高分子基板上に形成した ITO 膜の電気特性*

山崎 文晴^{*1}・福田 伸^{*1}・小山 正人^{*1}
中浦 誠^{*2}・須藤 和冬^{*2}

(受理1997年12月2日, 掲載決定1998年2月7日)

The Electronic Properties of ITO Film Prepared on Plastic Substrates

Fumiharu YAMAZAKI^{*1}, Shin FUKUDA^{*1}, Masato KOYAMA^{*1},
Makoto NAKAURA^{*2} and Kazufuyu SUDOH^{*2}^{*1}(Performance Material R & D Center, Mistui Chemicals, Inc.)^{*2}(MC Reserch Center, Inc.)^{*1,2}(1190 Kasama-cho Sakae-ku Yokohama 247)

(Received December 2, 1997, Accepted February 7, 1998)

The electronic properties of ITO (Indium Tin oxide) films prepared on PET (polyethylene terephthalate) substrates were investigated. ITO films were deposited with DC magnetron sputtering method using In-Sn alloy target under the condition that the minimum resistivity could be obtained with Ar and O₂ gas mixture. Organic compounds such as acetaldehyde and ethylene glycol were found to be released from PET upon heating. SIMS measurements revealed that the amount of gas released from the PET substrate is parallel to that of residual carbon in ITO films deposited on the PET substrate. This result implies the desorbed gases were incorporated into the ITO film during the deposition. When ITO film with larger carbon content was heated at 130°C for 5 hours, the carbon concentration was decreased to ~1/10 of initial. Hall measurements showed that the increase in resistivity after heat treatment was due to the decrease in the carrier density.

1. はじめに

透明導電膜であるインジウム・錫酸化物 (Indium Tin Oxide: ITO) 薄膜は液晶ディスプレイ, EL 発光体, タッチパネル等の透明電極として広く利用されており, その電気特性に関してはこれまでに多くの報告がなされている^{1,2,3}). その多くはガラス基板上に形成した ITO 膜に関するものであって, 高分子基板上の ITO 膜に関する報告は殆どなされていない. それは, 高分子基板から放出されるガス成分等が ITO 膜の電気特性に影響す

るため系統的なデータの収集が難しいためである. しかしながら, 高分子基板, 特にポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムを基板とした透明導電性フィルムは工業的にも古くから実用化されておりその電気特性を研究することは品質を安定に保つために重要である⁴). 本研究では, PET 基板上に形成した ITO 膜の電気特性と PET 基板との関連について報告する.

2. 実 験

2.1 試料作製

PET フィルム上に DC マグネトロンスパッタリング法にて ITO 膜を形成した. PET フィルムはロールから切り出しそのまま使用したもの (基板 A) と, ITO 成膜前に大気中120°Cで24時間加熱し, 予め脱ガス処理を施したもの (基板 B) との2種類を使用した. ITO 膜

* 平成9年11月6日 第38回真空に関する連合講演会で講演

^{*1} 三井化学㈱ 機能性材料研究開発センター (〒247 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地)^{*2} ㈱エム・シー・リサーチセンター (〒247 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地)

Fig. 1 Gas release curve from PET substrates. The numbers in the figure correspond to mass numbers of the gas. (a) Substrate A, (b) Substrate B.

は、 3×10^{-3} Pa 以下に減圧したチャンパーで、ターゲットにインジウム・錫合金 (In/Sn=80/20, 重量比) を用い、スパッタガスに最低抵抗値の得られるように流量比を調整したアルゴン・酸素混合ガス (流量比, アルゴン: 酸素=100: 40) を用い、室温にて成膜した。PET フィルムの厚さは125 μm , ITO 膜の厚さは110 nm とした。

2.2 PET 基板の脱ガス特性の測定

試料作製に用いた2種類の基板はITO成膜時に加熱されることを想定して、ITO成膜前に四重極質量分析計により基板加熱時に放出されるガスの量及び質量数をを測定した。

2.3 ITO 膜の評価

基板から放出されるガスがITO膜に及ぼす影響を調べるために、二次イオン質量分析法 (SIMS) を用いて、成膜されたITO膜中の炭素含有量を調べた。測定はCs⁺イオンでITO膜をスパッタエッチングしながら行い、深さ方向分布を求めた。

ホール測定法によりITO膜の抵抗率, キャリア密度, 移動度を室温にて測定した。さらに, PET基板の異なる2種類の試料を大気中で130°C, 5時間加熱し, ITO膜中の成分, 及び電気特性を前記の手法により測定した。

3. 結 果

Fig. 1にPET基板を20°C/minで150°Cまで加熱した

Fig. 2 Carbon depth profile in the ITO films on the PET substrates measured by SIMS.

時に放出されたガス成分をリアルタイムで質量分析した結果を示す。(a)は、脱ガス処理を施していない基板A, (b)は大気中120°Cで24時間加熱して脱ガス処理した基板Bについて測定した結果を示す。基板Aからは質量数15, 31, 33, 43等のガスが100°C付近から顕著に現われてくるが、脱ガス処理を施した基板Bではそれらが抑えられている。PET基板から放出されたガスをヘッドスペースサンブラによりサンプリングし、これを質量選択検出器により測定した結果、ガスは主にアセトアルデヒド、エチレングリコール、2-メチル-1,3-ジオキソランであることが分かった。質量数15が2-メチル-1,3-ジオキソランのメチル基, 31がエチレングリコール, 43がアセトアルデヒドに対応すると考えられる。なお質量数18は水分である。

Fig. 2に二次イオン質量分析より得られた、ITO膜中の炭素含有量の深さ方向分布を示す。2種類のPET基板によって炭素含有量が大きく異なりガス放出の少ない基板Bを使用して形成したITO膜は炭素含有量が少ない。このことはPET基板から放出された揮発ガス成分がITO膜中に取り込まれていることを示唆している。また、炭素が多く取り込まれた試料では、ITO膜の大気中130°Cで5時間の後熱処理により炭素含有量が1桁減少しており、炭素が膜中から抜け出したことを示唆している。

Table 1にITO膜のホール測定の結果を示す。基板の違いによりITO膜のキャリア密度, 移動度の値に違いが見られた。また、炭素が多く取り込まれている基板A上のITO膜は、後熱処理によってキャリア密度が基板Bより大きく減少し、それに伴って抵抗率が増加した。以上から、後熱処理によるキャリア密度の減少と炭

Table 1 Electronic properties of ITO films. (a) Resistivity, (b) Carrier density, (c) Mobility
(a) Resistivity $\times 10^{-4}(\Omega \cdot \text{cm})$

Heat Treatment	Substrate A	Substrate B
Before	4.94	5.26
After	5.14	5.01
Ratio	1.05	0.95

(b) Carrier density $\times 10^{20}(/ \text{cm}^3)$

Heat Treatment	Substrate A	Substrate B
Before	4.04	5.78
After	3.32	5.07
Ratio	0.82	0.88

(c) Mobility $(\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec})$

Heat Treatment	Substrate A	Substrate B
Before	31.4	20.7
After	37.0	24.4
Ratio	1.18	1.18

素含有量の減少との間に何らかの相関がある可能性が考えられる。

4. ま と め

PET フィルムを加熱することによりアセトアルデヒド等の有機成分が放出され、これらは ITO の成膜中に取り込まれ、SIMS 測定では炭素として検出される。炭素の取り込まれた ITO 膜を加熱処理すると、炭素は膜中から抜けキャリア密度が減少し、膜の抵抗率は上昇する。

〔文 献〕

- 1) 高井 治：表面技術，Vol. 42, No.2 (1992)，2.
- 2) S. Honda, A. Tsujimoto, M. Watamori and K. Oura: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 33 (1994), L1257.
- 3) S. Honda, A. Tsujimoto, M. Watamori and K. Oura: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34 (1995), L1386.
- 4) 岡庭 宏，杉山征人，御子柴均，側島重信，三谷雄二：日経エレクトロニクス (1978. 10. 30)，76.