

ITO ゲル薄膜の Hamaker 定数の評価

Estimation of Hamaker constant for ITO gel thin films

北陸先端大¹, JST ERATO 下田ナノ液体プロジェクト²○廣瀬 大亮¹, 金田 敏彦², 増田 貴史², 深田 和宏¹, 下田 達也^{1,2}JAIST¹, ERATO SHIMODA Nano-Liquid Process Project, JST²○Daisuke Hirose¹, Toshihiko Kaneda², Takashi Masuda², Kazuhiro Fukada¹ and Tatsuya Shimoda^{1,2}E-mail: s0930063@jaist.ac.jp

はじめに：低炭素排出プロセスの観点から、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。薄膜の品質を向上させるためには、ゲルの状態を知ることが重要である。しかしながら、規則性のない複雑で柔軟な構造を持つゲルは、X 線回折のような既存の構造・状態解析法ではその状態を知ることは難しい。そこで、我々は光学的測定によってゲル薄膜の Hamaker 定数を算出しそれをゲルの物性や薄膜形成プロセスと結びつける研究を行っている。今回は、Hamaker 定数から計算した表面エネルギーと接触角測定から計算した表面エネルギーとの比較を行い、ゲル状態の評価における光学測定の有効性について検証を行った。

実験：ITO ゼルゲル溶液(5% Sn：高純度化学社製)を希釈液で 2 倍希釈し、SiO₂ 基板上にスピコート法で製膜した。薄膜試料を 150°C から 500°C までの各温度で焼成し異なる状態の薄膜試料を作成した。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。Hamaker 定数の算出は、Lifshitz vdW 理論を基にした Simple spectral method を用いた。屈折率から、各薄膜のスペクトルパラメーター(Cuv, ω uv)を導出した。UV 領域のパラメーターが主に寄与するとして、スペクトルパラメーターから Hamaker 定数を算出した[1,2]。さらに、薄膜の表面エネルギーを接触角測定によって評価した。本実験では、van Oss の理論に基づき表面エネルギーを $\gamma = \gamma^{LW} + 2(\gamma^+ \gamma^-)^{1/2}$ として Lifshitz vdW 項とドナー項とアクセプター項の 3 成分に分けて考えた。各温度で焼成した薄膜試料上の水、ジヨードメタン、エチレングリコールの 3 液の接触角を測定し、薄膜の表面エネルギーにおける Lifshitz vdW 成分 γ^{LW} の算出を行った[3]。計算に使用した各溶液の表面エネルギーの各成分の値は文献[3]を参照した。Hamaker 定数からも表面エネルギーを算出し、接触角で得た γ^{LW} と比較を行った。また TG-DTA によって溶液から結晶化までの変化を観測した。

結果と考察：評価した Hamaker 定数を Table.1 に示す。光学的手法と接触角測定から求めた薄膜の表面エネルギーの Lifshitz vdW 成分 γ^{LW} との比較を Fig.1 に示す。Hamaker 定数より算出した表面エネルギー(光学表面エネルギー)は 150°C ~ 300°C にかけて上昇し、接触角測定から求めた γ^{LW} (接触角表面エネルギー)と良い一致を示した。しかし、300°C 以上では 2 つの手法からの値に差が現れた。光学表面エネルギーは、一旦低下して 30mJ/m² 強の一定値をとった。一方、接触角表面エネルギーは 50mJ/m² の値で飽和した。この飽和はジヨードメタンの γ^{LW} が 50.8mJ/m² であることによっている。Fig.2 に ITO ゼルゲル溶液の TG-DTA を示した。300°C 付近から発熱によるピークが観測され、結晶化の開始が 300°C 付近にあることが分かる。光学表面エネルギーは、凝集エネルギーが van der Waals エネルギー的なものであるという仮定に基づいているので、300°C までは接触角表面エネルギーと一致したことは、ゲルの状態は 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°C 以上で一旦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予測できない。これが、300°C 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。結論として、結晶化前のゲルの状態を評価する方法、あるいは結晶化開始点を知る方法として光学的な測定が有効であることが確認できた。

Table.1 Hamaker constant

Annealing Temp.(°C)	Hamaker Const.($\times 10^{-20}$ J)
150	6.27
200	6.64
250	7.41
300	8.61
350	6.71
400	6.36
450	7.00
500	6.89

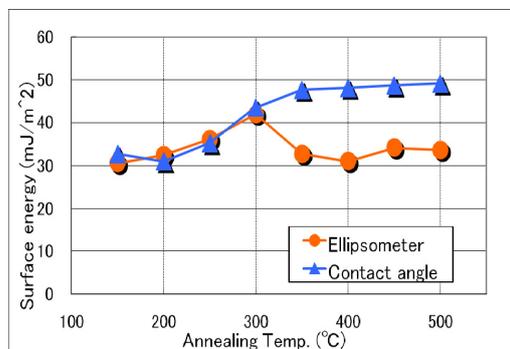


Fig.1 Comparison surface energies of two methods

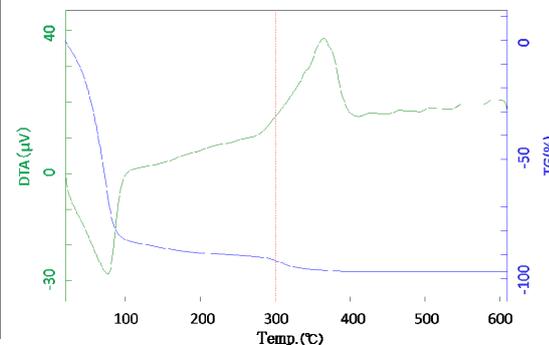


Fig.2 TG-DTA of ITO solution

参考文献

- [1] T. Masuda, et al., Journal of Colloid and Interface Science 340 (2009) 298-305
 [2] Bergstrom, et al., Journal of the American Ceramic Society 79 (1996) 339-348
 [3] C. Della Voppe, et al., Journal of Colloid and Science 271 (2004) 434-453