透明導電性薄膜の機械的作製法の開発*

大竹 尚 登^{*1}, 角 田 寛 純^{*2}
安 原 鋭 幸^{*1}, 加 藤 和 典^{*1}

Preparation of Transparent Conducting Oxide Films by Mechanical Process

Naoto OTAKE, Hirozumi TSUNODA,
Toshiyuki YASUHARA and Kazunori KATO

Transparent conducting thin films made of Indium oxide (In_2O_3) have been prepared by a mechanical process composed of rolling and oxidizing stages without vacuum processes. The In ingot was rolled to approximately $5\mu\text{m}$ in thick first, and then the In sheet was pretreated by corona discharge in the air. Finally, the sheet was annealed in a furnace in the temperature range from 300°C to 700°C . The corona discharge pretreatment was found to have an important role to oxidize the In sheets due to the introduction of the oxygen species through micro pits formed by electron and ion bombardments. The transmission coefficient of the In_2O_3 film prepared by this process was 40%, when the corona discharge time was 3 h and heat treatment temperature was 700°C . The resistivity of this ITO film was $8.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$ according to the conventional four-probe measurement.

Key Words: Transparent Conducting Thin Films, In_2O_3 , Corona Discharge, Rolling, Oxidation

1. はじめに

酸化インジウム (Indium Oxide: In_2O_3) は, 高い可視光透過率および赤外線反射率を有し, 酸素欠損により導電性を生ずる機能性材料である⁽¹⁾. また, これに5~10wt.%のスズをドーピングしたスズドープ酸化インジウム (Indium-Tin-Oxide: ITO) は, 高い導電性を有し⁽²⁾, 液晶素子⁽³⁾, 調光ガラス⁽⁴⁾, 太陽電池⁽⁵⁾等の透明電極として幅広く使用されており, 今後ますますの利用拡大が期待されている. 現在, これらの薄膜は主に電子ビーム蒸着法⁽⁶⁾, スパッタリング法⁽⁷⁾, 活性化蒸着法⁽⁸⁾, 熱分解法⁽⁹⁾等の気相合成法により作製されており, 抵抗率の低い膜が得られている. しかし, 従来の透明導電性膜は液晶素子駆動用の約 $0.5\mu\text{m}$ 厚さの薄膜の形成を対象としていることから, 厚い膜を合成するには多大な時間を要する問題がある.

透明導電性材料を, 比較的大電流を必要とする場合の電極材料やヒーター等のシート状の透明電極に適用する場合には, 数~数十 μm 厚さの膜が必要になることから, 塑性加工等の高効率プロセスにより作製できれば, 薄膜プロセスと比較して環境面・コスト面及び設備

面において有利であると考えられる. シート状のセラミックスの作製法としては, 粉末を原料としてロールを利用した成形法や⁽¹⁰⁾, 酸化物超電導膜の作製に用いられているドクターブレード法⁽¹¹⁾等が挙げられるが, いずれも原料の一次粒を化学反応なしにそのまま焼結させて膜または薄板を作製させるプロセスなので, 変形なしに数 μm ~数十 μm の薄い膜を作製するのは難しく, また焼結体であるため粒界散乱の影響を受けやすいことから, 透明導電性薄膜の作製法としては適当でない.

本研究は, 薄膜プロセスを用いずに機械的なプロセスのみにより酸化物セラミックス薄膜を作製するプロセスを確立することを目的に, その第一段として透明導電性薄膜を対象とし, 圧延によりIn箔を作製してそれを酸化させることにより In_2O_3 薄膜を得るプロセスを提案し, その膜の特性評価を行うことを目的としたものである.

2. インジウム箔の作製

本研究で提案する透明導電性薄膜作製プロセスの概略を図1に示す. まず, 圧延によりインジウム(In)塊を3~20 μm の箔にする. この箔にコロナ放電前処理を行い, さらに大気中で熱処理を行うことにより酸化させて In_2O_3 を得るを試みる.

* 原稿受付 1998年8月27日.

*¹ 正員, 東京工業大学工学部 (☎ 152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1).*² 東京工業大学大学院.

E-mail: ohtaken@mech.titech.ac.jp

Fig.1 Mechanical process proposed in this study to fabricate In_2O_3 films from In ingot.

Fig.2 Stress-strain diagram of pure In.

そこで圧延実験に先だって、実験に用いる In 塊の機械的特性を調べた。用いた In の純度は、99.99%以上である。In は鉛より軟質な金属で、再結晶温度は 100°C と低く、銀色を呈している。その大きい変形能を利用して超真空容器の封止材等に用いられるが、圧延についてはこれまでに詳細な報告がなく、また機械的性質についても報告が少ないので⁽¹²⁾、まず In 塊の圧縮試験を行って応力-ひずみ関係を調べた。実験には予め型に流し込んで作製した直径 10mm、高さ 30mm の円筒形の In 塊を用い、室温で冷却せずに圧縮試験を行った。その結果を図 2 に示す。鉛等の他の軟質金属と同様にきわめて低い比例限度を有し、ひずみ速度 $10.4 \sim 42.5 \text{ s}^{-1}$ においては変形抵抗に大きな差異のないことがわかる。また、図から求められる変形抵抗は $50 \sim 100 \text{ MPa}$ 程度と小さく、きわめて塑性変形しやすい材料であることがわかる。

Table 1 Rolling conditions of In ingot

Roll Diameter	150 mm
Inlet thickness	0.66 mm
Strip width	2 mm
Reduction	0.022 mm/pass
Pass times	30
Front tension	0 N
Back tension	0 N
Lubricants	Oil ($630\text{mm}^2/\text{s}$), Water, Acetone, Methanol

Fig.3 Optical photographs of rolled In sheets with (a) water lubrication and (b) methanol lubrication.

この In 塊を圧延機により圧延した。圧延条件を表 1 に示す。軟質金属の圧延の場合には一般に圧延荷重及び圧下率を小さくする必要がある。また、In は他の金属とのぬれの良い材料で焼付きも心配されることから、ロール径は 150mm と十分に大きいものを用い、パス回数を大きくして箔状の In を作製することを試みた。In 塊の初期厚さは 0.66mm とした。用いた潤滑剤は、潤滑油（動粘度 $630\text{mm}^2/\text{s}$ ）、水、メタノール及びアセトンである。潤滑油を用いた場合、粘度が大きいために圧延中に潤滑の不均一が生じ、2~3 パスで破断した。また、アセトンを用いた場合、アセトンの存在する部分は良好に圧延されるが、揮発性が大きいために圧延中にアセトンが蒸発して無潤滑になる部分ができるために安定した圧延を行うことができなかった。そこで、粘度の低い水、メタノールを用いて実験を行った。それにより得られたインジウム箔の写真を図 3 に示す。水を用いた場合、ロールとのぬれが悪く滴状になるため、潤滑効果は低く、(a) のように $17 \mu\text{m}$ の厚さで破断した。これに対してメタノールを用いた場合、In、ロール双方とのぬれが良好であるため、(b) に示すように破断を生ぜずに厚さ $3 \mu\text{m}$ まで圧延することができた。

次に、圧延時の加工硬化について調べた。図 4 に 5 パスの圧延を行ったときのマイクロビッカース硬さの変化を示す。このときの圧下量は 0.067mm と圧延時の約 3 倍の量とした。ビッカース硬さの測定荷重は 25g で、測定値は試料内の 5 カ所の平均値をとったものである。箔の硬さはパス数が増加してもほとんど変化しないことがわ

Fig.4 Variation of Vickers hardness of In sheet: Hv with rolling times (Reduction was 0.067 mm/pass).

かる。これは、Inの再結晶温度が約100℃と低いために、圧延中に再結晶するためと考えられる。

これらのことから、メタノールを潤滑剤として用いて圧延することにより、厚さ0.66mmのIn塊を3μmまで圧延できることがわかった。

3. インジウム箔の酸化プロセスの検討

次に、この箔の酸化について検討を行った。まず、In箔をそのまま大気中で熱処理したところ、600℃まで温度を上昇させても酸化はほとんどみられず、700℃で酸化が認められたが、箔が大きく変形し、平坦な膜は得られなかった。そこで、大気雰囲気での酸化処理の前にコロナ放電処理を行うことを試みた。このコロナ放電前処理は、大気中のコロナ放電により生ずる活性酸素種を酸化反応に積極的に利用することを期待したものである。半導体製造プロセスにおいても、SiO₂絶縁層の表面電荷を制御するのに酸素雰囲気下でのコロナ放電処理が有効であることが指摘されている⁽¹³⁾。

まず、In箔をアセトンにより超音波洗浄した後、図5に示すように厚さ1.0 mmのガラス (BK7) 基板の上に、直径0.1 mmのW線の電極を箔の上部に設置して±6500 Vの直流電圧を印加することによりコロナ放電を発生させる。この際、In箔への電子衝撃を低減させるためにIn箔の周囲を取り囲むようにタングステン製

Fig.5 Schematics of corona discharge pretreatment setup.

Table 2 Corona discharge pretreatment condition

Cathode voltage	-6500 V
Anode voltage	6500 V
Distance	13 mm
Atmosphere	in the air
Treatment time	0 ~ 6 h

Table 3 Heat treatment condition

Temperature	300 ~ 700 °C
Holding time	1 h
Cooling time	12 h (in furnace)

の補助電極を配してコロナ放電処理実験を行った。実験条件を表2に示す。このコロナ放電処理後に、大気中で電気炉による熱処理を行った。その条件を表3に示す。熱処理時間は1 hで一定とし、炉内が設定温度になってからガラスに乗せたまま試料を挿入した。

各プロセスによりInの組織及び組成がどのように変化するかについて、SEM観察、X線分析により検討した。

圧延後、コロナ放電前処理後、熱処理後の試料表面のSEM写真を図6に示す。いずれも反射電子による凹凸像

Fig.6 Backscattering electron microscopic photographs of surface of a film (a) after rolling, (b) after corona discharge pretreatment for 6h, and (c) after heat treatment for 1h at 700°C.

Fig.7 EDAX analysis results of In sheet after corona discharge pretreatment for 3 h. (a) indicates secondary electron image of the surface of the In sheet, and (b), (c) and (d) correspond to two dimensional atomic mapping results of In, O and N, respectively.

であり、圧延後のIn箔の厚さは約 $5\mu\text{m}$ で、コロナ放電前処理時間は6h、熱処理温度は 700°C である。圧延後の写真からは、圧延による傷がみられるほかは、平坦な面になっていることがわかる。コロナ放電処理後は、細かい凹凸がみられ、表面が放電処理によりわずかに荒れたことがわかる。これは、インジウムを陽極上に置いているために電子衝撃及び負イオン衝撃を受けることにより形成されたものと考えられる。そして、熱処理後ではコロナ放電処理後とほぼ同様の細かい凹凸がみられ、膜が微結晶からなっていることがわかる。黒く見える部分は、若干周囲より窪んでおり、これは、熱処理中に膜が若干変形したためと考えられる。

コロナ放電により試料表面性状が変化することがわかったので、このときにその組成が変化するかどうかについてEDAX（エネルギー分散形X線分析装置）により検討した。その結果を図7に示す。(a)のコロナ放電後の箔表面のSEM像で、左側の部分はマスクを配してコロナ放電処理を行わなかった部分、右側に行った部分である。そのIn, O, Nのマッピングを行ったのがそれぞれ(b)～(d)である。これを見ると、InとNは放電の影響を全く受けていないのに対して、Oはコロナ放電によりその膜に含まれる量が大きく増大していることがわかる。

これらのことから、コロナ放電を行うことによりIn箔の表面が電子衝撃及びイオン衝撃を受けて表面に細かい凹凸が形成されて、それを通じてコロナ放電処理時だけでなく熱処理時にも酸化が促進されるものと考えられる。

これらの膜の結晶性をX線回折により評価した。その結果を図8に示す。圧延後のIn箔からはほぼInのみのピークがみられる。これにコロナ放電処理を加えても、 In_2O_3 のピークはほとんどみられず、箔全体としてはそれほど酸化の進んでいないことがわかる。また、低角度側のブロードなピークの存在から、この箔の一部がアモルファス状態であることが示され、先のEDAXの結果とあわせて判断すると、表面付近が酸素の存在によりアモルファス化していると考えられる。そして、(c)の熱処理後ではInのピークは消失し、 In_2O_3 のみのピークがみられることから、コロナ放電前処理後に大気中で熱処理することにより、 In_2O_3 膜の得られること

Fig.8 X-ray diffraction patterns of In sheet (a) after rolling, (b) after corona discharge pretreatment for 6 h, and (c) after heat treatment at 700°C for 1h.

がわかった。X線回折のピークが鋭いことから、結晶性の膜と考えられるが、低角度側にブロードなピークがみられることから、酸素欠損したアモルファス状態の組織を含んでいると考えられる。

4. 光学的・電気的特性の評価

まず、作製した膜の可視光透過率にコロナ放電処理及び熱処理条件がどのような影響を及ぼすかについて検討した。透過率はアルゴンイオンレーザーのマルチラインモードの光を透過させて透過量をカロリメーターで測定し、試料のない場合に対する透過光のエネルギーの割合を表したものである。測定に用いたレーザー光の主波長は488nm及び514.5nmで、青及び緑色の可視光である。

測定結果を図9に示す。横軸には熱処理温度をとっている。熱処理の時間は1hとし、その後炉内で徐冷した。コロナ放電時間は、1から6hの間の6条件で変化させ、グラフにはコロナ放電なしの場合及び1h、6hのコロナ放電処理を行ったときの透過率を代表としてプロットしている。また、比較のために膜を取り付けていないガラス板のみの場合のデータも示してある。

これより、コロナ放電前処理を行わない場合には600

Fig.9 Effects of corona discharge pretreatment time and annealing temperature on transmission coefficient of films. Every film was mounted on a glass substrate.

℃まで熱処理温度を上昇させても透過率がほとんど0であるのに対し、2hのコロナ放電処理を行うことにより、熱処理温度が500℃と低くても約20%の透過率を有する膜が得られていることがわかる。また、コロナ放電時間を6hと長くしても熱処理温度が600℃以下の場合には処理時間2hの場合と顕著な差はみられないが、熱処理温度を700℃とすることにより約40%の透過率を有する膜が得られることがわかる。さらにコロナ放電時間を6hより増加させても、透過率は35～40%でほとんど増加しなかった。

500℃、600℃の熱処理温度の場合に透過率がコロナ放電時間に依らないのは、コロナ放電により導入されるIn箔表面の微小ピットの深さが処理時間によらずほぼ一定であり、酸素の内部濃度分布も同程度であるためと考えられる。また、熱処理温度が700℃の場合には、ピットがなくとも酸素が内部に侵入して酸化が進むが、同時に箔の変形も生じるためにピット密度の小さい処理時間2hの場合には、変形によりピットが消失するためにコロナ放電処理を行わない場合と酸化の程度がほぼ同様であり、処理時間が6hの場合には図6(c)のように微小ピット密度が大きいためその効果が熱処理時にも残存するので、酸化が進み透過率の高いIn₂O₃膜が得られるものと考えられる。

これらのことから、コロナ放電処理時間を6hと長くして高温で熱処理することが高い透過率を有する膜を得るのに有効であることがわかった。ただし、熱処理温度を800℃とすると膜が著しく変形し、膜厚も熱処理前より大きくなってしまいうので、熱処理温度は700℃程度が妥当であると考えられる。コロナ放電時間6h、熱処理温度700℃で得られた膜の写真を図10に示す。裏の文字が見える程度に透明であることがわかる。写真の

Fig.11 Dependence of specific resistance of films versus corona discharge pretreatment time.

Fig.10 Optical photograph of an In_2O_3 sheet on a character.

上部のように一部不透明な部分がみられるが、これは前処理時のコロナ放電が特に周辺部で均一でないためと考えられる。

次に、得られた膜の電気抵抗率がコロナ放電時間によりどのように変化するかについて検討した。この際、熱処理条件は 700°C 、1hで一定とし、膜質の均一な膜の中央部で測定を行った。その結果を図11に示す。測定は四端子測定法で行った。コロナ放電処理を行わない場合には、 $10^{-8} \Omega \cdot m$ オーダーの低い抵抗率を示すことがわかる。この膜は透過率の低い膜であることから、酸化が十分でなく金属Inの特性の強い膜であるためと考えられる。そして、コロナ放電処理時間を増加させるとともに膜の酸化が進むために抵抗率は増加し、約3hで $8 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$ 程度の値で飽和していることがわかる。この値は、現在液晶素子駆動用として用いられているITO薄膜の値とほぼ同じである。

In_2O_3 はbixbyte形の結晶構造を有する直接遷移のバンドギャップが 3.75eV の半導体であり⁽¹⁴⁾、完全な単結晶は絶縁体的な振る舞いをするが、わずかな酸素原子($\text{In}_2\text{O}_{3-x}$, 欠損量: $x < 0.01$)が欠損することによりn型半導体と同様の導電性を有することが報告されている⁽¹⁵⁾。しかしX線回折及び透過率測定の結果から、本研究で得られた膜の酸素欠損率はこの値より大きいと考

えられ、導電性はわずかに存在するアモルファス状態のIn及びInの酸化物によるものと考えられる。

以上のことから、本研究で提案したプロセスにおいて、In塊の圧延によりIn箔を得、3hのコロナ放電前処理を施した後に大気中で 700°C 、1hの熱処理を行うことにより、厚さ $5 \mu\text{m}$ で透過率40%を有し、かつ抵抗率が $8 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$ 程度の透明導電性薄膜を作製できることがわかった。

5. ま と め

本研究は、真空装置を用いない機械のプロセスのみにより酸化インジウム(In_2O_3)薄膜の作製を試みたものである。得られた結論を以下に示す。

1. In塊を圧延して箔を作製し、その箔にコロナ放電前処理を施した後に大気中で熱処理を行うことによる In_2O_3 薄膜の作製プロセスを提案した。
2. メタノールを潤滑剤として用いて圧延することにより、一般に圧延の困難なIn塊を厚さ $3 \mu\text{m}$ まで圧延できることがわかった。
3. 通常の大気中の熱処理ではほとんど酸化しないIn箔にコロナ放電処理を施すことにより、In箔の表面が電子衝撃及びイオン衝撃を受けて表面に細かい凹凸が形成され、それを通じてコロナ放電時及び熱処理時にIn箔が酸化されることがわかった。
4. 本研究で提案したプロセスにおいて、In塊の圧延によりIn箔を得、3hのコロナ放電前処理を施した後に大気中で 700°C 、1hの熱処理を行うことにより、厚さ $5 \mu\text{m}$ で透過率40%を有し、かつ抵抗率が $8 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$ 程度の結晶性の In_2O_3 からなる透明導電性薄膜を作製できることがわかった。

文 献

- (1) Z. M. Jarzebski, *Phys. Stat. Sol.*, 71-13(1982) 13-41.
- (2) I. Hamberg and C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.*, 60 (1986) R123-126.
- (3) T. Kamimori, J. Nagagi and K. Suzuki, *Sol. Energy Mater.* 16 (1987) 27-29.
- (4) 河原秀夫, 齊藤靖弘, 応用物理, 62(1993) 343-348.
- (5) H. Kobayashi, Y. Ishida, Y. Nakato and H. Tsubomura, *J. Appl. Phys.*, 69(1991) 1736-1741.
- (6) N. Rucker and K. J. Becker, *Thin Solid Films*, 53 (1978) 163-168.
- (7) T. Ishida, H. Kobayashi and Y. Nakano, *J. Appl. Phys.* 73(1993) 4344-4349.
- (8) Y. Shigesato, S. Takaki and T. Haranoh, *J. Appl. Phys.*, 71(1992) 3356-3359.

- (9) T. Furusaki, K. Kodaira, M. Yamamoto S. Shimada and
T. Matsushita, *Mat. Res. Bull.*, 21(1986) 995-998.
 - (10) 眞崎才次, 黎 俊初, 久保勝司, 塑性と加工, 36(1995)
762-767.
 - (11) J. Kase, T. Moritomo, K. Togano, H. Kumakura, D. R.
Dietderich and H. Maeda, *IEEE Trans. Magn.*, 27(1991)
1254-1259.
 - (12) M. T. Ludwick, *Indium*, (1959) 103, The Indium
Corporation of America.
 - (13) R. B. Comizzoli, *J. Electrochem. Soc.*, 134
(1987) 424-429.
 - (14) R. L. Weiher and R. P. Ley, *J. Appl. Phys.*, 37(1966)
299-305.
 - (15) R. L. Weiher, *J. Appl. Phys.*, 33(1962) 2824-2829.
-