

湿式法による透明導電膜の作製

高橋 拓実・西野 智路

Preparation of TCO film by wet chemical method

Takuma TAKAHASHI and Tomomichi NISHINO

(2007年11月30日受理)

Transparent and conducting films of indium tin oxide (ITO) were synthesized by using spin coating method and spray pyrolysis method. The films were deposited on glass substrates from different compound. The structural, optical and electrical properties of the films were investigated. The optical transmittance of the films was measured with a UV-Vis spectrophotometer. The electrical resistivity was obtained from four-terminal method. We found that the electrical and optical properties of films were affected by the material composition, number of coating, and solution concentration.

1. 緒論

透明導電膜（以下、TCO: Transparent Conducting Oxide）は、パソコンやテレビ、携帯電話などの液晶ディスプレイの透明電極として用いられている、“透明”かつ“電気を流す”という特殊な材料である。TCOには、スズをドーピングした酸化インジウム膜（ITO）、フッ素ドーピングの酸化スズ膜（FTO）、酸化スズ膜（TO）、アルミナドーピングの酸化亜鉛膜（AZO）などが挙げられ、これらはいずれもガラスなどの基板の上に酸化物の薄膜を形成させ、導電性を持たせたものである¹⁾。

TCOの特性を評価する上で重要なのは、可視光透過率と表面抵抗率である。人にとって可視光領域はおおよそ400~700nmといわれており、TCOは、この可視光領域での透明性が優れていなければ材料としては役に立たない。次に表面抵抗率（シート抵抗率ともいう）は、単位面積当たりの抵抗率（導電率の逆数、単位 $[\Omega/\square]$ ）の大きさを表すものであり、この値が小さいほど導電性は高くなる。つまり、可視光領域で光を通し（可視光透過率が高く）、表面抵抗率の小さい透明導電膜の作製が研究目的の一つである。

しかし、一般的に可視光透過率と表面抵抗率は相反する関係にあり、膜厚が厚くなるほど導電性が良

くなるものの透明性は低下し、逆に透明性を向上させれば、その分膜厚が薄くなるために導電性は低下する。

透明導電膜の一つであるITO（Indium Tin Oxide）は、スズを数%ドーピングした酸化インジウム薄膜をガラス基板の上に形成させたTCOである。ITOは主に液晶ディスプレイの電極材料として用いられ、可視光透過率、表面抵抗率ともに数あるTCOの中でも優れた特性を有している。それ故に需要も年々増加しており、ITOはTCOを代表する化合物である。しかし、ITOについてはいくつかの問題が提起されている。

一つは、最も重要な原料であるインジウム資源の枯渇である。インジウムは希少金属であり、天然資源としての存在量は亜鉛やアルミニウムなどに比べて非常に少ない。だがその一方で、インジウムはITOをはじめダイオードなどのハイテク製品の原料として広く用いられているため、将来的には資源が枯渇し、需給の逼迫が起こると言われている。そのため、資源的に豊富な酸化亜鉛を用いたAZOなどの代替材料の研究開発がより重要視されるようになってきた。もう一つの問題はコストである。製膜方法には、イオンプレATING法やスパッタ法などの物理蒸着（PVD: Physical Vapor Deposition）法、光CVDやMOCVDなどの化学蒸着（CVD: Chemical Vapor Deposition）法、その他ディップコーティング法やスピコート法、スプレー法など

* 秋田高専専攻科学生

が挙げられる。現在主流のスパッタ法は、硬く緻密な膜の作製が可能であるという特長があり、それによって多くの高性能な ITO が研究開発されてきた。しかし、スパッタ法をはじめ、高性能な膜の作製が可能といわれている多くの製膜方法では真空装置など大掛かりな装置を必要とするために製造コストがかかるという問題がある。

そこで本研究では、簡便な調製法であるスピコート法及びスプレー法による ITO 透明導電膜の作製条件を明らかにすることを目的とし、原料組成、原料溶液濃度について検討した。特にスピコート法においては、インジウム系原料に塩化インジウムあるいは硝酸インジウム、そしてスズ系原料に塩化スズを用い、原料化合物が表面抵抗率と可視光透過率に及ぼす影響について調べた。

2. 実験方法

2.1 スピコート法による膜作製

2.1.1 溶液調整

原料として、インジウム系に塩化インジウム $\text{InCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、または硝酸インジウム $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、スズ系に塩化スズ $\text{SnCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (いずれも (株) 高純度化学研究所) を用いた。また、インジウム系とスズ系の混合比 (mol%) は 95 : 5 で一定とした。溶液濃度は 0.01mol/l, 0.05mol/l, 0.10mol/l とし、溶媒にはエタノール ((株) ナカライテスク)、もしくはエタノールに若干量の蒸留水を加え、5 時間混合し、試料溶液とした。

2.1.2 前駆体膜作製

スピコート法により前駆体膜を作製した。前駆体膜は、スピコーター装置 (自製) にガラス基板 ((株) 松浪硝子工業 S-1126, 25mm × 25mm × 1.0 mm) をセットし、基板上に溶液を約 0.4ml 滴下後、1200rpm で高速回転させ、作製した。また、基板として用いたガラス基板は、前処理としてエタノール水溶液中で 30 分超音波洗浄した。

2.1.3 焼成

前駆体膜作製後、熱風電気炉 ((株) ライスター・ジャパン HOT AIR BLOWER HOTWIND S) にて 400°C, 10min 焼成を行い、焼成後、薄膜が形成したガラス基板は再びスピコート法により前駆体膜を積層させ、焼成を行った。この繰り返しの数を塗布回数として数え、それぞれの濃度で 5, 10, 15, 20 回の膜を作製した。

2.2 スプレー法による膜作製

2.2.1 溶液調整

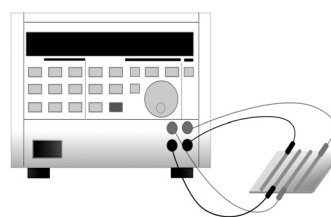
原料として、インジウム系に塩化インジウム $\text{InCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、スズ系に塩化スズ $\text{SnCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (いずれも (株) 高純度化学研究所) を用いた。また、インジウム系とスズ系の混合比 (mol%) は 95 : 5 で一定とした。溶液濃度は 0.20mol/l とし、溶媒にはエタノール ((株) ナカライテスク) を用い、5 時間混合後試料溶液とした。

2.2.2 膜作製

約 300 °C に加熱したホットプレート (ADVANTEC SR 350) 上にガラス基板 ((株) 松浪硝子工業 S-1126, 25mm × 25mm × 1.0mm) を置き、基板上約 10cm の高さからアトマイザーを用いて試料溶液を噴霧した。噴霧により基板温度が低下するため一回の噴霧ごとに 30 秒の間隔を空け、再び噴霧するといった手順を繰り返して膜を作製した。噴霧回数は 100 回, 150 回とした。

2.3 特性評価

作製した試料の特性評価として、表面抵抗率と可視光透過率を測定した。表面抵抗率の測定法を図 1 に示す。図のように、電極として銀ペースト ((株) 藤倉化成) を 5 mm 間隔に塗布し、37°C 恒温乾燥器 ((株) ADVANTEC, TVN480DA) で十分乾燥させ、4 端子法の原理に基づき測定を行った。装置には直流電源電圧モニター ((株) アドバンテスク R-6243) を用いた。また、可視光透過率の測定には紫外可視分光光度計 ((株) 日本分光 V-515) を用い、膜を塗布していないガラス基板を基準として測定した。測定域は 350 ~ 700nm とした。



$$R = V/I_0 \quad [\Omega]$$

$$\rho_s = R(W/l) \quad [\Omega/\square]$$

W : 試料幅 [mm]
l : 電極間の幅 [mm]

図 1 表面抵抗率測定方法 (四端子法)

3. スピコート法で作製した膜の特性測定結果

3.1 表面抵抗率

3.1.1 原料に塩化インジウムを用いた膜

インジウム系の原料に塩化インジウムを用いた場

湿式法による透明導電膜の作製

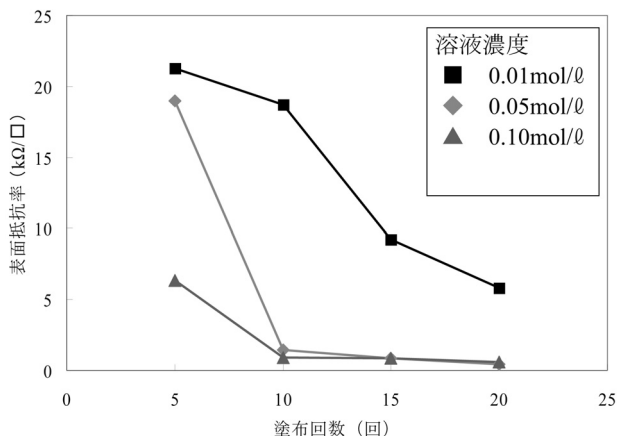


図2 表面抵抗率の塗布回数依存性
(塩化インジウムを原料とした膜)

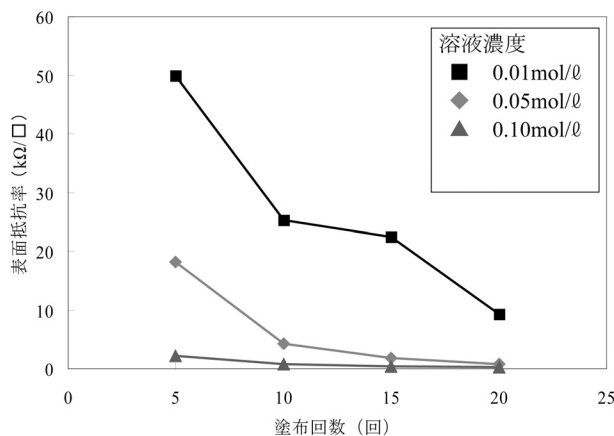


図3 表面抵抗率の塗布回数依存性
(硝酸インジウムを原料とした膜)

合の表面抵抗率の測定結果を図2に示す。縦軸には表面抵抗率、横軸には塗布回数をとっている。

グラフから、塗布回数が多くなるに従って表面抵抗率は減少する傾向を示した。また、溶液濃度が高くなるに従って表面抵抗率は減少する傾向を示した。しかし、溶液濃度が0.05mol/l, 0.10mol/lにおいて塗布回数が15回、20回となると表面抵抗率は1kΩ/□以下となり、大きな変化は見られなかった。塗布回数並びに溶液濃度の増加により表面抵抗率が減少する傾向を示したのは、塗布を繰り返すことによりITOの膜が積層され、導電性が向上したためだと考えられる。また、溶液濃度についても、濃度の増加によりスピコートに用いる試料溶液の粘度が高くなり、一回の操作で得られる膜厚が厚くなり導電性が向上したと考えられる。しかし、ある溶液濃度をを超えて高くなると一回の塗布で得られる膜厚が厚くなりすぎて十分な焼成と緻密化が出来ず、抵抗率の減少につながらなかったことが考えられる。特に、原料に塩化インジウムを用いた場合、塩化インジウムを酸素又は水蒸気存在雰囲気中で加熱して、生成する酸化インジウムは熱力学的に安定であるが、膜が厚いと酸化反応が表面に限定され、膜内部に未反応の塩化インジウムが残存し、その結果緻密な膜が得られないことが報告されている²⁾。

3.1.2 原料に硝酸インジウムを用いた膜

インジウム系の原料に硝酸インジウムを用いた場合の表面抵抗率の測定結果を図3に示す。塩化インジウムの時と同様、縦軸には表面抵抗率、横軸には塗布回数をとっている。

グラフより、硝酸インジウムの場合でも塩化インジウムと同様、塗布回数ならびに溶液濃度の増加に従って表面抵抗率は減少した。また、溶液濃度0.10

mol/lでは塗布回数5回で2.25kΩ/□であり、塗布回数10回以上で表面抵抗率が1kΩ/□以下となった。

3.2 可視光透過率

3.2.1 原料に塩化インジウムを用いた膜

インジウム系の原料に塩化インジウムを用い、各溶液濃度で20回塗布した膜の可視光透過率測定結果を図4に示す。この結果から、20回塗布したにも関わらず、全ての膜が可視光領域で高い透明性を示すことが分かった。

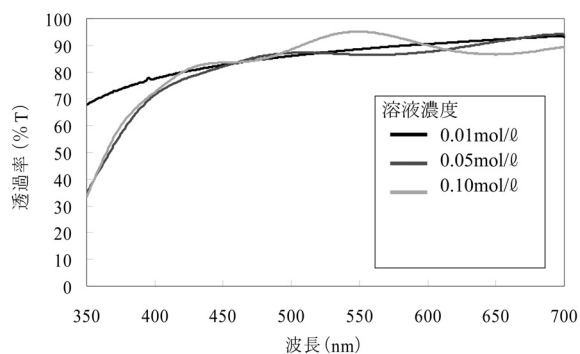


図4 可視光透過率の溶液濃度依存性
(塩化インジウムを原料とし、塗布20回行った膜)

3.2.2 原料に硝酸インジウムを用いた膜

インジウム系の原料に硝酸インジウムを用い各溶液濃度で20回塗布した膜の可視光透過率測定結果を図5に示す。グラフより、0.01mol/lの膜と0.05mol/lの膜は塩化インジウムの時と同様、非常に高い透明性の膜を得られたが、0.10mol/lでは透過率が低下した。

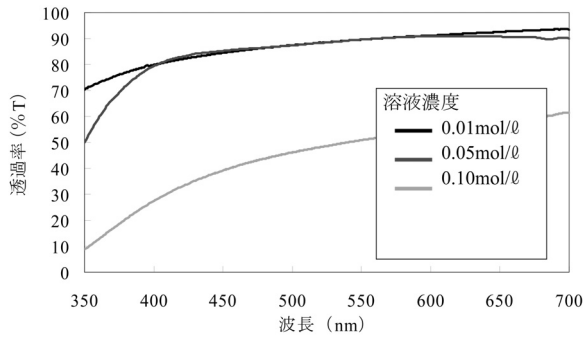


図5 可視光透過率の溶液濃度依存性
(硝酸インジウムを原料とし、塗布20回行った膜)

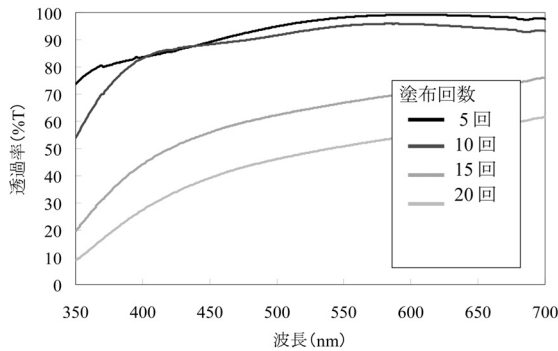


図6 塗布回数増加に伴う可視光透過率変化
(0.10mol/lの硝酸インジウムを原料とした膜)

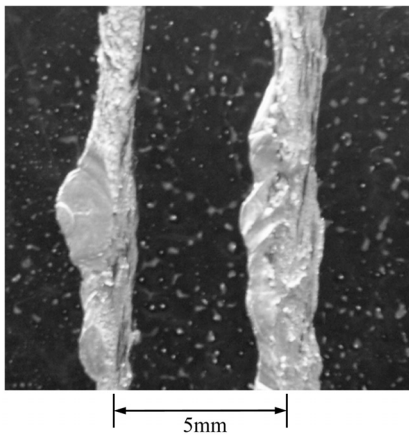


写真1 膜の表面状態
(硝酸インジウムを原料とし、塗布20回行った膜)

また、溶液濃度が一番高い0.10mol/lの膜の塗布回数増加に伴う可視光透過率の変化を図6に示す。グラフより、塗布回数が10回以下の膜では高い透過率の値を示したが、15回、20回となるにつれて透過率は減少した。これは、硝酸インジウムが溶媒であるエタノールに対して難溶であり、焼成後の膜の表面に析出物が生じていたことから、光が析出物に照

射され、散乱し、透過率が減少したと考える。その表面状態の写真を写真1に示す。写真の粒子状のものが析出物であり、縦に入った線状のものは表面抵抗率測定に用いた銀電極である。

3.3 作製したITOサンプル

スピコート法で作製したITOのサンプル写真を写真2に示す。写真の膜は硝酸インジウムを原料に用い、溶液濃度が0.01mol/lの試料で塗布を15回行ったものである。大きさは25mm×25mmで、光源は室内灯及び太陽光のみであるが、膜下の文字がハッキリと確認できる高い透明性を有する膜を作製することが出来た。

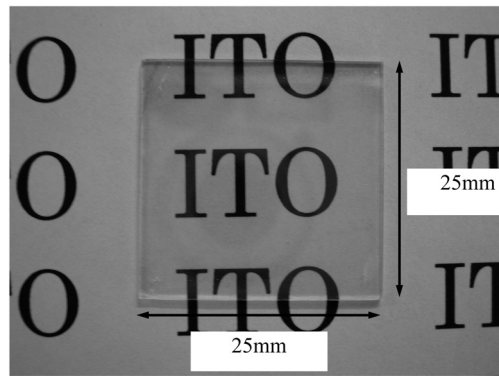


写真2 作製したITOサンプル

4. スプレー法で作製した膜の特性測定結果

4.1 表面抵抗率

スプレー法で作製した膜の表面抵抗率の測定結果を図7に示す。グラフから、噴霧回数の増加に従って表面抵抗率は減少しているのが分かる。しかし、スピコート法で作製した膜に比べると表面抵抗率

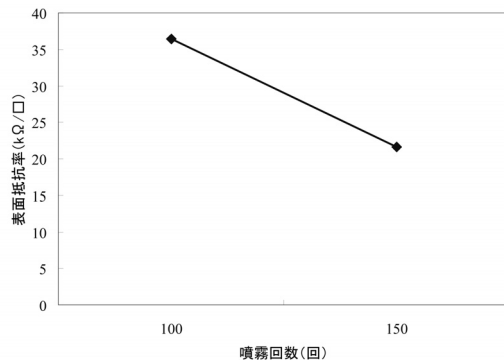


図7 噴霧回数増加に伴う表面抵抗率変化
(0.20mol/lの塩化インジウムを原料とした膜)

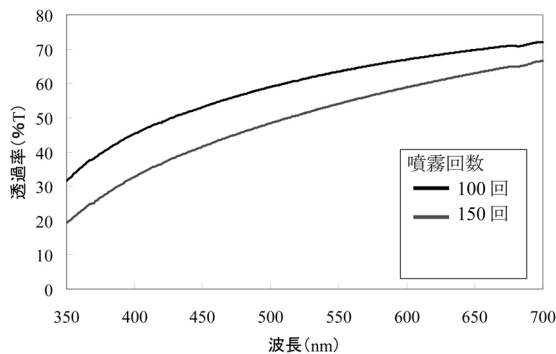


図8 噴霧回数増加に伴う可視光透過率変化
(0.20mol/lの塩化インジウムを原料とした膜)

は高い。これは、スプレー法では溶液を加熱した基板上に直接噴霧することから、粒子が均一に形成されず、膜にムラが出来、抵抗率を増加させたと考えられる。また、焼成温度がスピコート法に比べて低いために、粒子の焼結・緻密化が不十分だったと考えられる。

4.2 可視光透過率

スプレー法で作製した膜の可視光透過率を測定した結果を図8に示す。

グラフより、スピコート法で作製した膜に比べ可視光透過率が低くなっていることが分かる。スプレー法では、試料溶液が噴霧されることで熱分解し、気体状態となって酸化されて基板上に堆積していくため、表面状態が斑のようになる。その結果、透過率が減少したと考える。

5. 考察

5.1 スピコート法

スピコート法における第一の問題点は、溶液の調整であった。ITOの製膜原料として一般的な塩化インジウムは、溶媒である水にもエタノールにも易溶であるために、溶媒選択が容易であるという利点がある一方、蒸発しやすく、基板との濡れ性が悪いという欠点がある。一方硝酸インジウムは、塩化インジウムに比べ蒸発しにくく、熱分解温度が高いという特長を持つ。しかし、硝酸インジウムは水に対する溶解性は良いが、エタノールに対しては非常に悪いという問題があった。

本研究で溶媒としてエタノールを用いた理由は、エタノールは基板との濡れ性がよく、水を使った場合に比べて前駆体膜が容易に作りやすいためである。塩化インジウムをエタノールに溶解してみたところ、

すぐに溶け、時間が経っても溶液の状態は無色透明なままであった。だが、硝酸インジウムをエタノールに溶解させてみたところ、濃度が0.05mol/l以上ではほぼ不溶で、0.01mol/lの時は一時的には溶解したように見えても時間の経過とともに溶液が白濁した。そのため硝酸インジウムに限り、溶媒に少量の蒸留水を加えて完全に溶解させ試料溶液として用いた。しかし塗布回数の増加に従って膜の表面に粒子状の析出物が確認された。これは、溶液に溶けなかった硝酸インジウムがスピコート法で膜上に塗布され、凝集したものと考えられる。

硝酸インジウムは溶液濃度が0.10mol/lの時のみ、同じ条件で作製した塩化インジウムの膜よりも表面抵抗率が低くなるという結果が得られたが、しかし溶媒に対する溶解度が低いために、焼成した膜の表面に析出物が生じ、塗布回数が20回の膜で可視光透過率が他の膜に比べ半分程度に低くなった。これは、濃度が低い時には塩素が表面抵抗率に影響を与えるほど膜中に残存しなかったが、濃度が0.10mol/lと高くなったことで膜中に残存する塩素の量が多くなり、導電率を減少させたと考えられる。

5.2 スプレー法

スプレー法では、焼成した膜がスピコート法で作製した膜に比べて白濁していた。スプレー法は、原料を溶解した溶液を噴霧し、基板上に膜を形成させる方法である。膜原料は、噴霧直後に溶媒が気化し、基板に接近する際に加熱されながら気体状態で基板表面に到達する³⁾。そのため焼成温度、スプレー口径、スプレー距離が重要な因子となる。本研究ではアトマイザーを用い、焼成温度を300℃、スプレー距離を10cmとして膜を作製した。これらは一般的なスプレー法の条件に比べて低い値である。そのため、膜の焼結・緻密化が不十分で白濁したと考えられる。また、表面抵抗率は噴霧回数が多くなるに従って減少したが、スピコート法に比べて高い。これは、焼成温度が低いこと、粒子が不均一に堆積し、部分的に膜厚に差が生じたためと考えられる。

6. 結言

本研究ではスピコート法およびスプレー法によるITO透明導電膜の作製条件を明らかにすることを目的とし、原料組成、原料溶液濃度について検討した。特に、スピコート法では、原料組成にインジウム系原料として塩化インジウムイあるいは硝酸インジウム、スズ系原料として塩化スズを用い、表

面抵抗率と可視光透過率に及ぼす影響について調べた。その結果、本研究で得られた結論を以下に示す。

- 1) インジウム系の原料の違いが透明導電膜特性に及ぼす影響について検討したところ、硝酸インジウムは溶液濃度が0.10mol/lの時のみ、同じ条件で作製した塩化インジウムの膜よりも表面抵抗率が低くなったが、可視光透過率が他の膜に比べ半分程度に低下した。このことから、表面抵抗率および可視光透過率の測定結果より、インジウム系の原料として塩化インジウムが最適であることが分かった。
- 2) 試料溶液濃度など作製条件について検討したところ、表面抵抗率、可視光透過率の測定結果より、溶液濃度は0.10mol/l、塗布回数は20回が最も適当であることが分かった。但し、硝酸インジウムに関しては溶媒への溶解性を考慮する必要がある。
- 3) インジウム系の原料として塩化インジウムを用いた場合、溶液濃度が高く、塗布回数が15回以上に

おいて表面抵抗率に大きな違いが見られなくなった。透過率の低下が見られないことから、膜中に残存する塩素の影響が考えられ、一回の焼成で均一に焼結・緻密化出来るように膜作製を行う必要があることが分かった。

参考文献

- 1) 後藤謙次・川島卓也・田辺信夫，“透明導電ガラス”，フジクラ技報，第106号，pp.57-61，(2004)
- 2) 独立行政法人科学技術振興機構，ITO 透明導電膜形成用塗布液および透明導電膜の形成方法，特開2002-175733，(2007)
- 3) 日本学術振興会透明酸化物光・電子材料第166委員会，“透明導電膜の技術”，株式会社オーム社，(2007)，pp.260-262