JAIST Repository
https://dspace.jaist.ac.jp/

Title	ITOゲル薄膜の分子間力評価とその有用性
Author(s)	廣瀬，大亮
Citation	
Issue Date	2011-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/9725
Rights	
Description	Supervisor:下田　達也，マテリアルサイエンス研究科，修士

JAIST
JAPAN
ADVANCED INSTITUTE OF
SCIENCE AND TECHNOLOGY

Japan Advanced Institute of Science and Technology

A14p5

ITO ゲル薄膜の分子間力評価とその有用性

廣瀬大亮（下田研究室）

はじめに：近年、セラミックス材料において種々の魅力的な特性が見出され、新しい電子デバイスの新規薄膜材料として研究が進んでいる。その中で低炭素排出の観点から、セラミックスの製膜法として液体からゲルを経て結晶化させるゾルゲルプロセスが注目されている。薄膜品質の向上には、ゲルの状態を知ることが重要である。しかしながら、X 線回折のような既存の構造・状態解析法では規則性のない複雑で柔軟な構造を持つゲルの状態を知ることは難しい。そこで、我々はゲルの状態を数値化する方法の一つとして、光学的測定と接触角測定よるゲル薄膜の表面エネルギー評価を試みた。さらに、表面エネルギー評価による結果と、従来用いられる方法による解析結果との比較を行うことで、ゲル状態評価における分子間力評価の有用性について検証を行った。

実験：ITO ゾルゲル溶液(5% Sn：高純度化学社製)を専用の希釈液で 2 倍希釈をしたものを、SiO_2 基板上にスピンコート法で製膜した。塗布膜試料を 150℃から 600℃までの異なる温度で焼成しゲル薄膜試料を作製した。まず、硬さ測定、TG-DTA、FT-IR、Hall 効果測定、XRD、XAFS 解析といった従来法で、溶液から結晶化までの構造等の変化を詳しく解析した。

次に、新たな試みとしてゲル薄膜の屈折率の波長依存性を多波長分光エリプソメーターで求めた。屈折率から、各ゲル膜のスペクトルパラメーターを評価しハマカー定数を算出した。算出には Lifshitz van der Waals 理論を基にした Simple Spectral Method を用いた。ハマカー定数から表面エネルギーを算出した。また、表面エネルギーの別の評価手法として接触角測定を利用した。本実験では、van Oss の理論を用い、表面自由エネルギーを Lifshitz van der Waals 項とドナーとアクセプター項の 3 成分に分け、ゲル薄膜試料を、水、ジヨードメタン、エチレングリコールの 3 液で接触角測定し、3 成分を算出した。この値と光学的手法から得た表面エネルギーとの比較を行った。

結果と考察：従来の方法により次の結果を得た。(1)硬さ測定では、焼成温度の上昇につれて薄膜の硬さが増加した。(2)溶液の TG-DTA 測定では、300℃付近から発熱反応がみられた(Fig.1)。(3) FT-IR では、300℃までの薄膜には有機物が存在していることを確認した。(4)Hall 効果測定において、325℃以下の焼成薄膜まで ITO 結晶の特徴であるキャリアが少ないことが確認できた。(5)XRD より、450℃以上の焼成で ITO 結晶の特徴的なピークがみられた(Fig.2)。(6)225℃焼成薄膜の XAFS 解析では、In の第二隣接原子の配位数が結晶に比べて半減していることが分かった。

光学的手法と接触角から求めた焼成薄膜の表面エネルギーの比較を Fig.3 に示す。光学的手法よる表面エネルギー(光学表面エネルギー)は 150℃～300℃にかけて上昇し、接触角測定から求めた値(接触角表面エネルギー)と良い一致を示した。しかし、300℃以上では 2 つの値に差が現れた。光学表面エネルギーは、一旦低下して約 30 mJ/m^2 の一定値をとる。一方、接触角表面エネルギーは 50 mJ/m^2 の値で飽和した。この飽和はジヨードメタンの表面エネルギーが 50 mJ/m^2 であることによる。光学表面エネルギーは、凝集エネルギーが van der Waals 的なものであるという仮定に基づいており、一方の接 a 触角測定は、表面に現れる全ての相互作用を評価する。300℃まで両者の表面エネルギーが一致したことは、ゲルの状態では van der Waals 的な結合が支配的であることを示唆している。しかし、300℃以上で結晶化が始まると結合はイオン結合あるいは共有結合的な強い結合になり、もはや光学表面エネルギーから薄膜の凝集エネルギーを評価できない。これが、300℃以上で光学表面エネルギーの値が急変する理由と推定される。

以上の結果より、ゲル薄膜は物理ゲルの状態であり、焼成温度上昇に伴い結合が強固になってゆき、300℃以上の焼成によって化学的結合(結晶化)が始まることが推測できた。(1)の結果は、焼成温度に伴う表面エネルギーの上昇と対応し、(2)から(5)にかけては、300℃以上の焼成による薄膜の結晶化に対応するといえる。(6)の結果は、225℃焼成の薄膜は、ミクロゲルクラスターで構成されていることを示唆している。これは、物理ゲルの状態と対応する。このように、(1)~(6)の結果は、表面エネルギー評価からの推測と良い一致を示している。結論として、結晶化前のゲルの状態を評価する方法として表面エネルギー測定が有効であることがわかった。

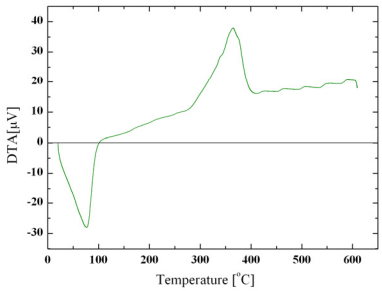

Fig.1 ITO 溶液の DTA

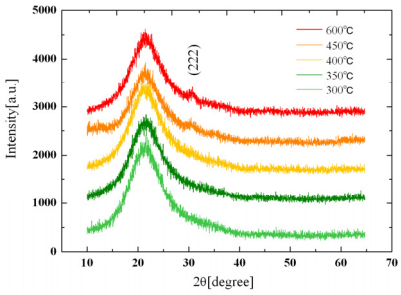

Fig.2 焼成薄膜の XRD スペクトル

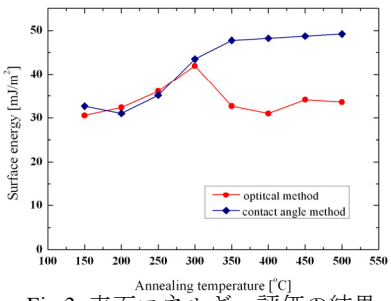

Fig.3 表面エネルギー評価の結果

【Keyword】ゾルゲル法、ITO、van der Waals 力、表面エネルギー