

金属アルコキシドを用いた湿式化学法による CdTe 膜の形成と特性評価

佐藤功治・齋藤洋司*・土肥俊郎**・尾崎義治

成蹊大学工学部応用化学科, 180-8633 東京都武蔵野市吉祥寺北町 3-3-1

*成蹊大学工学部電気電子学科, 180-8633 東京都武蔵野市吉祥寺北町 3-3-1

**埼玉大学教育学部, 338-8570 埼玉県さいたま市桜区下大久保 255

Formation and Characterization of CdTe Film by Solution Chemistry with Metal Alkoxide

Coji SATOH, Yoji SAITO,* Toshiroh DOI** and Yoshiharu OZAKI

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Seikei University, 3-3-1, Kichijojikita-machi, Musashino-shi, Tokyo 180-8633

*Department of Electrical Engineering and Electronics, Faculty of Engineering, Seikei University,

3-3-1, Kichijojikita-machi, Musashino-shi, Tokyo 180-8633

**Faculty of Education, Saitama University, 255, Shimoohkubo, Sakura-ku, Saitama-shi, Saitama 338-8570

A new fabrication route based on a solution chemistry with metal alkoxide was developed for a compound semiconductor cadmium telluride (CdTe) film. CdTe-double-alkoxide solution was prepared by the reaction of cadmium acetate with Na-alkoxide in the presence of Te-alkoxide in ethanol. Considering the moisture sensitive properties of metal alkoxides, cadmium telluride films was produced by heat-treatment at 400°C in H₂ of hydrolysis product films of the corresponding metal alkoxides, which were formed by screen printing and spin coating. Although the good CdTe film could not be obtained by screen printing, spin coating has yielded a dense CdTe film. A surface of the spin coating film was leveling by mechanically polishing. The produced films were characterized by X-ray diffraction, atomic force microscopy, optical absorption, and optical irradiation current-voltage measurements. Optical absorption spectra were observed the characteristic absorption in about 830nm. The optical bandgap of the films was estimated from the optical absorption versus a photon energy plots, and obtained values were 1.43 ± 0.01 eV. The measured electrical conductivities of the films varied from 10⁻⁸ to 10⁻⁵ (Ω·cm)⁻¹ with optical intensity.

[Received March 24, 2003; Accepted April 21, 2003]

Key-words: Cadmium telluride, Metal alkoxide, Spin coating, Hydrogen reduction, Compound semiconductor, Mechanically polishing

1. 緒 言

IIb-IVb 族の直接遷移形化合物半導体である CdTe は、室温でのバンドギャップが 1.45 eV と太陽光の放射エネルギースペクトルの極大値に近いので太陽電池用半導体材料として最も高い変換効率が期待され実用化されてきた^{1),2)}。また近年では、Si や Ge に比較して、実効原子番号が大きく、バンドギャップが大きいために、X 線や γ 線の検出効率が大きくなることから、室温で使用できる放射線検出素子用の材料としても研究開発が行われるようになった^{3),4)}。米国では CdTe 検出器が放射線モニターとして市販されている⁵⁾。

CdTe は融点 (1092°C) 付近で分解しやすく、Cd の蒸気圧は Te より高いため、結晶中に Cd の欠陥や Te の析出物が発生しやすくなり、化学量論的組成からのずれを制御することが問題となる⁶⁾。化合物半導体合成では、一般に合成条件下において成分元素の移動度が大きいことが組成変動の原因となっている。融液や気相のような原子移動度の大きい系では高蒸気圧成分の組成的揺らぎが大きくなることを避けられず、このような成分元素揮発を抑制し、精密な組成制御が可能な低温プロセスの開発が必要である。また、真空成膜装置は高価であり、更に、製品のコスト低減や生産性向上のため装置の大型化や高速化が望まれているが、真空や複雑な雰囲気制御を必要とするためこれまで以上の大型化や高速化が困難になりつつある。

このような問題点を解決する方法の一つとして、液相を用いた厚膜技術が注目されている。厚膜技術は、液体キャリアに保持された原料化合物を基板上にパターン形成した後、焼成することで材料形成を行う方法で、厚膜技術における最も重要なプロセス因子は原料粒子のサイズと化学組成である。真空技術を

基礎とする薄膜技術と印刷技術を基礎とする厚膜技術の違いは、前者が物質を原子あるいはクラスターレベルで操作することに対して、後者は物質を粒子レベルで操作することである。従って、厚膜技術における粒子サイズをできるだけ小さくすることによって薄膜に近い膜厚を厚膜技術によって実現できると思われる⁷⁾。

近年、有機金属化合物を利用した粒子単位で粒子を設計できる技術の開発が進められた。その一つとして、金属アルコキシドを原料とした、加水分解沈殿法やゾル-ゲル法によるファイナセラムックスの合成研究も行われている^{8)~10)}。金属アルコキシドは、金属とアルコールの反応によって合成される M-O-C 結合を有する有機金属化合物の一種で、一般の有機化合物のように蒸留や再結晶で容易に精製することができ、液相混合レベルの均一さを保持した化学量論の優れた制御と組成修飾、より低い処理温度、大きな面積の均一な膜を得ることができ、そして単純で低費用な設備を利用することができるため、広く注目されている¹¹⁾。

本研究では金属アルコキシドを用いた湿式化学法により、薄膜レベルの CdTe 膜作製プロセスの開発を試みた。しかし、金属アルコキシドは非常に不安定な物質で、空気中において水と反応し、アルコールと金属の酸化物や水酸化物に分解する。そこで本研究では、金属アルコキシドの特性と不安定性を考慮し、まずスクリーン印刷法及びスピニング法によりカドミウムテルル複合金属アルコキシドから大気雰囲気中で安定な加水分解膜を作製した。そしてこの加水分解膜を還元処理することによって化合物半導体 CdTe 膜を得ることを試みた。また形成した膜の品質は X 線回折、原子間力顕微鏡、光学吸収、

光照射電流-電圧測定によって特性評価した。

2. 実験

出発原料には金属ナトリウム (Na) (和光純薬工業製, 98.0%), 酢酸カドミウム二水和物 ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (和光純薬工業製, 99.9%), 四塩化テルル (TeCl_4) (和光純薬工業製, 99.9%), エタノール (信和アルコール産業製, 99.0%), トルエン (和光純薬工業製, 99.0%), 2-メトキシエタノール (和光純薬工業製, 99.0%) を用いた。溶媒はすべてモレキュラーシーブスで24 h 以上脱水したのち使用した。原料アルコキシド溶液であるカドミウムとテルルの複合エトキシド合成法としては, ナトリウムエトキシド存在下でテルルエトキシドと酢酸カドミウムを反応させた¹²⁾。そして, このカドミウムテルル複合エトキシド溶液を用いてスクリーン印刷法及びスピコーティング法の二種類の方法で膜を作製し, 水素雰囲気下で焼成することにより得られる CdTe 膜の構造的, 物理的性質について比較検討した。

2.1 カドミウムテルルエトキシドの合成

金属ナトリウム (0.06 mol) をエタノール (100 ml) に加え, 加熱かくはん還流を行い, ナトリウムエトキシドのエタノール溶液を調製した。この溶液に, トルエン (200 ml) に溶解させた四塩化テルル (0.01 mol) を加え, 2 h 加熱かくはん還流を行った。更に真空乾燥 (130°C, 30 min) によって脱水した酢酸カドミウム (0.01 mol) を加え, 2 h 加熱かくはん還流を行った。反応終了後, ドレイン管を用いてトルエン・エタノールの混合溶媒からエタノールを留去し, トルエン単一溶媒とした。室温まで冷却した後, 遠心分離 (9000 rpm, 20 min) を行い, 溶液から副生成物である塩化ナトリウムと酢酸ナトリウムを分離し, カドミウムテルルエトキシドのトルエン溶液を得た。

2.2 スクリーン印刷法による CdTe 膜の形成

調製したカドミウムテルルエトキシドのトルエン溶液に300 ml 蒸留水を加えて1 h 室温かくはんをし, 加水分解を行った。この加水分解生成物を乾式と湿式の二通りの方式で調製し, それぞれを原料として CdTe 膜の形成を行った。

乾式では, カドミウムテルルエトキシドの加水分解生成物を吸引ろ過によって採取した後, 大気雰囲気下100°Cで乾燥させて乾式ペースト原料とした (dry preparation)。湿式では, 加水分解反応終了後に, 系にイソプロパノールを投入しながらドレイン管を用いて水, トルエンを留去し, 加水分解生成物が常に溶媒中にある状態でイソプロパノール単一溶媒に溶媒置換した。その後, 吸引ろ過によって生成物を採取し, 乾燥せずにイソプロパノールの湿式ペースト原料とした (wet preparation)。乾式, 湿式二つの原料に, それぞれバインダーとしてエチルセルロース, ビヒクルとしてテレピネオールを添加した。また, このときのエチルセルロースに対する加水分解生成物粒子の粒子体積濃度 (PVC) は乾式, 湿式いずれのペースト原料においても57.6%で調製した。これらをスクリーン印刷の可能な粘度となるまでテレピネオールを加えて希釈しながら, スリーロールミルにて十分混練し, カドミウムテルルエトキシドの加水分解生成物ペーストを調製した。これらのペーストを, スクリーン印刷法によってスライドガラス基板上に成膜し, 大気雰囲気下100°Cで乾燥させた後, 水素雰囲気下で焼成することによって CdTe 膜を得た。

2.3 スピコーティング法による CdTe 膜の形成

調製したカドミウムテルルエトキシドのトルエン溶液に2-メトキシエタノールを投入しながらドレイン管を用いてトルエンを留去し, 2-メトキシエタノール溶媒に溶媒置換した。この

カドミウムテルルエトキシドの2-メトキシエタノール溶液をスピコーティング法によりスライドガラス基板上に塗布し, その後大気雰囲気下でプリベークを行った。膜質に対する塗膜条件の影響を調べるために, 前駆体溶液濃度, スピコーティングの回転数及びプリベーク温度を変えて実験を行った。なお, 膜厚を増加させるには塗布, プリベークの工程を複数回繰り返した。これらの膜を, 水素雰囲気下で焼成することによって CdTe 膜を得た。

2.4 CdTe 膜の表面研磨

スピコーティング法により形成した CdTe 膜について表面研磨を行った。パッドに不織布SUBA400 (ロデールニッタ製), 研磨剤として粒径80 nm のシリカ粒子 (フジミ製) の10 mass%懸濁水溶液を用い, 60 g/cm² の加重圧力をかけて小型リング式研磨装置 (LAPMASTER 製) で機械研磨した。また, このときの懸濁液の流量は4 ml/min, 定盤回転数は40 rpm を行った。

2.5 評価

サンプルの熱処理による化合物形成の過程とその結晶形変化は, 粉末 X 線回折 Cu K α (XRD; マックサイエンス製, MO3XHF) を用いて分析した。サンプルの表面形態及び膜厚は, 走査型電子顕微鏡 (SEM; 日本電子製, JSM-25S) 及び原子間力顕微鏡 (AFM; セイコーインスツルメンツ製, NPX100) によって分析した。サンプルの光学的特性は, 光学吸収測定 (分光光度計; 日立製作所製, U-3000) によって分析し, 光学的バンドギャップは本研究で測定した光学吸収スペクトルと報告されている屈折率の文献から求めた反射率から算出した。サンプルの電気的特性は, 光照射電流-電圧測定によって分析した。

3. 結果及び考察

3.1 スクリーン印刷法による CdTe 膜の形成

スクリーン印刷法により形成した膜について, 水素還元処理による加水分解生成物膜からの CdTe 生成を粉末 X 線回折 (XRD) によって評価した結果を図1に示す。いずれの膜も未熱処理状態ではアモルファスであったが (図1(a1), (b1)), 300°Cにおいて結晶化の始まりがわずかに観察され (図1(a2), (b2)), 400°Cにおいてシャープな単相 CdTe の回折パターンを与えることが確認された (図1(a3), (b3))。ここで, アモルファスの未熱処理膜は, すでに報告したカドミウムテルルエ

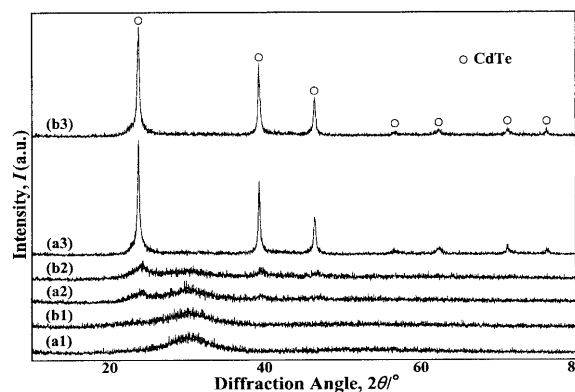


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the films formed by screen printing. Dry preparation: (a1) as printed, (a2) 300°C and (a3) 400°C in H₂, wet preparation: (b1) as printed, (b2) 300°C and (b3) 400°C in H₂

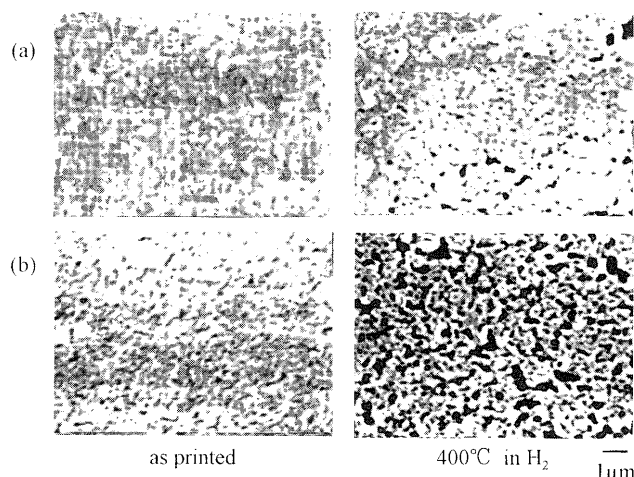


Fig. 2. SEM micrographs of CdTe films obtained from (a) dry preparation and (b) wet preparation.

トキシドの加水分解生成物に関する実験結果より¹³⁾, アモルファス CdTeO₃ であると考えられる. また, テルルアルコキシドは他の金属アルコキシドの共存下で加水分解が行われると遊離の金属テルルが生じやすいが, 各温度での水素還元処理においても CdTe ピークのみを示し, 遊離のカドミウムやテルル金属, また他の化合物ピークは観察されなかった.

また, SEM による膜の表面形態を観察した結果を図 2 に示す. 湿式ペーストから成膜した膜は乾式ペーストから成膜した膜の膜厚の約 25% 減となった. これは両ペーストの加水分解生成物重量に対するバインダーであるエチルセルロース重量比を一定にし, ビヒクルであるテレピネオール量を調節することによって良好な流動特性を持つペーストを調製したためである. 原料粒子が微細な湿式ペーストでは良好な流動特性を得るには多めのテレピネオールを必要とし, ビヒクルに対する粒子濃度が乾式ペーストに比較して低くなり, このため, 湿式ペーストから得た膜は薄くなったと考えられる. また 400°C 水素還元処理後では, 乾式及び湿式ペーストから得た膜とも膜の CdTe 化に伴い約 45% の収縮を示した. 図 2 の SEM 写真に見られるように, 乾式及び湿式ペーストのどちらを用いてもクラックのない膜が形成されたが, 湿式ペーストから成膜した膜には小さな連続したトンネル状の空間が存在していた. また, 湿式膜を 400°C 水素還元処理して得た CdTe 膜は, 大きな収縮とそれに伴う多量の空隙の発生が見られた. これに対して乾式ペーストから得られた膜では, 400°C 水素還元処理後においても膜の状態は保持されていたが, 部分的に大きなクラックが発生していた. 既に述べたように, 両ペーストのエチルセルロースに対する粒子の重量比を同じにして調製してあるので, 両膜の形態の相違は膜を形成する分散粒子形態に起因するものであると考えられる. すなわち, 乾式ペーストは沈殿粒子を乾燥した後使用しているので, 分散粒子は高密度な二次凝集粒子となっているのに対して, 湿式ペーストでは加水分解時に生成した粒子が二次的な凝集をすることなく分散した状態にあることを反映したものと考えられる. 乾式及び湿式のいずれのペースト調製法を用いても, スクリーン印刷法では良好な CdTe 膜を形成することはできなかった. この原因は nm オーダーの超微粒子原料を密充填することの困難さに由来している.

3.2 スピンコーティング法によるプリベーク膜の表面形態
微粒子を密充填することの困難を克服する一つの方法とし

Table 1. Spin Coating Conditions

Condition	Concentration (mol/l)	Rotation (rpm)	Prebaking (°C)
1	0.070	6500	400
2	0.035	6500	400
3	0.070	6500	100
4	0.035	6500	100
5	0.035	2500	100

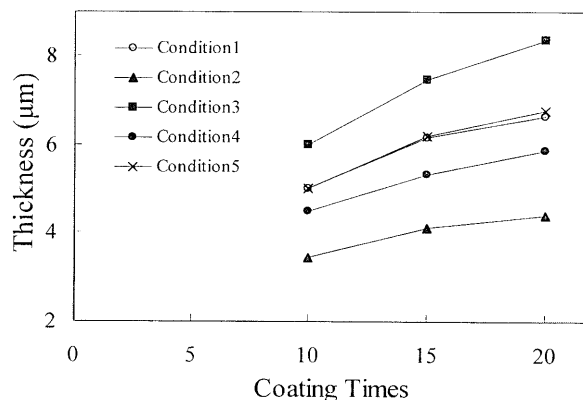


Fig. 3. Thickness of spin coated and prebaked films as a function of coating times.

て, ディスクリットな固体粒子を用いる代わりに, 溶液からの固相析出を用いる, in situ な膜形成法による成膜を試みた. 本研究では溶液を膜状に展開する方法としてスピンコーティングを採用した. 実験では, 前駆体溶液であるカドミウムテルルエトキシド溶液濃度, スピンコーター回転数, プリベーク温度の 3 因子を変化させた. カドミウムテルルエトキシド溶液は, 高濃度溶液として 0.070 mol/l 溶液, 低濃度溶液として 0.035 mol/l 溶液の 2 種類の溶液を調製した. スピンコーター回転数は高速回転 6500 rpm, 低速回転 2500 rpm の 2 種類で行った. プリベーク温度は高温プリベーク 400°C, 低温プリベーク 100°C の 2 種類で行った. また, すべての膜について塗布回数を 5, 10, 15, 20 回と変えたものを調製し, 塗布回数が膜生成に与える影響を評価した. 実験に使用した 5 種類の成膜条件を表 1 に示す.

本実験に用いた溶液濃度では高濃度溶液, 低濃度溶液とも 5 回の塗布→プリベーク反復操作では基板全面を覆う膜とはならなかった. 10 回の塗布により基板全面を覆う膜が形成された. 各条件で形成した膜の塗布回数の増加に伴う膜厚の変化を図 3 に示した. 膜厚は基板全面にわたって膜が形成された 10 回塗布以上の膜について示した. 図 3 より塗布回数とともに膜厚が大きくなっていることが分かる. 膜厚の増加に対する 3 因子の影響を見てみると, 最も厚い膜が得られたのは高濃度 0.070 mol/l, 高速回転 6500 rpm, 低温プリベーク 100°C の成膜条件 3 である. 成膜条件 3 でプリベーク温度を 100°C から 400°C に変えた条件 1 と, 低濃度 0.035 mol/l, 低速回転 2500 rpm, 低温プリベーク 100°C の成膜条件 5 の成膜はほぼ同じ膜厚を与える. 条件 1 と条件 3 の比較より, 溶液からの in situ 固相析出によって形成された膜に対するプリベーク温度が与える影響は大きく, 高温プリベークを選択することによって高密度膜を得られることが分かる. また, 条件 1 と条件 5 の成膜がほぼ同じ膜厚を与えることから, 見掛け上スピンコーター回転数とプリベーク温度の間にトレードオフ関係が成り立つが, 高密度膜

を得るには400°C高温プリベークを選択することが必須である。そして高温プリベークの選択による膜厚減少、言いかえると膜の高密化は、条件2と条件4の比較より約30%程度である。また表1及び図3より、膜厚はカドミウムテルルエトキシド溶液濃度とスピノーター回転数のいずれによっても効果的に制御可能であることが分かるが、プロセス的にはカドミウムテルルエトキシド溶液濃度を用いる方がより高精度の制御が可能である。以上の結果を総合すると、溶液からの固相析出によって高密度膜を得るにはプリベーク温度を最適化することが重要であると言える。

成膜条件による膜厚制御とともに、得られる膜表面の粗さを知ることも膜応用では重要である。SEM及び原子間力顕微鏡(AFM)によって各条件で形成した膜の表面形態を観察した結果を図4及び図5に示す。図4ではその典型的なものとして条件1, 3, 4, 5の20回塗布膜のSEM写真を示す。また図5では条件1から5で得られた膜のAFMによる表面粗さの測定を平均面粗さ(R_a)で示したものである。 R_a 値は20回塗布の膜について示した。図4のSEM写真を見てみると、条件1及び2の膜表面はほぼ同じ形態であった。ここでは条件1のSEM写真を示しているが、他の100°C低温プリベーク条件で得られ

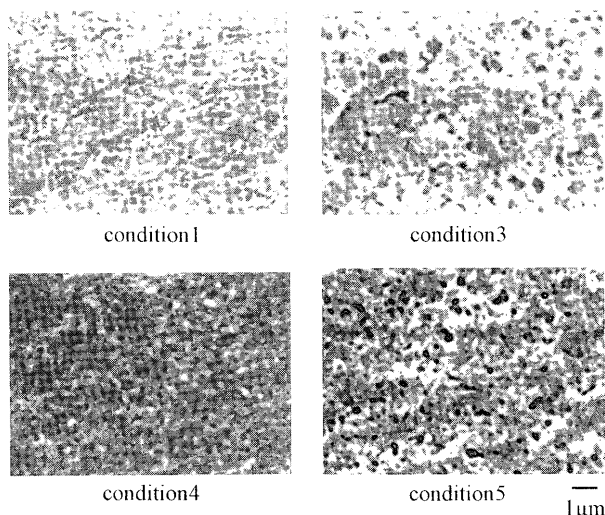


Fig. 4. SEM micrographs of spin coated and prebaked films.

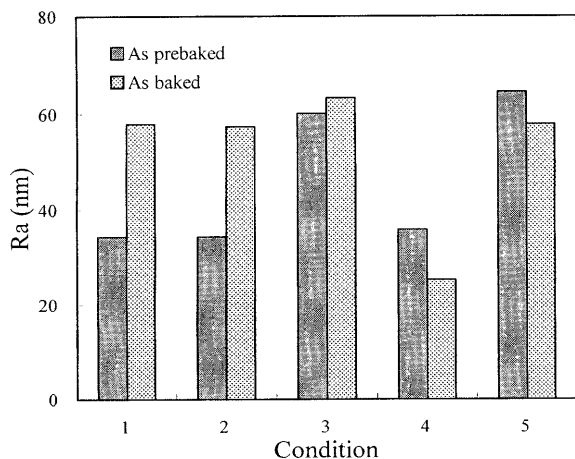


Fig. 5. Surface roughness R_a for the spin coating films.

た膜と比較して緻密な膜が形成されていることが分かる。また R_a 値も条件1と2はほぼ同じ値で、他の条件中で最も小さい値を示している。条件3, 4, 5で得られた膜の結果より、平坦な膜が得られる条件からカドミウムテルルエトキシド溶液濃度を高くしたり、スピノーター回転数を低くするような厚い膜厚を与える変化は表面を粗くするように働くことがうかがえる。一方、条件2と4の比較よりプリベーク処理による表面劣化はないことが分かる。また、塗布回数を増加させることによる表面粗さの改善は特に顕著な効果は期待できないようである。

3.3 プリベーク膜の水素還元処理によって得た CdTe 膜の表面形態

3.2節の成膜条件によって得られた膜について、水素還元処理による加水分解生成物膜からの CdTe 生成を X 線回折(XRD)によって評価した結果、いずれの条件下で形成した膜も、図1に示したスクリーン印刷法による膜と同様の加熱変化を示し、スクリーン印刷法による膜と同じプロセスで反応が進行して CdTe 膜となることが確認された。

400°C水素還元処理して CdTe 化した膜の膜厚を図6に示した。図3と比較して、400°C水素還元処理によって大きな膜厚減少を示したのは100°C低温プリベークによって成膜された条件3, 4, 5の膜である。これらの膜は約50%の膜厚減少を示した。これに対して400°C高温プリベーク膜の膜厚減少は約25%であった。このことは経験した温度を記憶している粒子充填系のメモリー効果を反映している。また、400°C水素還元処理が膜表面粗さに及ぼす影響を評価するため、SEM及び原子間力顕微鏡(AFM)によって膜の表面形態を観察した結果を図7及び図5に示す。図7はその典型的なものとして400°C水素還元処理して CdTe 化した条件1, 3, 4, 5の20回塗布膜のSEM写真を示している。条件2で成膜した膜表面 SEM 写真は条件1と同じ表面形態であったので省略した。また図5は条件1から5で得られた膜の R_a 値を示している。図7のSEM写真に見られるように、条件1で成膜された膜は数百 nm の大きさの粒子が弱く結合した粒子粗充填系からなる膜であることが分かった。これに対して100°C低温プリベークの条件3, 4, 5の膜は析出粒子間の結合は面接触的となり、空隙の少ない緻密な膜が形成されていたが、カドミウムテルルエトキシド溶液濃度とスピノーター回転数を膜厚を増加させる方向に成膜条件を変化させた条件3及び5では部分的にクラックの発生が観察され、最も緻密な膜は条件4によって得られた。またこの結果

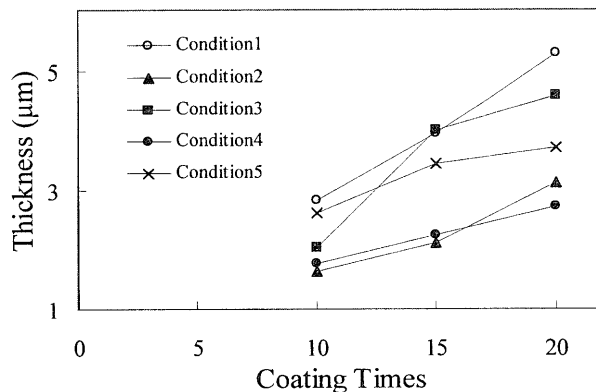


Fig. 6. Thickness of spin coated, prebaked and baked films as a function of coating times.

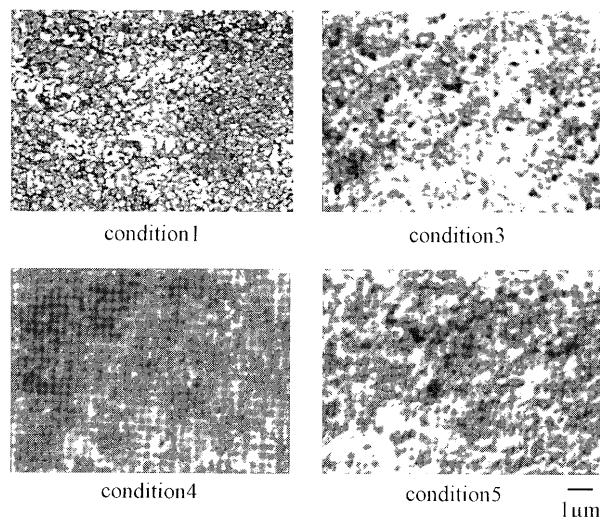


Fig. 7. SEM micrographs of CdTe films formed by spin coated, prebaked and baked at 400°C in H₂.

を図5に示した R_a 値と比較すると、プリベーク膜で最も大きい R_a 値を示した条件3及び5では水素還元処理後も粗さにほとんど変化はなく、約60 nmという値を示したのに対して、プリベーク膜のSEM写真では緻密な膜表面形態を示した400°C高温プリベークの条件1及び2では、粒成長の影響を受けて膜表面が粗くなり、 R_a 値はプリベーク膜から著しく大きくなって20回塗布膜でそれぞれ58.00と57.43 nmという値を示した。一方、条件1及び2と同様にプリベーク膜SEM写真で緻密な膜が得られていた条件4は、20回塗布膜で25.29 nmという値を示し、400°C水素還元処理によって更に緻密化するとともにその表面性状が改善された。

以上の結果より、緻密なCdTe膜を得るにはプリベーク温度をできるだけ低くして、プリベーク中に膜中の粒子の粗大化や再配列が起こらないようにすることが重要であると言える。特にすでに報告したカドミウムテルルエトキシドの加水分解生成物に関する実験結果から¹³⁾、400°C高温プリベークでは膜はアモルファスCdTeO₃からcubic相CdTeO₃に結晶化していると考えられることから、この影響を受けて膜中の粒子が粗大化するとともに、強固な粒子構造を形成したと思われる。

そして、本実験によるCdTe膜の形成では、前駆体溶液であるカドミウムテルルエトキシドの0.035 mol/l濃度の2-メトキシエタノール溶液を用い、回転数6500 rpmでスピコートした後、膜を大気雰囲気下100°Cでプリベーク、その後水素雰囲気下400°Cで還元焼成することにより、最も緻密なCdTe膜が得られた。

一般に金属アルコキシドから実用的な機能性膜を得るには多くの場合600°C近くの熱処理を必要とするため、安価なソーダガラスの使用が困難である。本方法によるCdTe膜は400°Cの低温で成膜が可能なたためコストの面でメリットが大きいといえる。XRDの結果から、膜は深さ方向全域でCdTeへの完全な還元が行なわれており、これは既に報告している実験結果から、カドミウムテルルエトキシドの加水分解生成物であるCdTeO₃が一次粒子径、約16 nmという非常に微細な粒子として生成するため¹³⁾、容易に粒子内部にまで還元反応が進行するものと考えられる。

3.4 CdTe膜の表面研磨

3.3節の結果から、前駆体溶液としてカドミウムテルルエト

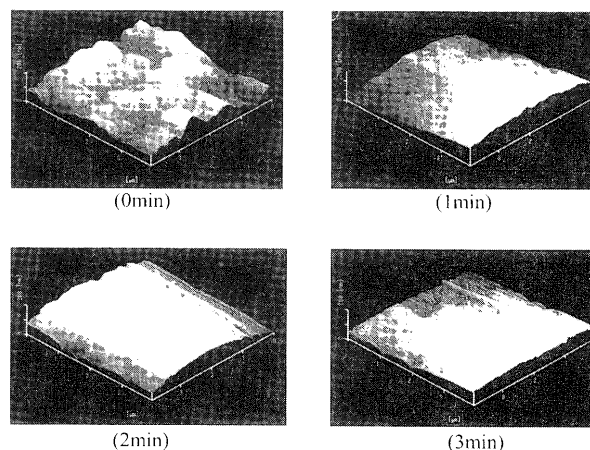


Fig. 8. AFM images of the film surfaces formed by mechanically polishing. (scale: x, y = 4 μm, z = 200 nm)

キシド溶液を用いるスピコーティング法により、クラックのない緻密なCdTe膜が形成されたが、400°C水素還元処理後の膜においても最大高低差($P-V$ 値)は約200 nmあり太陽電池などへの実用化に向けては、より平坦な膜を形成する必要がある。そのため機械研磨による表面研磨を試みた¹⁴⁾。研磨後の膜のAFM像を図8に示す。サンプルには最も緻密な膜が得られた条件4の20回塗布膜を400°C水素還元処理して得たCdTe膜を用いた。図8から研磨により表面の平坦化が進行しているのが観察できる。3 min研磨において $P-V$ 値は研磨前の約50%に減少した。しかし R_a 値はほとんど変化がなかった。これはこの機械研磨によって数百nmレベルの大きな粒塊は研磨されているのに対し、数十nmレベルの小さなうねりは研磨されず、そのまま保持されているということを示している。ここで研磨時間をさらに延ばしても、膜の平坦度にはほとんど変化はなく、逆に基板上からCdTe膜がすべて削られることが確認された。実験より機械研磨によって焼結体CdTe膜の数10 nmレベルでの平坦化が可能であることが確認されたが、一般的に半導体表面を研磨して達成される数nmの R_a 値を持つ鏡面を達成するには更に研磨法などを検討する必要があることが分かった。

3.5 光学的バンドギャップの評価

3.3節において条件1-5で成膜し400°C水素還元処理によって得られたCdTe膜について、分光光度計を用いて光学吸収測定を行い、その結果よりCdTeのバンドギャップの大きさを評価した。光学吸収曲線、波長(eV単位)に対する $(\alpha h\nu)^2$ プロットの直線部分がエネルギー(波長)軸と交わる点より、膜の光学的バンドギャップの大きさを評価できることが知られている¹⁵⁾。ここで α は膜の吸収係数 α である。図9に本実験の成膜条件4で作製した膜の光学吸収測定から得た結果を示す。 α の算出にあたって、報告されている屈折率の文献値¹⁶⁾から求めた反射率を用いた。また、図9には文献値¹⁶⁾からの単結晶について求められた α の値も示した。条件1-5を使って成膜したCdTe膜についてエネルギーに対する $(\alpha h\nu)^2$ をプロットし、その直線部分の外挿がエネルギー軸と交わる点から求めた膜の光学的バンドギャップは 1.43 ± 0.01 eVという値を示し、成膜条件に関係なくほぼ同じ値が得られた。また図9に見られるように、CdTe膜の文献値、1.45 eVともほぼ一致した。また、文献値と実験値の光学吸収曲線を比較すると、文献値では光学遷移による変化が起こるエネルギー(約1.5 eV)

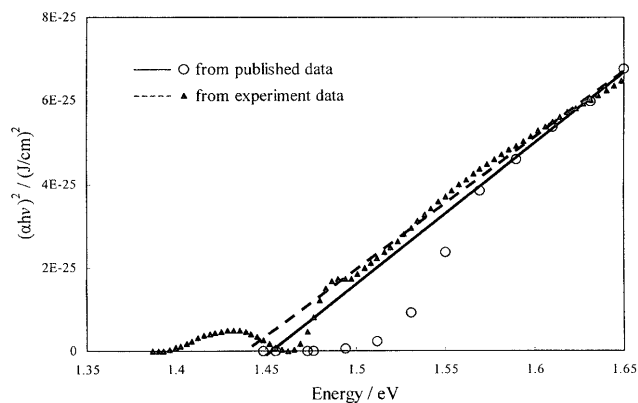


Fig. 9. Calculated optical absorption spectra of the film obtained from present experiments, comparing with that from published data.

よりも低いエネルギー領域では、ほぼ0で一定となっているのに対して、実験値ではこの低エネルギー領域に小さな吸収ピークが現われた。これは850 nm から880 nm の波長領域に相当し、本実験で作製した CdTe 膜のすべてにおいて観察された。これはバンドギャップとは異なるエネルギー吸収機構が存在していることを示している。この存在が何に基づくものか明確でないが、その一因は粒界のような幅広いエネルギー準位の存在によると思われる。

3.6 CdTe 膜の電気的特性

スピコーティング法における成膜条件 1-5 で20回塗布し400°C水素還元処理して形成した CdTe 膜について、光照射 I - V 特性を測定した。CdTe 膜の表面に真空蒸着法を用いて100 μm の間隔で Al 電極を形成し、印加電圧を -15V から +15V まで加え、照射量を 0 mW/cm^2 から 100 mW/cm^2 の範囲で変化させて測定した。また、照射光には赤外カットフィルタを用いたハロゲン光源を使用した。この I - V 特性から、照射量の増加に伴って膜を流れる電流値が大きくなっていったことから、作製した CdTe 膜が光電効果を持っていることが分かった。光電効果は条件 1 から条件 5 で成膜されたすべての膜について認められた。この結果をさらに考察するためにそれぞれの膜について電気伝導率 σ を求め、この $\log \sigma$ と照射量との関係を図10にプロットした。いずれの膜についても、 σ は照射量に対してはほぼ比例して変化していることが確認でき、本方法により形成した膜が CdTe としての光電効果を示していることが分かる。またそれぞれの暗時電気伝導率の逆数をとった暗時電気抵抗率 ρ を比較すると、最も高い ρ を示したのは条件 4 による膜で $1.7 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、その他の膜はすべて 10^7 オーダーの値であった。理論的に、CdTe 結晶が達成することの可能な最も高い ρ はエネルギーバンドギャップとキャリア移動度から決定される固有キャリア濃度から算定できる¹⁷⁾。300 K での CdTe の固有キャリア濃度は約 $1 \times 10^6 \text{cm}^{-3}$ であり¹⁸⁾、300 K で測定した最も高い移動度は大まかに電子と正孔それぞれについて $1100 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{cm}$ と $100 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{cm}$ である^{19),20)}。これらの値から計算した300 K での固有 CdTe 結晶の ρ は $5 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ である。しかし実際に単結晶 CdTe で達成されている ρ はこれより低く、輸送溶媒法 (TSM) を用いて成長させた結晶で $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ から $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲³⁾、物理気相輸送法 (PVT) で成長させた結晶についても $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ から $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲で変動する^{21)~23)}。この変化は主に、サンブ

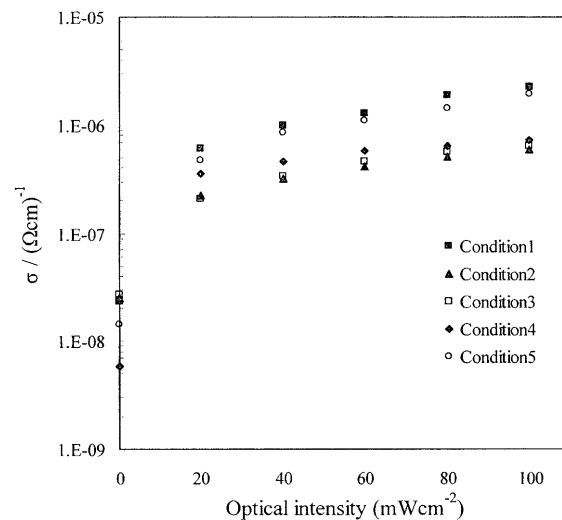


Fig. 10. Optical intensity dependence of electrical conductivity for CdTe films formed by spin coating.

ルの化学量論からの偏差に起因していると考えられている。一方、本方法による CdTe 合成では高い化学量論性が達成されていることを考えると、得られた CdTe 膜が高 p であるのは、作製された CdTe 膜が多結晶膜であり、かつ超微粒焼結体であるため、粒界散乱により p が増大したものと考えられる。

4. 結 論

本研究では、前駆体溶液としてカドミウムテルル複合エトキシド溶液を用いた湿式化学法による CdTe 膜の新規の作製法を開発し、これによって得た多結晶 CdTe 膜の光学的、電気的特性について報告した。

- (1) スクリーン印刷法及びスピコーティング法により成膜した膜は、いずれも水素雰囲気下400°Cで焼成することによって CdTe 膜へ還元された。
- (2) スクリーン印刷法では良好な膜が得られなかったが、スピコーティング法により緻密な CdTe 膜が形成された。
- (3) 形成した CdTe 膜の表面は機械研磨することにより数 10 nm レベルでの平坦化が達成された。
- (4) CdTe 膜の光学吸収は830-880 nm 付近に特徴的は吸収を示し、算出した光学的バンドギャップ値は $1.43 \pm 0.01 \text{eV}$ であった。
- (5) CdTe 膜の電気伝導率は照射量に伴って $10^{-8} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ から $10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ まで変化し、光電効果が確認された。カドミウムテルルエトキシドの加水分解膜を水素気流中熱処理することにより、400°C という他の方法に比べてはるかに低い温度で、容易に CdTe 膜の形成が可能であることが分かった。

謝 辞 本研究の一部は文部科学省研究費補助金によって助成されたことを付記し、深く感謝致します。

References

- 1) Takahashi, K., Hamakawa, Y. and Akio, A., "Taiyoko Hatsuden," Morikita Shuppan (1980) pp. 86-93 [in Japanese].
- 2) Murozono, M., *Electronic Ceramics*, Vol. 22, pp. 16-23 (1991) [in Japanese].
- 3) Mochizuki, K., Yoshida, T. and Igari, K., *J. Cryst. Growth*, Vol. 73, pp. 123-130 (1985).

- 4) Yellin, N., Zemel, A. and Tenne, R., *J. Electron. Mater.*, Vol. 14, pp. 85-87 (1985).
- 5) Baba, S., *Oyo Buturi*, Vol. 65, pp. 1047-1050 (1996) [in Japanese].
- 6) Isshiki, M., *Kinzoku*, Vol. 66, pp. 818-819 (1996) [in Japanese].
- 7) Ichinose, N., Ozaki, Y. and Gasyu, S., "Superfine Particle Technology," Springer-Verlag (1992) pp. 163-170.
- 8) Baba, N. and Takeda, M., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 104, pp. 1060-1064 (1996) [in Japanese].
- 9) Baba, N. and Hattori, S., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 106, pp. 989-993 (1998) [in Japanese].
- 10) Baba, N. and Hattori, S., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 105, pp. 606-610 (1997) [in Japanese].
- 11) Song, Z. T., Fu, X. R. and Zeng, J. M., *Jpn. J. Appl. Phys. Pt-1.*, Vol. 38, pp. 6415-6420 (1999).
- 12) Ozaki, Y., *Ferroelectrics*, Vol. 49, pp. 285-296 (1983).
- 13) Satoh, C. and Ohtomo, Y., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 108, pp. 650-655 (2000) [in Japanese].
- 14) Wang, F., Schwartzman, A. and Fahrenbruch, A. L., *J. Appl. Phys.*, Vol. 62(4), pp. 1469-1476 (1987).
- 15) Cruz, L. R. and Avillez, R. R., *Superficies y Vacio*, Vol. 9, pp. 92-95 (1999).
- 16) Palik, E. D., "Handbook of Optical Constants of Solids," Academic Press (1985) pp. 409-419.
- 17) Chattopadhyay, K., Feth, S. and Chen, H., *J. Cryst. Growth*, Vol. 191, pp. 377-385 (1998).
- 18) Su, C. H., Liao, P. K. and Brebrick, R. F., *J. Electron. Mater.*, Vol. 12, pp. 771-773 (1983).
- 19) Segall, B., Lorenz, M. R. and Halsted, R. E., *Phys. Rev.*, Vol. 129, pp. 2471-2474 (1963).
- 20) Bell, R. O., Wald, F. V. and Canali, C., *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, Vol. 21, pp. 331-332 (1974).
- 21) Eiche, C., Joerger, W. and Fiederle, M., *J. Cryst. Growth*, Vol. 146, pp. 98-102 (1995).
- 22) Eiche, C., Joerger, W. and Fiederle, M., *J. Cryst. Growth*, Vol. 166, pp. 245-248 (1996).
- 23) Bruder, M. and Nitsche, R., *J. Cryst. Growth*, Vol. 72, pp. 705-706 (1985).