

## 研究論文

## 塗布熱分解法による酸化インジウムスズ薄膜の作製と評価

濱口裕昭\*<sup>1</sup>、深澤正芳\*<sup>1</sup>、星幸二\*<sup>2</sup>Fabrication and Characterization of ITO Thin films  
by the Dipping-Pyrolysis ProcessHiroaki HAMAGUCHI\*<sup>1</sup>, Masayoshi FUKAZAWA\*<sup>1</sup> and Koji HOSHI\*<sup>2</sup>Tokoname Ceramic Research Center, AITEC\*<sup>1 2</sup>

透明導電性薄膜を溶液から合成することを目的として、2-エチルヘキサン酸インジウムトルエン溶液を用いた有機金属塗布熱分解法を利用して酸化インジウムスズ薄膜を作製した。基板として耐熱ガラスを用い、コーティングはディップコーティング法により行った。コーティング溶液に2-エチルヘキサン酸スズを用いて作製した薄膜はネット状の構造となり、2,4-ペンタジオナトスズ塩化物を用いて作製した薄膜は10nm前後の粒子状となった。2-エチルヘキサン酸スズを用い、引き上げ速度を2mm/secとし、500°Cでの熱処理を5回繰り返した薄膜でシート抵抗1.3k $\Omega$ /□のITO薄膜を得た。またその薄膜の可視光透過率は80%以上であった。この薄膜を還元処理することによってさらにシート抵抗が減少し、0.8k $\Omega$ /□となることが確認された。

## 1. はじめに

機能性セラミック薄膜として導電性薄膜を取り上げ、低環境負荷を特徴とする液相プロセスで開発する。薄膜の作製法には様々な手法(図1)があり、それぞれメリット及びデメリットがあるが、化学溶液製膜法のような液相プロセスは、スパッタリングなどの気相プロセスに比べ、製造装置が安価、大面積化が容易などの優位点がある<sup>1)</sup>。設備の導入コストが低く抑えられる為、初期設備投資が小さくすみ、中小企業にとって採用しやすい方法である。

透明導電膜の用途として、電極、静電防止、透明ヒーター、熱線反射膜などが考えられる。

本研究では溶液プロセスである有機金属塗布熱分解法によって透明導電膜を作製し、結晶構造やシート抵抗などの評価を行った<sup>2)</sup>。

## 2. 実験方法

## 2.1 コーティング液

導電性薄膜の材料として、現在最も広く使用されている酸化インジウムスズ(ITO)を選択した。コーティング液の作製はインジウム源に2-エチルヘキサン酸インジウムトルエン溶液を用い、スズ源として2-エチルヘキサン酸スズ(A液と呼ぶ)及び、ビス2,4-ペンタジオナトスズ塩化物(B液と呼ぶ)を用いた。スズの量はインジウムに対して10wt%とした。また溶媒としてプロピオン酸を用い濃度の調整を行った。

## 2.2 コーティング

耐熱ガラス(Coring製#1737, t=1.1mm)を基板として用いた。アセトン、エタノール、蒸留水の順にそれぞれ15分間超音波洗浄機にて洗浄した。

ディップコート法で基板の両面をコーティングし、150°Cで乾燥した後、電気炉中500°Cで焼成することにより目的の薄膜を得た(図2)。溶液の濃度及び基板の引き上げ速度を変化させてコーティング条件を決定した。

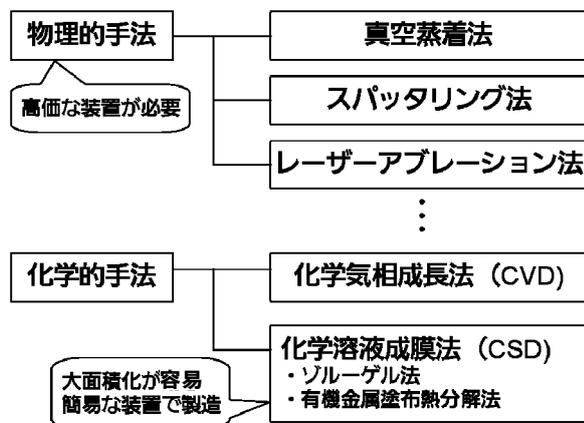


図1 薄膜の作製法

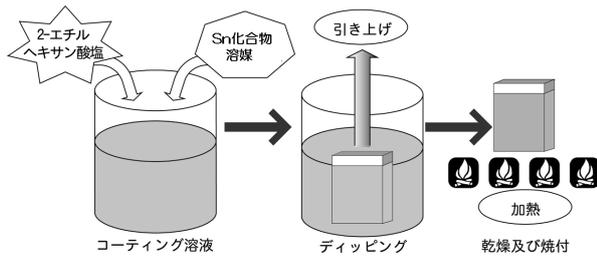


図2 薄膜の作製法

## 2.3 薄膜の評価

作製したコーティング膜については蛍光 X 線分析 (XRF)、X 線回折 (XRD) により構造を評価し、4 端子法によるシート抵抗の測定、電界放射型電子顕微鏡 (FE-SEM) による表面構造の観察、紫外可視近赤外分光光度計による透過率の測定を行った。

また、作製した薄膜を管状炉を用いて真空中、600℃で還元処理し、その薄膜のシート抵抗を測定した。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 コーティング

ディップコーティング時の引き上げ速度を 2mm/sec とし、In の濃度を変化させてコーティングを行った。作製した薄膜の表面状態を目視で観察した結果を表 1 に示す。表中の○は薄膜が均質に作製された条件であり、×は薄膜に亀裂や剥離が確認された条件である。濃度の高い条件で薄膜に亀裂や剥離が確認された。次に In 液の濃度を 50  $\mu\text{mol}/\text{L}$  とし、コーティングの引き上げ速度を変化させて作製した薄膜の表面観察結果を表 2 に示す。いずれの液においてもコーティング速度を速くすると薄膜に亀裂、剥離が起こることが確認された。これは、溶液濃度を濃くしたり、引き上げ速度が速くなるにしたがい薄膜が厚くなるために亀裂、剥離が起きやすくなったものと考えられる。

表 1 溶液濃度と薄膜の表面状態

In 濃度 ( $\mu\text{mol}/\text{L}$ )		10	25	50	100
膜の表面状態	A液	○	○	○	×
	B液	○	○	×	×

表 2 引き上げ速度と薄膜の表面状態

引き上げ速度 (mm/sec)		0.5	1.0	2.0	5.0
膜の表面状態	A液	○	○	○	×
	B液	○	○	×	×

作製したコーティング液は A 液については 3 ヶ月後も安定で沈殿などを生じることはなかった。B 液は数日後に溶液が濁り沈殿を生じたが、ジエタノールアミンを

5g/l 加えることにより溶液が安定し、沈殿等が生成しなくなるが確認された。以後は A 液、B 液共に In の濃度を 25  $\mu\text{mol}/\text{L}$  とし、B 液には沈殿を防止するために、ジエタノールアミンを 5g/l 添加して実験を行った。

コーティング時の引き上げ速度やコーティング回数を変化させ薄膜を作製し評価した。

## 3.2 薄膜の評価

### 3.2.1 薄膜の組成及び構造

薄膜の In:Sn の割合を XRF にて測定した。#1737 ガラスは Sn を含むため、XRF 測定用サンプルのみ基板をアルミナ基板とした。A 液、B 液いずれの溶液で作製した薄膜も In:Sn が 10 : 1 となっていることが確認できた。

次に XRD パターンを図 3 に示す。比較として市販の ITO ガラスの測定も行った。A 液、B 液いずれも  $\text{In}_2\text{O}_3$  単相となっており、 $\text{SnO}$  や  $\text{SnO}_2$  などのピークは確認されなかった。A 液で作製した薄膜の方が、B 液で作製した薄膜より回折線が鋭く、結晶性が良いと考えられる。

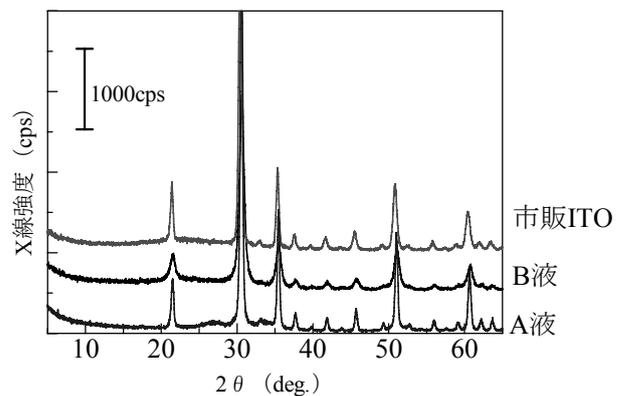


図 3 ITO 薄膜の XRD パターン

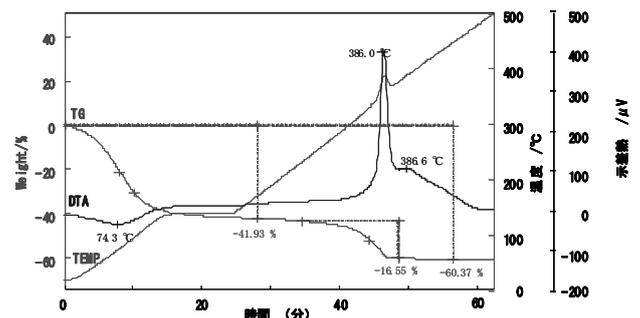


図 4 2-エチルヘキサン酸 In トルエン溶液の TG-DTA 曲線

また原料の示差熱重量分析 (TG-DTA) を測定した結果、どの原料も 500℃までに恒量となっていた。例として 2-エチルヘキサン酸インジウムトルエン溶液の TG-DTA 曲線を図 4 に示す。はじめにトルエンが蒸発し重量減少が起こり、386℃で有機分の燃焼による鋭い発熱ピークと重量減少が観察され、その後重量は一定とな

っていることが確認された。このことから、炭素は熱処理中に分解され薄膜中には残っていないと考えられる。

### 3.2.2 表面観察

FE-SEMにて薄膜の表面状態を観察した。

A液にて作製した薄膜の電子顕微鏡観察像を図5に示す。引き上げ速度を1mm/secとし、コーティング回数を1回、3回及び7回で作製した。コーティング1回ではネット状となっており、コーティング回数を重ねることにより薄膜が緻密化していく様子が観察された。

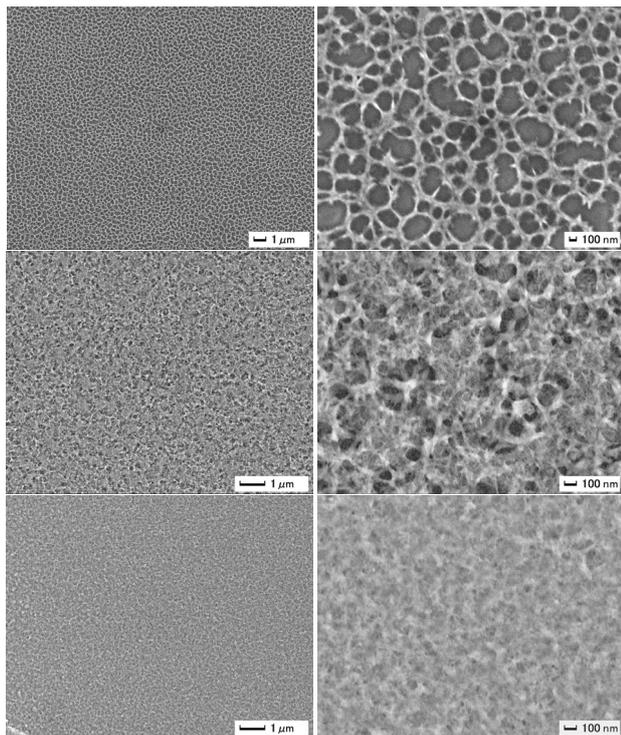


図5 電子顕微鏡観察像

上段:1回コート 中段:3回コート 下段:7回コート

B液にて、コーティング回数を変えて作製した薄膜の電子顕微鏡観察像を図6に示す。引き上げ速度1mm/secとし、コーティング1回と5回で比較した。薄膜は10nm前後の小さな粒子の集合で出来ていることが観察された。コーティング回数を増やすことによって粒子のサイズがやや大きく成長していることが確認された。

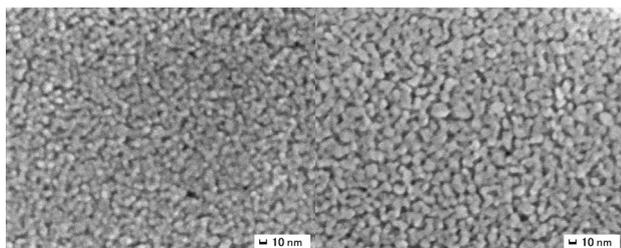


図6 電子顕微鏡観察像 左:1回コート 右:5回コート

次に、B液にて引き上げ速度を変化させて作製した薄

膜の電子顕微鏡観察像を図7に示す。コーティングの引き上げ速度を変えた場合もコーティング回数を増やした場合と同様に、膜厚は厚くなったが、いずれも粒子膜で、粒子の成長は見られず粒径に差は見られなかった。

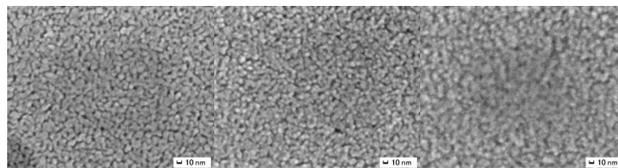


図7 電子顕微鏡観察像

左:0.5mm/sec 中:1.0mm/sec 右:2.0mm/sec

### 3.2.3 シート抵抗測定

A液により、作製した薄膜のシート抵抗とコーティング回数の関係を図8に示す。また、B液により作製した薄膜のシート抵抗とコーティング回数の関係を図9に、シート抵抗と引き上げ速度の関係を図10（コーティング回数1回と5回）にそれぞれ示す。

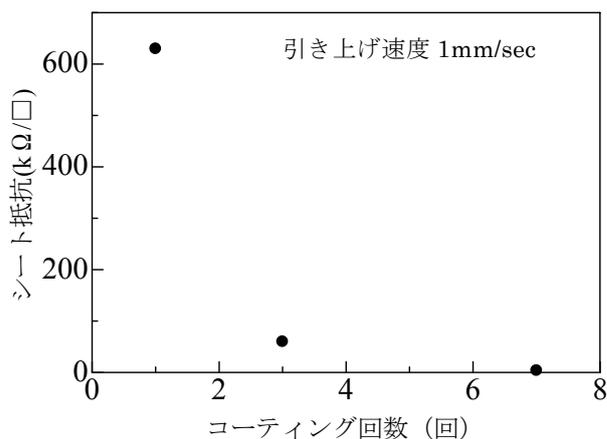


図8 A液のコーティング回数とシート抵抗

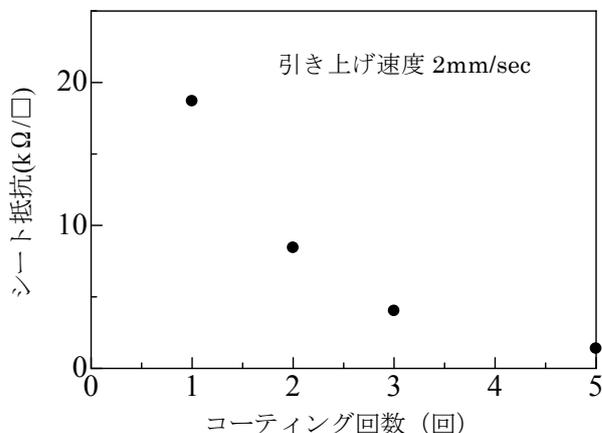


図9 B液のコーティング回数とシート抵抗

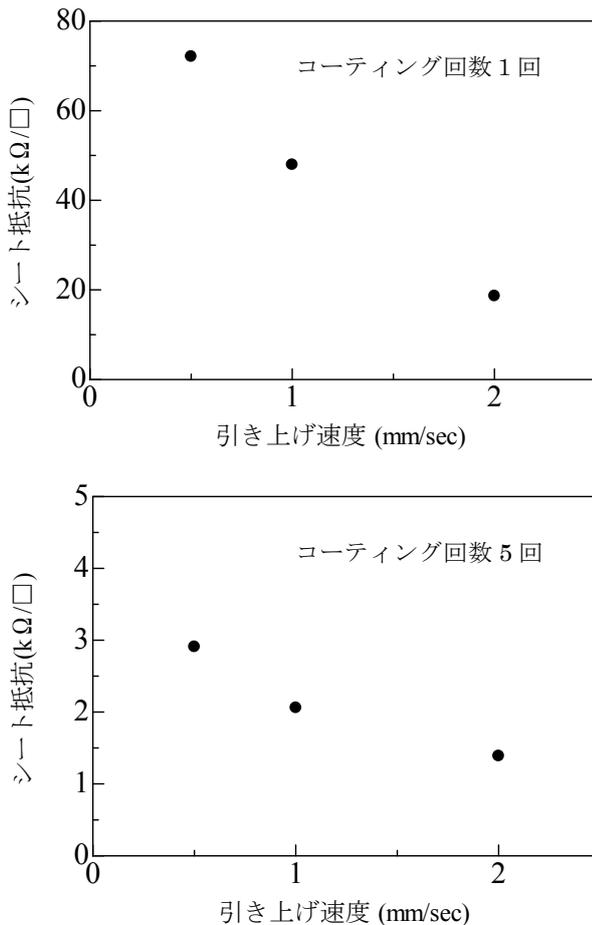


図 10 B 液の引き上げ速度とシート抵抗

いずれも、コーティング回数が増えるほど、またコーティングの引き上げ速度が速くなるほど膜厚が厚くなるため、シート抵抗が小さくなることがわかった。また、A液はB液に比べ、コーティング回数の増加によるシート抵抗の減少が著しかった。これはコーティングを複数回行うことによりネット状の構造が緻密化されるためだと考えられる。

B液で引き上げ速度 2mm/sec、5回コーティングした薄膜はシート抵抗 1.39 kΩ/□となった。

### 3.2.4 光透過率

光透過率はコーティング回数が少ないほど、また引き上げ速度が遅いほど膜厚が薄くなるため高い値を示した。B液で引き上げ速度 2mm/sec、コーティング 1回と 5回の薄膜の透過率を図 11 に示す。5回コートした試料が波長 1500nm より長波長側で透過率が減少するのはプラズマ振動数以上の光を反射しているためと考えられる。

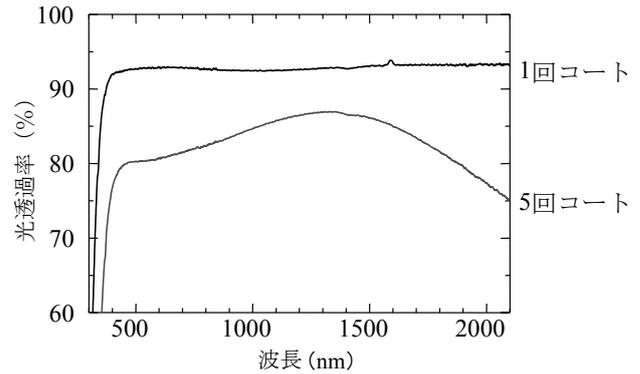


図 11 B 液でコートした薄膜の光透過率

### 3.3 還元処理

最もシート抵抗の低い値を示した B 液の引き上げ速度 2mm/sec、5回コーティングの薄膜を管状炉で真空雰囲気、600°Cで還元処理を行った後、シート抵抗を測定した。処理前が 1.39 kΩ/□だったのに対して、処理後のシート抵抗は 0.76 kΩ/□に減少した。これは還元処理により ITO 中の酸素原子が引き抜かれ、キャリアの濃度が増大したためと考えられる。

## 4. 結び

酸化インジウムスズ薄膜の作製を溶液法である 2-エチルヘキサン酸インジウムトルエン溶液を用いた有機金属塗布熱分解法によって作製し、その評価を行った。スズの原料を変える事により異なる表面状態の ITO 薄膜を得た。2-エチルヘキサン酸スズを用いた場合はネット状の薄膜構造をとり、ビス 2,4 ペンタジオナトスズ塩化物を用いた場合は 10nm 前後の粒子で構成された薄膜となった。シート抵抗はコーティングの引き上げ速度やコーティング回数により調整することができ、ビス 2,4 ペンタジオナトスズ塩化物を用いた溶液で引き上げ速度 2mm/sec、5回コーティングした薄膜のシート抵抗は 1.39kΩ/□となった。このときの可視光透過率は 80%以上であった。また、この薄膜を還元処理することによってシート抵抗を 0.76 kΩ/□に低下させることができた。

## 文献

- 1) 澤田豊ほか：透明導電膜普及版，P153（2005），CMC 出版
- 2) T. Furusaki ほか：Mater. Soc. Bull.，21，803(1986)