度認められ、450°C 付近で大きなピークを描く。この場合 S 成分は主として SO₃ の形で検出されたが、試料によっては H₂S がかなり検出されたものもあった*。

Fig. 17 は基板温度 250°C で蒸着した膜についてのガス分析結果の一例である。図から明らかなように Cd 及び S 成分とも 260°C~270°C 近くまでほとんど検出されないが、300°C~500°C にかけては Cd 及び S 成分 (H₂S, S, HS, SO₃ 等) はともに比較的多く、二つのピークを持つような複雑な過程をたどる。

さらに加熱温度が 550°C~600°C になると CdS 膜は基板から次第に蒸発して、加熱炉からわずかに離れたところに黄色の付着が認められる。しかし 550°C 程度以上になるとオメガトロンには Cd 及び S 成分はほとんど検出されなくなる。(CdS も検出されない)。

ここで CdS の検出されないのは Fig. 5 にも見られるように低温部への付着率が非常に大きいため、途中の配管壁に付着してオメガトロンまで達しないためと考えられる。なお、Cd も S に比べて付着率が大きいから、Fig. 16, Fig. 17 に示された値から、直接 Cd と S の放

* H₂O が多く検出される場合には、S 成分のうち H₂S の検出される割合が大きくなるような傾向をもつ。

出量を比較することはできない。

3.2.6 X線回折

異った条件で蒸着した膜と、さらに蒸着後熱処理した膜の結晶性をX線回折で調べた。Fig. 18はFig. 13(マイクロバランスによる実験)の場合と同じ条件で蒸着した膜についてのX線回折の結果で、(a)は蒸着したまま、(b)、(c)、(d)はそれぞれ空気中、酸素中、ヘリウム中で500°C、1時間熱処理した膜である。

CdS膜の結晶構造を六方晶系であるとすれば*、そのc軸が基板に垂直に配向しており、特に熱処理することによって(002)、(004)からの回折線が強く現れるようになる。また、空気中あるいは酸素中で熱処理した場合にはかなり強いCdOのピークが現われる。このCdOはFig. 8の熱処理による抵抗値の著しい減少、及びFig. 13の酸素中熱処理における膜の重量増加の原因であると考えられる。

Fig. 19はもっと高い基板温度で蒸着した膜についてのX線回折の結果で、(a)は蒸着したまま、(b)、(c)は空気中550°Cと600°C、(d)はヘリウム中550°Cでそれぞれ1時間熱処理した膜である。基板温度が高くなるにつれて(002)、(004)などの回折線が強くなり、結晶性の向上を示している。また、空気中550°Cで熱処理した場合に現われるCdOのピークは、Fig. 18に示した基板温度の低い場合に比べて非常に低く、500°Cではわずかにその存在が認められる程度であった。しかし空気中600°C程度以上で熱処理した場合、急に強いCdOのピークが現われる。これはFig. 9で抵抗値が著しく減少することと対応している。なお650°CではCdSと基板ガラスとの反応によるCdSiO₃からの回折線と想像されるピークが現われる。

4. 考 察

4.1 蒸着条件の影響

4.1.1 蒸発源温度の影響

Fig. 3, Fig. 4, Fig. 7で示したように、蒸着したままのCdS膜では蒸発源温度が高いほど比抵抗値が低く、長波長領域での光吸収が増加する。

このことはすでに多くの研究者によって、膜に含まれる過剰Cdの量に関係するものであろうと報告されている⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽¹¹⁾。実際にわれわれの実験においても、膜のヘリウム中熱処理のさいの重量減少(Fig. 13)、真空中熱処理のさいのCdの放出(Fig. 16, Fig. 17)あるいは

膜の電気的性質(Fig. 8, Fig. 9, Fig. 10)との対応から過剰Cdの振舞いによるものと推論される。

過剰Cdが膜に含まれる原因は、蒸発のさいのCdSの解離と、その生成物の凝縮の過程に関係していると考えられる。すなわちCdSは蒸発のさいその一部は解離し、生成物のCd及びSや残留ガスとの反応によるH₂S, HS, SO₃などの一部は再び基板上でCdSを形成する。この基板上での再結合の過程を想像すると、S成分の凝縮係数(あるいは平均滞留時間)はCdのそれに比べてはるかに小さい(短い)ので、結果として膜にはある程度過剰のCdが含まれることになる。また、蒸発源温度が高くなるにつれて、蒸着された膜の抵抗値が減少するのは、蒸発源における解離の割合が増加し、したがって膜に含まれる過剰Cdの割合が増加するためであるとして説明できる。

ここで問題になるのは蒸発源における解離の程度であるが、蒸発源において必ず熱分解が起り、基板に飛来したものがCdとS成分のみでCdSがないとすれば**、われわれの実験で得られる膜は基板上での再結合のみによって形成されるもので、蒸発源温度が高くなると過剰Cdの含まれる割合が増加するのは、蒸発源温度が高くなるにつれて蒸気入射密度(蒸着速度)が増加し、反応未済のCdの上に凝縮原子が堆積するためであると考えなければならない。しかし3.1.1項で述べたように蒸発源温度一定(700°C)**のもとで、基板と蒸発源の距離を変えて蒸着速度を約15倍まで変化させた実験(Table 1)では、膜の電気的(及び光学的)性質にほとんど差異は認められなかった。これに対してFig. 4で膜の比抵抗値が10⁶Ωcm~10⁴Ωcmに変化する領域での蒸着速度の増加は約3倍に過ぎない。したがって蒸発のさいにCdSの全てが解離するのではなく、この解離の割合は蒸発源温度に強く依存していると推論される。このことは、CdSの解離についてSen-Guptaは吸収スペクトルの観測から750°C~800°Cでは解離がかなり進んでいるとしており⁽²⁰⁾、K. V. Shalimovaらは800°Cで20%、1100°Cで96%が解離していると報告している(質量分析による)結果と矛盾しない⁽⁴⁾。

また、CdS膜を真空中で熱処理した場合に、550°C~600°Cになると膜は蒸発を始めるが、オメガトロンのはこの温度領域でCdあるいはS成分もほとんど検出され

* 蒸着したままの膜では、現れる回折線から結晶構造が立方晶系であるか六方晶系であるか区別できない。R. H. Wendland等は立方晶系と六方晶系の両方からなっていると報告している⁽⁶⁾⁽¹⁹⁾。

** M. G. Inghram and J. Drowart; Proc. Intern. Symp. High Temperature Technology, p. 219, McGraw-Hill (1960)のTable 1には質量分析による観測結果として800°K~1000°KではCdとSのみでCdSがないということが記載されている。

*** Fig. 4に示したように、この蒸発源温度は膜の性質に対して影響の大きい温度である。

ない。また蒸発源温度が $650^{\circ}\text{C}\sim 670^{\circ}\text{C}$ 以下では、基板温度が低くても抵抗値の比較的高い膜が蒸着されることから、低い蒸発源温度(650°C 程度以下)ではCdSは分解して蒸発する割合は少く、ほとんどCdSとして蒸発していると想像される。

なお蒸発源温度が高く、黒褐色を呈し、比抵抗値が $10^3\Omega\text{cm}\sim 10^{-1}\Omega\text{cm}$ 程度の膜をX線回折によって調べた結果では、CdS膜の結晶成長は非常に悪く、わずかに(002)のピークが認められる程度である(Fig. 18(a))。しかし金属Cdの存在は検出されなかった。さらにこのような膜に何らかの熱処理をほどこすと結晶成長が顕著になり、また、真空中熱処理において比較的低い温度からCdと多少のS成分の蒸発が認められた。したがってこのような黒褐色の膜では、ある程度過剰のCdを含む非晶質のものが膜の大部分を占めていると想像される。

4.1.2 基板温度の影響

蒸着時の基板温度が高くなると、膜の長波長領域での光吸収は少くなり、比抵抗値は上昇する。また、真空中熱処理の際のガス分析結果では(Fig. 16, Fig. 17), 基板温度の低い膜からは加熱温度 $140^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 以上でCdの蒸発が検出されたのに反し、基板温度 250°C で蒸着された膜からは加熱温度 300°C 近くまでCdはほとんど検出されない。これらのことから、蒸着時の基板温度がもたらす効果の一つはCdの再蒸発とCdと、S成分の基板上での反応の進行によって、膜に含まれる過剰Cdの割合を減少させることにあることがわかる。

蒸発源温度 $750^{\circ}\text{C}\sim 850^{\circ}\text{C}$ のとき、基板温度 $70^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の領域において膜の分光透過特性が著しく変化すること(Fig. 6), 蒸着膜の空气中熱処理による効果(酸化現象)が基板温度 $70^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ を境として著しく異なること(Fig. 8)がよく対応しているのは興味深い。

また、Fig. 7, Fig. 8, Table 2にも見られるように、基板温度 $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ では膜の抵抗値に大差はないが、 $250^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 以上になると急激に上昇する。さらにX線回折の結果からも、基板温度がもたらす第二の効果、すなわち、結晶成長促進の効果が $200^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 程度以上において顕著になると考えられる。基板温度による付着率の変化からも(Fig. 5)、この温度領域で凝結の過程に変化を生じたことが想像され、また、基板温度 $150^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 程度の膜のホール移動度はもっと低い基板温度で蒸着された膜の値より小さくなることも、この温度領域で結晶粒界とキャリアー濃度の点で変化をもたらしていることが想像される。

なお、CdS蒸着膜はn型伝導を示すが、そのホール移動度は単結晶の値に比べて非常に小さい。このことは、蒸着膜は一般に微結晶の集合体であり、その微結晶間に存在するある障壁によって電子の移動が支配されるためであると考えられている⁽²¹⁾⁽²²⁾。また、光を照射することによって移動度の増加が認められたが、一般にこの現象はCdSやCdSeの蒸着膜や焼結膜においてすでに報告されており、光の照射によってその障壁が低下するためとして説明されている⁽²³⁾。しかしこのような結晶粒界による障壁だけでは説明できないいくつかの現象も報告されている⁽¹⁰⁾。

4.2 熱処理効果

4.2.1 空気中あるいは酸素中での熱処理

比較的高い温度(700°C 程度以上)の蒸発源から、低い温度の基板に蒸着された膜を、空気中あるいは酸素中で $350^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 以上で熱処理した場合、抵抗値の減少が認められるとともに全く光導電性を失う(Fig. 8)。このような熱処理の過程においてはマイクロバランスの実験により膜の重量増加が認められており(Fig. 13)、さらにX線回折の結果ではかなりのCdOが認められている(Fig. 18)。

ところでCdO膜は透明導電膜として知られているが、CdS膜に非常に近い分光透過特性を示し、光導電性はなく、抵抗値は $10^{-4}\Omega\text{cm}\sim 10^{-1}\Omega\text{cm}$ であることが報告されている⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾。したがって上述のように抵抗値が減少し全く光導電性を失う原因は、膜に含まれる過剰Cdの酸化によるCdO膜の形成に起因するもので、このCdO膜によってCdS膜の表面がおおわれたためと考えられる。

一方、高い基板温度で蒸着された膜では一般に熱処理温度(500°C 以下)とともに抵抗値は増加し、かなりの光導電性を示す(Fig. 8, Fig. 9)。また、このような膜でもX線回折結果では(Fig. 19(b))、その量はわずかなのであるが程度のCdOの存在が認められている。しかしこのCdOが膜の電気抵抗を増加させるとは考えられないので、上記の抵抗値の増大する原因には、この熱処理の過程において、再結晶化などの構造上の変化とともに、表面に吸着した酸素の一部は過剰Cdと反応してCdOを形成するが、一部はCdS膜の内部に拡散し、そこに存在するS空位(ドナーとして作用している)に入りその濃度を減少するためと想像できる⁽²⁶⁾。

また、基板温度の高い膜でも 600°C 程度以上で熱処理した場合には、抵抗値は著しい減少を示した(Fig. 9)。さらに、X線回折の結果では、このような膜にはかなりのCdOが認められていることから(Fig. 19(c))、この

抵抗値の減少は基板温度の低い膜の場合と同様に CdO 膜の形成に起因していると考えられる。しかし基板温度の低い試料とは異なり、基板温度の高い膜では最初から過剰の Cd は少ないので、この CdO 膜の形成は膜表面の CdS 自体の S が雰囲気中の酸素によって置換されたためと考えられ、この反応は過剰 Cd の酸化に比べてかなり高温 (550°C~600°C 以上) において顕著な反応であると想像できる。

4.2.2 真空中あるいはヘリウム中での熱処理

蒸着時に基板温度の低い試料を真空中で熱処理すると、熱処理温度 100°C~250°C でかなりの抵抗値の増加が認められたが (Fig. 10)、これはガス分析の結果に示されているように表面からの過剰 Cd の蒸発によるものであろう。

しかし加熱温度 250°C~350°C にかけては基板温度の低い試料では抵抗値の上昇率が鈍化し、また試料によっては減少するものもある。その際に膜は黒褐色から透明な橙色へと急変する。また、この温度領域での熱処理中あるいは熱処理後大気中に取り出したとき破壊し易いという傾向もある。基板温度 250°C で蒸着された膜でも熱処理による外見的变化は認められないが抵抗値はかえって減少する。このことから 300°C~350°C において膜に何らかの構造上の変化が起るのではないかと想像できる (放出される Cd 及び S 成分のピークもこの温度に対応している)。この際に基板温度の低い試料で特に破壊し易いのは Cd 及び S 成分の放出が非常に多いので膜が機械的に不安定になるためであろう。

350°C~400°C の熱処理によって蒸着時の基板温度に余り関係なく抵抗値が著しく増大するのは、上記の構造上の変化の後、再結晶の過程において過剰の Cd あるいは CdS として結晶化されなかった S が蒸発し、化学量論的組成の膜となるためであろうと想像できる。

しかし熱処理温度が 500°C 以上になると抵抗値はかえって著しく減少するが、これは真空中あるいは酸素中の場合と異なり、すでに単結晶や焼結膜において報告されているように、化学量論的組成に近い CdS の一部が解離したために生ずる S 空位に起因した現象と考えられる⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。

一方、ヘリウム中で加熱した場合にも抵抗値の上昇が認められるが (Fig. 8, Fig. 9)、これは真空中の場合と同様に、熱処理の過程において、再結晶化等の効果とともに、過剰 Cd が蒸発し化学量論的組成の膜が得られるためであろう。しかし熱処理によって膜の電気抵抗の著しい上昇が見られる温度領域は、ヘリウム中では真空中の場合に比べ 100°C 程度高い (Fig. 9, Fig. 10)。

これは過剰 Cd の蒸発がヘリウムの存在によってかなり遅れるためであろう*。また、真空中の熱処理においては 500°C 以上では抵抗値の急激な減少がみとめられたが、ヘリウム中では 600°C 以上でわずかにその傾向が見られる程度である。このことも CdS の解離がヘリウムの存在によって妨げられるためであろう。

5. むすび

CdS を真空蒸着して得られた膜の光学的、電気的性質は、蒸発源温度や基板温度等の蒸着条件によって著しく影響される。さらにそれらを熱処理した効果は雰囲気にはもちろん、初めの蒸着条件にも強く依存していることが分った。

まず、蒸発源温度による影響は、この温度変化にともなう蒸着速度の差に起因するものではなく、蒸発の際の CdS の熱分解がこの蒸発源温度に強く依存しているためであろう。また、基板温度による影響は 150°C~200°C 以下では主として解離して飛来した Cd の凝縮係数に関係するもので、300°C~350°C 以上では結晶成長の促進による効果が大いと考えられる。

真空中あるいはヘリウム中で熱処理した場合に見られる抵抗値の上昇は、過剰の Cd あるいは一部 S の蒸発をともなう再結晶の過程を経て化学量論的組成の膜に近づくためであろう。しかし熱処理温度が高すぎるとかえって抵抗値は減少するが、これは CdS が一部解離したためにおこる S 空位に起因したものであろう。

一方酸素中あるいは空気中で熱処理した場合、一般に抵抗値は増加するがこれは再結晶等の構造上の変化とともに膜に存在する S 空位が酸素によって充たされるためであろう。しかしこの場合同時に 300°C~350°C 程度から過剰 Cd と反応して容易に CdO が形成される。したがって膜に含まれる過剰 Cd が余りに多い場合には、この CdO によって膜の表面がおおわれるために、かえって抵抗値が減少する。また、この過剰 Cd の少ない膜でも 550°C~600°C 程度まで熱処理すると CdS 自体の S が酸素によって置換され、CdO が形成され同様に抵抗値が減少する。

以上のように熱処理効果の機構と蒸着過程について実験と考察を進めたが、CdS の蒸着膜を用いた薄膜素子開発のためには、さらに不純物の導入、表面状態、トップ準位などの実験研究が必要である。

最後に本研究にあたり有益な論議と御鞭撻をいただいた当研究所穂積所長、高柳室長、ならびにマイクロバ

* 膜の表面にさらに一枚のガラス板を重ねて熱処理した場合、Cd の蒸発が非常に抑制されるため真空中 450°C の加熱によっても抵抗値の変化はほとんど見られない。

ランスによる測定及びX線回折について御協力いただいた沢田良治氏、戸谷明敏氏、ならびに種々の測定に御協力いただいた内野達也氏の諸氏に深く感謝いたします。

〔文 献〕

- (1) H. I. Moss : *R. C. A. Rev.* 22, 29 (1961)
- (2) P. K. Weimer : *Proc. I. R. E.* 50, 1462 (1962)
- (3) P. K. Weimer, F. V. Shallcross and H. Borkon : *R. C. A. Rev.* 24, 661 (1963)
- (4) K. V. Shalimova, T. S. Trvina and L. L. Golik : *Dok. Akad. Nauk.* 138, 90 (1964)
- (5) F. A. Pizzarello : *J. Appl. Phys.* 35, 2730 (1964)
- (6) R. H. Wendland : *J. Opt. Soc. Am.* 52, 581 (1962)
- (7) G. Kuwabara : *J. Phys. Soc. Japan* 9, 97 (1954)
- (8) J. M. Gilles and J. Van. Cakenberghe : *Nature* 182, 862 (1962)
- (9) J. Dressner and F. V. Shallcross : *Solid State Electron.* 5, 205 (1962)
- (10) J. Dressner and F. V. Shallcross : *J. Appl. Phys.* 34, 2390 (1963)
- (11) R. R. Adiss, JR : *Tran. 10th Nat. Vac. Symp.* 345 (1963)
- (12) 藤原、沢木 : 第五回真空に関する連合講習会 20p-5 (1964)
- (13) 藤原、沢木 : 学振薄膜委関西西部会 資料 No. 68 (1964)
- (14) 藤原、八重樫、沢木 : UHV研究会資料 No. 1 (1965)
- (15) R. W. Smith : *Phys. Rev.* 97, 1525 (1955)
- (16) J. Gottesman and W. F. C. Ferguson : *J. Opt. Soc. Am.* 44, 368 (1954)
- (17) Bube, R. H. and L. A. Barton : *R. C. A. Rev.* 20, 564 (1959)
- (18) 沢田、岩佐、高柳 : 応物予稿 37年秋 10a-11-7
- (19) K. V. Shalimova, A. F. Andrushko, V. A. Dmitriev and L. P. Pavlov : *Soviet Physics-Crystallography* 8, 618 (1964)
- (20) P. K. Sen-Gupta : *Proc. Roy. Soc.* 143A, 438 (1964)
- (21) Patrizz R. L. : *Phys. Rev.* 104, 1508 (1956)
- (22) A. Warman, V. E. Henrich, F. V. Shallcross, H. Barkan and P. K. Weimer *J. Appl. Phys.* 36, 168 (1965)
- (23) A. B. Fowler : *J. Phys. Chem. Solids* 22, 181 (1961)
- (24) 有馬 : 応用物理 26, 448 (1957)
- (25) T. K. Lakshman : *J. Electrochem. Soc.* 110, 548 (1963)
- (26) S. Kitamura : *J. Phys. Soc. Japan* 15, 2343 (1960)
- (27) S. Kitamura : *J. Phys. Soc. Japan* 16, 2430 (1961)
- (28) E. D. Fabricius : *Electrochem. Tech.* 1, 100 (1963)