

原 著 論 文 (9)

スプレー熱分解法による有機スズ化合物 からの酸化スズ膜の成長[†]

八木 績・福島 正一*・井本 文夫*・金子 正治*

(株)河合楽器製作所 〒430 浜松市寺島町 200

* 静岡大学工学部材料精密化学科 〒432 浜松市城北 3-5-1

(1991年3月11日 受理)

Growth of SnO₂ Thin Films from Organotin Compounds by Spray Pyrolysis

Isao YAGI, Shoichi FUKUSHIMA*, Fumio IMOTO* and Shoji KANEKO*

KAWAI Co., Ltd.,

200, Terajima, Hamamatsu 430

* Department of Materials Science and Technology, Shizuoka University

3-5-1, Jyohoku, Hamamatsu 432

(Received March 11, 1991) (Accepted May 13, 1991)

Growth of tin oxide films on glass substrates from the solution of several organotin compounds, (C₄H₉)₄Sn, (C₄H₉)₃SnOOCCH₃, (C₄H₉)₂Sn(OOCCH₃)₂, (C₄H₉)₃SnCl and (C₄H₉)₂SnCl₂, by spray pyrolysis has been found to be possible. Of these compounds, only the crystallinity of the tin oxide film grown from (C₄H₉)₂SnCl₂ was affected by annealing at 600°C after being prepared at 400°C. The texture coefficient of the tin oxide films determined from XRD profiles showed that preferred orientation of the films were different depending on the source compounds. The crystallite size of the tin oxide films was also discussed in terms of the growth parameters. Furthermore, it has been proved that the films grown from the Cl-free compounds were of smooth surfaces.

1. 緒 言

酸化スズはバンドギャップが広く易動度の大きいn型の酸素欠陥型半導体であり¹⁾, 可視光に対して透明で、赤外線を反射する。ドーピングにより酸化スズの電気的および光学的性質を制御することも可能である。また酸化スズは化学的に安定であり、高硬度でもあるので、特に薄膜として抵抗体、透明発熱体、透明電極、光学的選択吸収・帯電防止・耐磨耗性のためのコーティングとして利用されてきた²⁾。最近では、ITO膜と並んで、さらにECD、EL素子や太陽電池などの透明電極および薄膜ガスセンサーとしての利用も図られている²⁾。

スプレー熱分解法は半世紀ほど前から、ガラス容器の装飾法および耐磨耗用酸化鉄・酸化スズなどのコーティ

ング法として用いられてきた。1951年には、本手法を用いてガラスに透明導電膜を形成する方法としても、いくつかの特許が取得された³⁾。1966年に、この方法によって太陽電池用CdS膜が作られて以来⁴⁾, スプレー熱分解法は装置が簡便でスケールアップが容易であり、膜を大規模に形成するのに有利な方法であるとして注目され、貴金属膜、酸化物膜、カルコゲナイド化合物膜などの形成が広範囲に検討されてきた⁵⁾。

スプレー熱分解法により、酸化スズ膜を成長させる場合、その原料にはもっぱらSnCl₄が用いられ、これ以外の原料化合物についての報告は少なく、その多くはMA₄ (Aは単独陰イオンあるいは基および配位子) といった単純化合物であり、MABC... (A, B, Cは単独陰イオンあるいは基および配位子) のような数種類の単独陰イオンあるいは基および配位子からなる化合物を用いた例はさらに少ない。SnCl₄以外の原料化合物を用いた例

[†] 第10回表面科学講演大会(1990年12月3~5日)にて発表。

には $\text{SnCl}_2^{6)}$, $\text{SnBr}_4^{6)}$, $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}^{6)}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6^{6)}$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{SnCl}_2^{7)}$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnO}^{8,9)}$ などがある。また、成長パラメータと酸化スズ膜の電氣的・光学的性質の関係は種々検討されてきたが、微構造との関係を詳細に検討した報告は少なく、いずれも原料化合物には、 SnCl_4 のみが用いられている¹⁰⁻¹²⁾。

そこで著者らは、中心金属 Sn への置換基の種類と数を順次変えた一連の有機スズ化合物 $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOOCCH}_3$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OOCCH}_3)_2$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$ および $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2]$ を用いて酸化スズ膜を成長させ、膜の成長条件と微構造を検討した。

2. 実験方法

2.1 スプレー原料

使用した有機スズ化合物を **Table 1** に示した。また、比較のため四塩化スズ, Tin (IV) chloride, anhydrous (SnCl_4 : 以後 TTC と略す, ヨツハタ化学製 99.5%) を使用した。

2.2 スプレー装置および成長パラメータ

使用したスプレー装置の概略を **Fig. 1** に示す。有機スズ化合物または四塩化スズのエチルアルコール溶液を圧縮空気 (1 kg/cm^2) により二流体式スプレーガンを用いて霧化し, 250 mm 離れたホットプレート上の基板 (25×25×1 mm のコーニング 7059 ガラス) に吹き付け酸化スズ膜を成長させた。

成長は間欠法により行った。つまり, 1 回の吹き付けにより基板温度が 15~25°C 下降するため, 基板温度が所定の温度に回復してから, 再び吹き付けを行うということを繰返した。1 回の吹き付け時間は 1 秒とし, そのときの吹き付け量は約 0.5~1.5 ml とした。基板温度は基板側面に設置したシーす型熱電対 (1.5 mmφ) により測定し, PID コントローラで制御した。基板温度は 400, 450 および 500°C とした。スプレー液濃度は, SnO_2 に換算して 2.0~10 wt% とし, 溶媒にはすべて乾燥したイソプロピルアルコール変性 (13.6%) エチルアルコールを使用した。

Table 1 Organotin compounds used.

Compound	Manufacturer	Purity	Chemical formula	Abbr.
Tetra-n-butyltin (IV)	MERCK	>97%	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$	TBT
Tri-n-butyltin (IV) acetate	MERCK	96%	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOOCCH}_3$	TBTA
Di-n-butyltin (IV) diacetate	NITTO KASEI	>95%	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OOCCH}_3)_2$	DBTDA
Tri-n-butyltin (IV) chloride	TOKYO KASEI	95%	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$	TBTC
Di-n-butyltin (IV) dichloride	MERCK	98%	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$	DBTDC

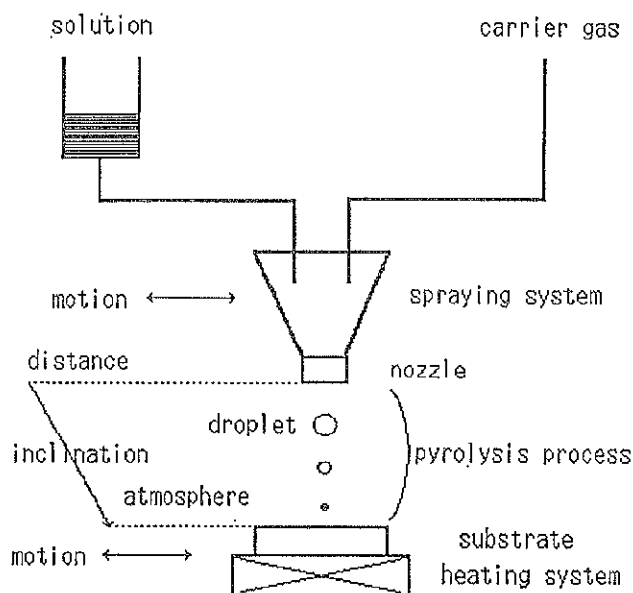


Fig. 1 Schematic diagram of the spray pyrolysis apparatus.

2.3 微構造の解析

2.3.1 X線回折測定および配向性・結晶子径の評価

酸化スズ膜のX線回折測定には、島津 XD-610 型X線回折装置を用い、CuK α 線を使用した。

成長した酸化スズ膜の配向性を(1)式から求めた組織係数(Texture coefficient; TC)により評価した¹³⁾。

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{1/N(\sum I(hkl)/I_0(hkl))} \quad (1)$$

ここで、 $TC(hkl)$ は試料の (hkl) 面の組織係数を表わし、 $I(hkl)$ は試料の (hkl) 面からの回折X線の測定強度 ($K\alpha_1$ 線)、 $I_0(hkl)$ は粉末試料の (hkl) 面からの JCPDS 標準強度 (SnO_2 , Cassiterite, Card No. 21-1250)、 N は回折線の数 ($N=31$) を表わしている。つまり、 $TC(hkl)=1$ とは成長した膜が (hkl) 面に関して無配向であることを意味する。

また、(2)式により、酸化スズの結晶子径を求めた (Scherrer の方法)¹⁴⁾。

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (2)$$

ここで、 D_{hkl} は (hkl) 面に垂直方向の結晶子径、 θ は回折角度、 λ はX線の波長 ($1.54 \text{ \AA}$)、 B は回折ピークの半値幅 ($K\alpha_1$ 線) を用い、Scherrer 定数 K は 0.9 とした。

2.3.2 SEM 観察

成長した酸化スズ膜の膜表面の形態観察には日本電子 JSM-T300 型走査型電子顕微鏡を用いた。

3. 結果および考察

3.1 膜の成長に及ぼす基板温度の影響

3.1.1 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$, TBT

原料化合物に TBT を用いスプレー総量を 67 ml とし、基板温度を変化させた場合の、成長した酸化スズ膜の XRD プロファイルを Fig. 2 に示す。基板温度 400 °C では (110) 面の回折ピークのほか、(200) 面および (211) 面の微弱な回折ピークが認められ、基板温度が 450 °C、500 °C と上昇するにつれ、(110) 面のみの回折強度が徐々に増加している。Kim⁶⁾ らも同じ化合物を用いて酸化スズ膜を作製しているが、成長過程や膜の微構造の詳細は明らかでない。

一方、原料化合物に従来から使われている四塩化スズを用い、スプレー総量を 40 ml とし、基板温度を変化させた場合の、成長した酸化スズ膜の XRD プロファイルを Fig. 3 に示す。基板温度 400 °C では回折ピークは認められず、酸化スズ膜はアモルファスであることがわかる。基板温度 450 °C では (110) 面および (211) 面のブロードな回折ピークと (101) 面および (200) 面の明瞭な回

折ピークが認められる。基板温度 500 °C では (110) 面の回折ピークは強度も増加しシャープとなったが、(200) 面の回折強度は著しく増加し、(200) 面の優先的配向が起きていると考えられる。一方、(101) 面の回折ピークはほとんど消失している。また、弱い (301) 面とかなり強い (310) 面の回折ピークも現れている。

スプレー熱分解法で原料化合物に TTC あるいはその水和物を用いた場合、最強回折ピークが (110) 面¹⁵⁾、

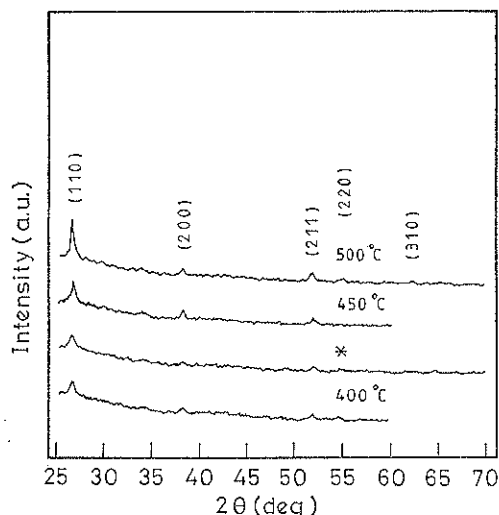


Fig. 2 XRD profiles of SnO_2 films grown from $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$ solution at various substrate temperatures. *: Annealed at 600 °C after prepared at 400 °C.

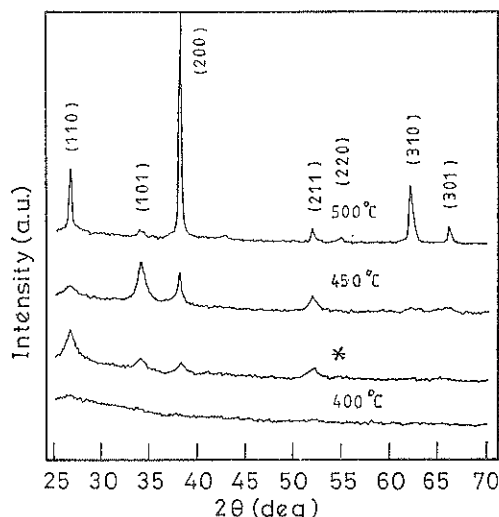


Fig. 3 XRD profiles of SnO_2 films grown from SnCl_4 solution at various substrate temperatures. *: Annealed at 600 °C after prepared at 400 °C.

(101) 面¹⁶⁾, (200) 面^{10-12, 15-20)}, (211) 面¹⁵⁾ あるいは (002) 面¹²⁾ とさまざまな変化することが報告されているが, このうち (200) 面および (002) 面が示す配向性が高いとされ, またここでのアモルファスから多結晶体への転移基板温度についても 240°C¹⁸⁾, 320°C¹⁵⁾ あるいは 350°C^{19, 21)} とのさまざまな報告がある。しかし, この違いは主としてスプレー液濃度および供給速度の差が原因であると考えられる。著者らもまた, スプレー液濃度を低くするか, あるいは供給速度を遅くして, より低い温度で (200) 面の強い回折ピークを得ている。

このように, 四塩化スズばかりでなく TBT のような有機スズ化合物を用いても酸化スズ膜を形成することができ, その配向性は四塩化スズと異なることがわかった。

3.1.2 $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOOCCH}_3$, TBTA および $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OOCCH}_3)_2$, DBTDA

TBT のブチル基をアセトキシ基に置換した有機スズ化合物, TBTA を用いてスプレー総量を 40 ml とし, 基板温度を変化させた場合の, 成長した酸化スズ膜の XRD プロファイルを Fig. 4 に示す。基板温度 400°C では (110) 面の弱い回折ピークおよび (200) 面と (211) 面の微弱な回折ピークが認められ, TBT の場合とほぼ同様である。基板温度 450°C では TBT と異なり, (110) 面ではなく (200) 面と (211) 面の回折強度が増大しはつきりと認められ, 新たに (101) 面と (301) 面の回折ピークの存在も確認できる。基板温度 500°C ではすべての回折強度は増加傾向にあるが, TBT と異なって (110) 面

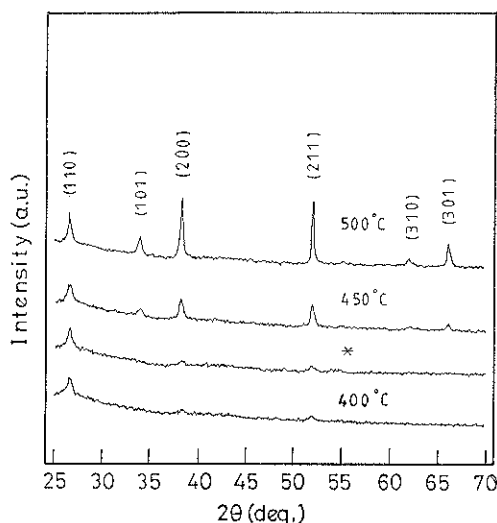


Fig. 4 XRD profiles of SnO_2 films grown from $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOOCCH}_3$ solution at various substrate temperatures. *: Annealed at 600°C after prepared at 400°C.

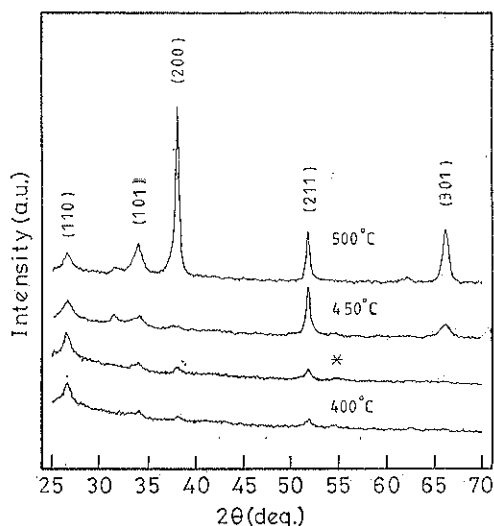


Fig. 5 XRD profiles of SnO_2 films grown from $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OOCCH}_3)_2$ solution at various substrate temperatures. *: Annealed at 600°C after prepared at 400°C.

よりむしろ, (101) 面, (301) 面, 特に (200) 面と (211) 面の回折ピーク強度が大きく増加している。

一方, 原料化合物に DBTDA を用いてスプレー総量を 40 ml とし, 基板温度を変化させた場合の, 成長した酸化スズ膜の XRD プロファイルを Fig. 5 に示す。基板温度 400°C では (110) 面, (101) 面, (200) 面および (211) 面の低くブロードな回折ピークが認められ, TBT および TBTA の場合とほぼ同様である。基板温度 450°C では TBT とは異なり, (110) 面ではなく (211) 面の回折強度の増大と, (301) 面のブロードで大きな回折ピークが現れている。また, TBTA と異なり, (200) 面の回折強度の増加は認められない。基板温度 500°C では TBT とは異なり, (110) 面ではなく (101) 面, (200) 面および (301) 面の回折強度の増加が認められ, 特に (200) 面のそれは著しい。また, TBTA と異なり, 450°C から 500°C の間では (110) 面および (211) 面の回折ピーク強度の増加は認められない。

TBT, TBTA, DBTDA の 3 種とも膜の結晶化は 400°C 付近で始まり, 温度の上昇に伴ってそれぞれ異なる配向性を示した。

3.1.3 $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$, TBTC および $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$, DBTDC

TBT のブチル基を塩素に置換した有機スズ化合物, TBTC を用いてスプレー総量を 50 ml とし, 基板温度を変化させた場合の, 成長した酸化スズ膜の XRD プロファイルを Fig. 6 に示す。基板温度 400°C では (110)

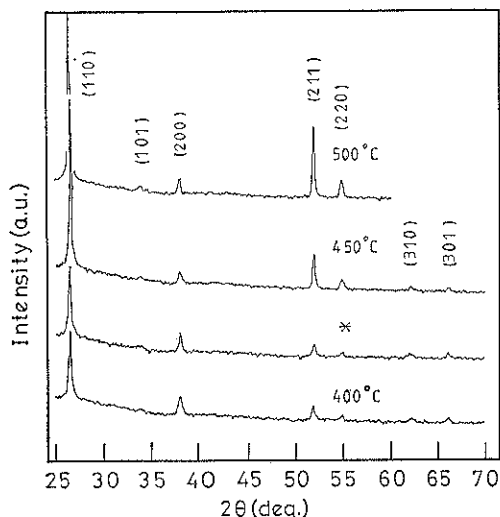


Fig. 6 XRD profiles of SnO_2 films grown from $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$ solution at various substrate temperatures. *: Annealed at 600°C after prepared at 400°C .

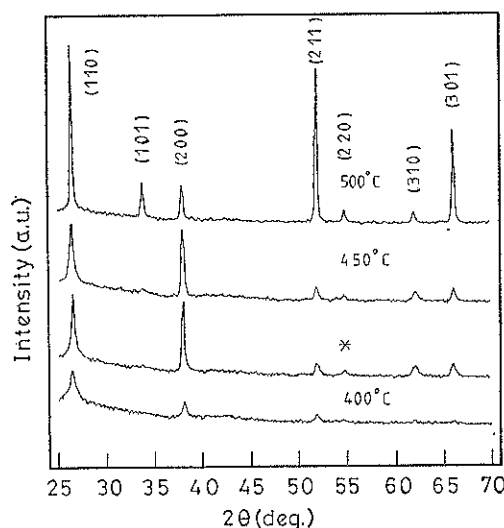


Fig. 7 XRD profiles of SnO_2 films grown from $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$ solution at various substrate temperatures. *: Annealed at 600°C after prepared at 400°C .

面の強い回折ピークと (200) 面, (211) 面, (220) 面, (310) 面および (301) 面の弱く, あるいははっきりしない回折ピークが認められ, TBT と比較すると回折強度はかなり違うが回折ピークのパターンは TBT の場合とほぼ同様である。基板温度が 450°C , 500°C と上昇するにつれ (110) 面の回折強度は著しく増加し, また, (211) 面の回折強度もしだいに増加している。TBT と比較すると (110) 面の回折強度が増加する点は同じであるが,

(211) 面の回折強度もまた増加する点が異なっている。

一方, 原料化合物に DBTDC を用いてスプレー総量を 60 ml とし, 基板温度を変化させた場合の, 成長した酸化スズ膜の XRD プロファイルを図 7 に示す。基板温度 400°C では (110) 面, (200) 面および (211) 面の 3 つの回折ピークが認められ, TBT の場合とほぼ同様である。基板温度 450°C では (110) 面と (200) 面の回折強度はかなり増加し, 新たに (220) 面, (310) 面および (301) 面の回折ピークが認められ, TBT および TBTC と比較すると (200) 面の回折強度が増加している点で異なっている。基板温度 500°C では (110) 面, (211) 面および (301) 面の回折強度が著しく増加し, 新たに (101) 面の回折ピークが認められるほか, (200) 面の回折強度は減少している。TBT と比較すると (110) 面の回折強度が増加している点は同じであるが, (211) 面と (301) 面の回折強度も著しく増加し新たに (101) 面の回折ピークが現れている点で異なっている。

有機スズ化合物を用いた場合, すべて 400°C 付近から結晶化が始まるが, 基板温度 500°C では結晶化の進行と共に配向性もまた顕著になり, それぞれの原料化合物で特長のある配向性を示した。

3.1.4 組織係数による配向性の評価

XRD プロファイル (Figs. 2~7) の内, 基板温度 500°C のデータを使って求めた組織係数を Fig. 8 に示す。原料化合物に TBT を用いた場合, 成長した酸化スズ膜は (110) 面および (200) 面に, TBTA では (200) 面および (301) 面に, DBTDA では (200) 面および (301) 面に, TBTC では主として (110) 面, (211) 面および (220) 面に, DBTDC では (301) 面に, TTC では (200) 面に強く配向していることがわかる。(110) 面の強い配向性を示す原料化合物 TBT のブチル基の一つをアセトキシ基に置換 (TBTA) すると, (110) 面の配向性は著しく下がり, さらにもう一つ置換 (DBTDA) すると, (110) 面の配向性は完全に消失している。またその一方で, (200) 面の配向性は強くなり, 新たに (301) 面の配向性が現れてくる。TBT のブチル基の一つを塩素に置換 (TBTC) しても, (110) 面の配向性はいぜん強く, さらにもう一つ置換 (DBTDC) しても, この配向性は消失しない。また, このような置換により TBTC では (211) 面の配向性がやや強くなり, DBTDC では (301) 面の強い配向性が現れ, 両者の配向性に違いが認められる。また, 塩素系有機スズ化合物 (TBTC, DBTDC) の (200) 面の配向性は, 非塩素系有機スズ化合物 (TBTA, DBTDA) に比べてかなり弱い。

TTC では (200) 面の強い配向性が認められたが, 有機スズ化合物を原料として用いた場合にも, より高温に

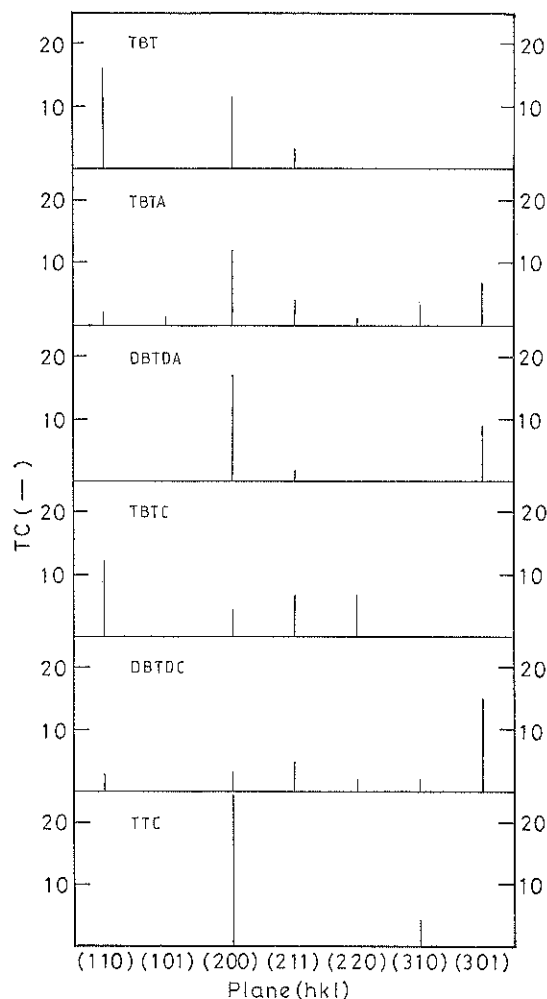


Fig. 8 Texture coefficient of SnO_2 films grown from various source compounds at the substrate temperature of 500°C .

なるとそれぞれ独自の配向性が現れ、興味深い。しかし原料化合物の分子構造と膜の配向性には一定の関係が認められず、詳細は今後の検討に待ちたい。

3.2 アニール効果

それぞれの原料化合物から基板温度 400°C で成長させた酸化スズ膜を、 600°C で1時間大気中でアニールした後の XRD プロファイルを図 2～7 に示した。分子中に塩素を含まない TBT, TBTA および DBTDA と塩素を一つ含む TBTC から成長させた酸化スズ膜のアニール後の XRD プロファイルはアニール前のそれとまったく変わっていない。

TTC から成長させた酸化スズ膜のアニール後の XRD プロファイルには、(110) 面、(101) 面、(200) 面および (211) 面のブロードな回折ピークが現れた (Fig.

3)。基板温度 450°C で成長させた酸化スズ膜の XRD プロファイルと比較すると、ピーク位置は同じもののピーク高さが異なっている。蛍光 X 線分析の結果は、アニールによる膜中の塩素含有量の減少を示していた。Chambouleyron らは、 $260\sim 490^\circ\text{C}$ の間では、反応温度に対応して、 $\text{SnCl}_{4-x}(\text{OH})_x$ (ただし、 $0 < x < 4$) のように表現できる中間化合物が生成し、塩素が水素とともに膜中に残留することを示している²²⁾。したがって、この場合のアニールによる膜の結晶化は、膜中の塩素の脱離および反応中間化合物の分解に伴って進行したものと考えられる。

アニールによって、膜の結晶性に影響が現れた有機スズ化合物は DBTDC のみであった。すなわち、DBTDC から成長させた酸化スズ膜のアニール後の XRD プロファイルには、(110) 面および (200) 面の強い回折ピークと (211) 面、(220) 面、(310) 面および (301) 面の弱い回折ピークが認められ、基板温度 450°C で成長させた酸化スズ膜の XRD プロファイルとほとんど同じである (Fig. 7)。ここでも TTC の場合と同様の原因が考えられるが、蛍光 X 線分析によると、膜中の塩素は当初から少なく、アニール前後の変化にも乏しい。したがって、DBTDC から成長させた酸化スズ膜にアニール効果が現れた原因については、塩素含有量の変化に求めることができず、いまのところ明らかでない。

3.3 結晶子径および配向性

3.3.1 スプレー液の総量の影響

原料化合物に DBTDA を用いて基板温度 500°C 、スプレー液濃度 5.0%，スプレー液供給速度 1.0 ml/s とした場合のスプレー総量と膜厚の関係を Fig. 9 に、また XRD プロファイルから求めた結晶子径を Table 2 にそれぞれ示す。スプレー総量と膜厚はほぼ対応し、膜厚が増すにつれどの (hkl) 面での結晶子径も減少する傾向が現れた。このことより原料化合物に DBTDA を用いた場合、膜表面は滑らかであることが予想されるが、SEM 観察の結果は、これを裏付けるものであった [Fig. 10 (a)]。膜厚を $0.2\sim 0.8\mu\text{m}$ の間で変化させても、成長した酸化スズ膜はいずれも (200) 面に強く配向し、膜厚が増すにつれて (301) 面の配向も現れた。

一方、原料化合物に TTC を用いてスプレー総量 (膜厚) を変化した場合の、結晶子径を Table 3 に示す。TTC の場合は DBTDA の場合とは逆に、膜厚が増すにつれどの (hkl) 面での結晶子径も増大している。これは膜厚の増大に加えて塩素にも粒成長を促進する効果があるからと考えられる。この場合、膜厚の増加とともに粒成長する傾向があり、また F や Sb などのドーピングに

よっても粒成長する傾向があると報告されている¹⁶⁻¹⁸⁾。したがって、原料化合物に TTC を用いて成長させた酸化スズ膜の表面は粗いことが予想されるが、SEM 観察

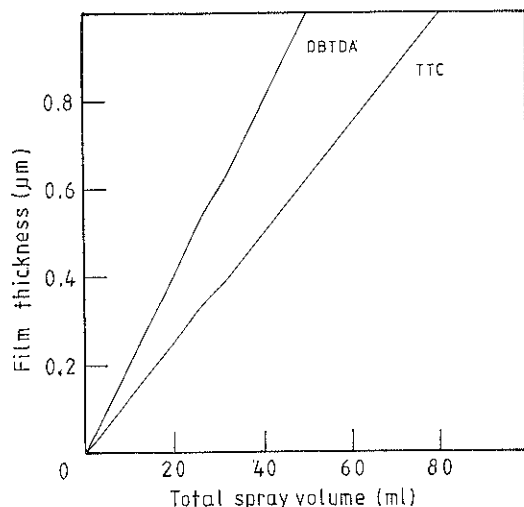


Fig. 9 SnO₂ film thickness as a function of total spray volume.

の結果はこれを裏付けるものであった [Fig. 10(b)]。膜厚を 0.125~0.5 μm と変化させても、成長した酸化スズ膜は (200) 面に強く配向し、この点は DBTDA と類似していた。基板にソーダライムガラスを用いた場合には、膜厚 0.1 μm までは基板との干渉層、0.1~0.5 μm には無配向層が形成され、配向成長は 0.5 μm 以上の膜厚で観察されとの報告があるが¹²⁾、基板にコーニング 7059 ガラスなどを使用した場合は、膜厚 0.08 μm でも (200) 面の配向成長が観察されている¹¹⁾。

3.2.2 スプレー液の供給速度の影響

原料化合物に DBTDA を用いて基板温度 500°C、スプレー濃度 5.0%、スプレー総量 20 ml としスプレー供給速度を変化させた場合の成長した酸化スズ膜の XRD プロファイルより求めた組織係数を Fig. 11 に、また結晶子径を Table 4 にそれぞれ示す。スプレー液供給速度を 0.5~1.5 ml/s と変化させても、成長した酸化スズ膜は (200) 面に配向し、スプレー液供給速度が小さくなるほど (200) 面に強く配向している。スプレー液供給速度が 0.51 ml/s の場合の (200) 面での結晶子径は他の面の結晶子径に比べてかなり大きい。これは (200) 面が優

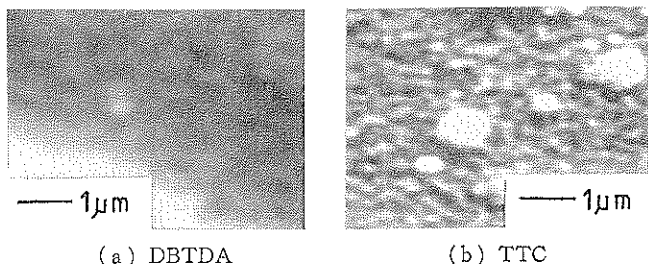


Fig. 10 SEM images of surface morphology of SnO₂ films grown from (a) DBTDA and (b) TTC.

Table 2 Crystallite size of SnO₂ grown from (C₄H₉)₂Sn(OOCCH₃)₂ solution of various total spray volumes.

Total spray volume (ml)	Crystallite size (nm)/Plane (hkl)						
	(110)	(101)	(200)	(211)	(220)	(310)	(301)
10			19	21			18
20		7	18	22			14
40		7	17	19			14

Table 3 Crystallite size of SnO₂ grown from SnCl₄ solution of various total spray volumes.

Total spray volume (ml)	Crystallite size (nm)/Plane (hkl)					
	(110)	(101)	(200)	(211)	(220)	(301)
10			22			12
20	8		24			16
40			27			25

先に成長するため他の面の成長が妨げられるからであると考えられる。

3.3.3 スプレー液の濃度の影響

原料化合物に DBTDA を用いて基板温度 500°C、スプレー液供給速度 1.0 ml/s、スプレー濃度を变化させた場合の成長した酸化スズ膜の XRD プロファイルより求めた結晶子径を Table 5 に示す。結晶子径はスプレー液濃度の減少に伴って増大傾向にある。これはスプレー液の濃度の減少により、膜の成長速度が遅くなったからであると考えられる。また、配向性については、スプレー液の濃度を 2.0~10% と変化させても、成長した酸化

スズ膜は強く (200) 面に配向した。

3.4 SEM 観察

原料化合物 TBT および DBTDC から基板温度 500°C、スプレー供給速度約 1.0 ml/s、スプレー液濃度 2.0% で成長させた酸化スズ膜の SEM 像をそれぞれ Fig. 12 (a) と (b) に示した。分子中に塩素を含まない原料化合物 TBT を用いて成長させた酸化スズ膜の表面は滑らかである。一方、分子中に塩素を含む原料化合物 DBTDC を用いて成長させた酸化スズの表面は荒く、粒子径は約 0.2 μm で表面に大きな粉体粒子が付着している。3.3.1 で示した DBTDA および TTC の SEM 写

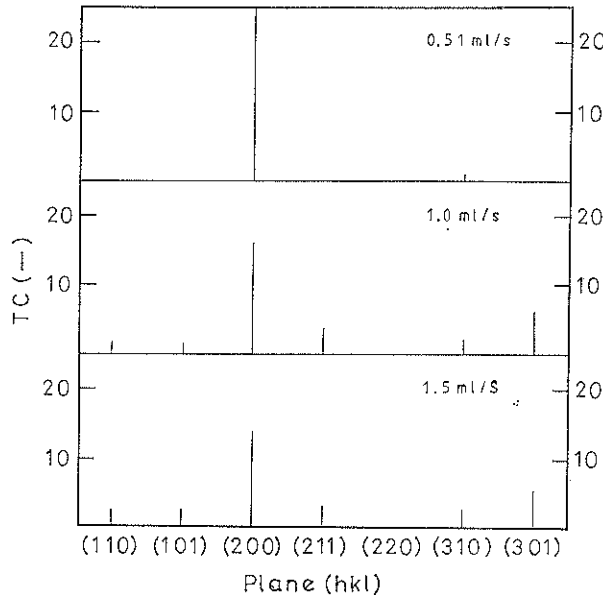


Fig. 11 Texture coefficient of SnO_2 films grown from $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OOCCH}_3)_2$ solution at various spray rates.

Table 4 Crystallite size of SnO_2 grown from $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OOCCH}_3)_2$ solution at various spray rates.

Spray rate (ml/s)	Crystallite size (nm)/Plane (hkl)						
	(110)	(101)	(200)	(211)	(220)	(310)	(301)
0.51			22			13	
1.0		7	18	22			14
1.5		11	20	23		17	20

Table 5 Crystallite size of SnO_2 grown from $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OOCCH}_3)_2$ solution of various concentrations.

Concentration (wt %)	Crystallite size (nm)/Plane (hkl)						
	(110)	(101)	(200)	(211)	(220)	(310)	(301)
2.0			24	20		21	17
5.0		7	18	22			14
10			18	18		10	10

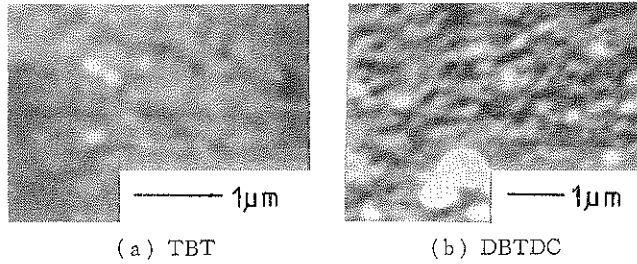


Fig. 12 SEM images of surface morphology of SnO_2 films grown from (a) TBT and (b) DBTDC.

真 (Fig. 10) の結果と考え合わせると、分子中に塩素を含む原料化合物では粒成長が起こりやすく粒子が大きくなり、表面が粗くなると考えられる。一方分子中に塩素を含まない原料化合物ではそのような効果が起こらず、表面が比較的滑らかになったと考えられる。

4. ま と め

原料化合物に注目してスプレー熱分解法による酸化スズ膜の成長を試みた。従来、一般的に用いられてきた SnCl_4 に対して、中心金属 Sn への置換基の種類と数を順次変えた一連の有機スズ化合物 $[\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4, (\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOOCCH}_3, (\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OOCCH}_3)_2, (\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}$ および $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2]$ を用い、膜の成長条件と微構造を検討し、つぎのことを明らかにした。

- (1) 有機スズ化合物を用いた場合、膜の結晶化は約 400°C から始まり、基板温度の上昇とともに、それぞれの原料化合物に特有の配向性が現れた。
- (2) 基板温度 500°C で成長させた酸化スズ膜の配向性は、それぞれの原料化合物に強く依存し、 $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ では (110) 面および (200) 面の、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOOCCH}_3$ では (200) 面および (301) 面の、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OOCCH}_3)_2$ では (200) 面の、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}$ では (110) 面、(211) 面および (220) 面の、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$ では (301) 面のいずれも強い配向性を示した。
- (3) 分子中に塩素を二つ含む DBTDC では、膜の成長に関するアニーリング効果が認められた。
- (4) 分子中にアセトキシ基を二つ含む DBTDA から成長させた酸化スズ膜の結晶子径は、それぞれ膜厚の増大とともに小さくなり、スプレー液供給速度の減少およびスプレー液濃度の低下とともに大きくなった。
- (5) 塩素を含まない原料化合物から成長させた膜の表面は比較的滑らかになる傾向があった。

文 献

- 1) Z. M. Jarzebski and J. P. Marton: J. Electrochem. Soc. **123**, 199C (1976).
- 2) A. L. Dawar and J. C. Joshi: J. Mater. Sci. **19**, 1 (1984).
- 3) J. M. Mochel: U.S. Pats. 2564706, 2564707, 2564708, 2564710 and 2564987 (1951).
- 4) R. R. Chamberlin and J. S. Skarman: J. Electrochem. Soc. **113**, 86 (1966).
- 5) J. B. Mooney and S. B. Radding: Ann. Rev. Mater. Sci. [12] **81** (1982).
- 6) H. Kim and H. A. Laitinen: J. Amer. Ceram. Soc. **58**, 23 (1975).
- 7) H. Pink, L. Treitinger and L. Vite: Jpn. J. Appl. Phys. **19**, 513 (1980).
- 8) H. Haitjema and J. Elich: Sol. Energy Mater. **16**, 79 (1987).
- 9) J. J. Ph. Elich, E. C. Boslooper and H. Haitjema: Thin Solid Films **177**, 17 (1989).
- 10) C. Agashe, M. G. Takwale, B. R. Marathe and V. G. Bhide: Sol. Energy Mater. **17**, 99 (1988).
- 11) M. Fujimoto, Y. Nishi, A. Ito, T. Mishuku, H. Iida and S. Shirasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, 534 (1988).
- 12) M. Fujimoto, T. Urano, S. Murai and Y. Nish: Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 2587 (1989).
- 13) C. Barret and T. B. Massalski: Structure of Metals (Pergamon, Oxford, 1980) p. 204.
- 14) 仁田 勇: X線結晶学 下 (丸善(株), 1961) p. 512.
- 15) H. Iida, T. Mishuku, A. Ito, K. Kato, M. Yamanaka, and Y. Hayashi: Sol. Energy Mater. **17**, 407 (1988).
- 16) E. Shanthi, V. Dutta, A. Banerjee and K. L. Chopra: J. Appl. Phys. **51**, 6243 (1980).
- 17) H. Haitjema, J. J. Ph. Elich and C. J. Hoogendoorn: Sol. Energy Mater. **18**, 233 (1989).
- 18) M. Fantini and I. Torriani: Thin Solid Films **138**, 255 (1986).
- 19) J. Sanz Maudes and T. Rodriguez: Thin Solid Films **69**, 183 (1980).
- 20) J. C. Manifacier, J. P. Fillard and J. M. Bind: Thin Solid Films, **77**, 67 (1981).
- 21) J. Melsheimer and B. Tesche: Thin Solid Films **138**, 71 (1986).
- 22) J. Chambouleyron, C. Constantino, M. Fantini and M. Farias: Sol. Energy Mater. **9**, 127 (1983).