

ITO 溶液からゲルへの乾燥過程における構造変化の解析

Analysis of structure change from ITO solution to gel on drying process

北陸先端科学技術大学院大学¹, JST-ERATO² JSR 株式会社³○廣瀬 大亮^{1,2}, 村上 嘉崇^{2,3}, 下田 達也^{1,2},JAIST¹, JST-ERATO², JSR Corp.³, ○Daisuke Hirose^{1,2}, Yoshitaka Murakami², Tatsuya Shimoda^{1,2}

E-mail: d-hirose@jaist.ac.jp

はじめに 金属酸化物は絶縁体性、超伝導性や強誘電性といった様々な特性を示す。一方、液体プロセスが金属酸化物の作製法として注目されている。液体プロセスは、溶液から中間体ゲルを経て固体を得る手法で、電子デバイス作製にも用いられ、低環境負荷、高材料効率、高スループットという特徴をもつ。しかし、液体プロセスによるデバイスは、従来方法によるデバイスに比べて特性が低いのが現状である。理由として、溶液から固体化までの形成メカニズムが不明のためプロセスが最適化されていないことが挙げられる。溶液及び中間体の状態とその変化の過程が詳細に解明できると、液体プロセスによる薄膜やデバイスの特性を向上が計れる。当研究室では、透明導電体・半導体である Indium Tin Oxide (ITO) に注目し、これまでに高エネルギーX線回折等を用いて ITO 溶液及び ITO ゲルの構造解析を行ってきた。今回は、溶液からゲルまでの形成する乾燥過程を解析し、その過程を明らかにすることを目的とした。

【実験】 ITO 溶液には、In と Sn の重量比を 95:5、プロピオン酸を溶媒とした有機酸塩系溶液を用いた。TG-DTA 解析から、溶液は 100℃から 225℃まで、ゲルの状態であることがわかっている。今回は高感度反射 FT-IR を用いて溶液の乾燥過程を追った。溶液を Pt 基板に滴下し室温で溶液を乾燥させ、そのときの溶液の状態を経時的に FT-IR により評価した。参照試料として溶媒のプロピオン酸(PrA)、溶質のインジウムアセチルアセトナート(In-Acac)及び 100℃で乾燥させた ITO ゲルも測定した。また、カルボキシル基(COO)の配位子の指標として酢酸インジウムの測定も行った。

【結果と考察】 FT-IR の結果を Fig. 1 に示す。乾燥中の溶液では、PrA に対応するピークが見られた。1750 cm⁻¹ のピークは PrA の COOH 基を示す。乾燥が進むにつれてピークの減少と消失が観測された。これは PrA 溶媒の蒸発に伴う PrA の減少と消失を意味する。In-Acac 及び酢酸 In のスペクトルより、1500 cm⁻¹ から 1650 cm⁻¹ までのピークは、インジウム金属に配位している COO 及び Acac 由来であることがわかる。乾燥後は 100℃乾燥のゲルと同様のスペクトルを示し、PrA は In の配位子として残留することが分かった。これまでの高エネルギーX線回折実験より、溶質とゲルは ITO 結晶と類似した短距離構造を持ち、しかもゲルは 10 Å程度の In-O と有機物からなる微小構造体の集合であることがわかっている。また質量分析から溶液は、In, O, C, H 組成の量体を持つことがわかっている。以上を踏まえると、溶液乾燥によるゲルの形成過程において以下のことが明らかとなった。1) 溶液では In-O 多核体に PrA 及び Acac が配位した溶質構造を取る。2) 乾燥に伴い、PrA 溶媒は減少・消失するが、乾燥後も PrA 及び Acac は多核 In-O 体の配位子として残留する。3) In-O と有機分子配位子からなる構造体がゲルを構成し、構造体は溶液の量体に起因する。

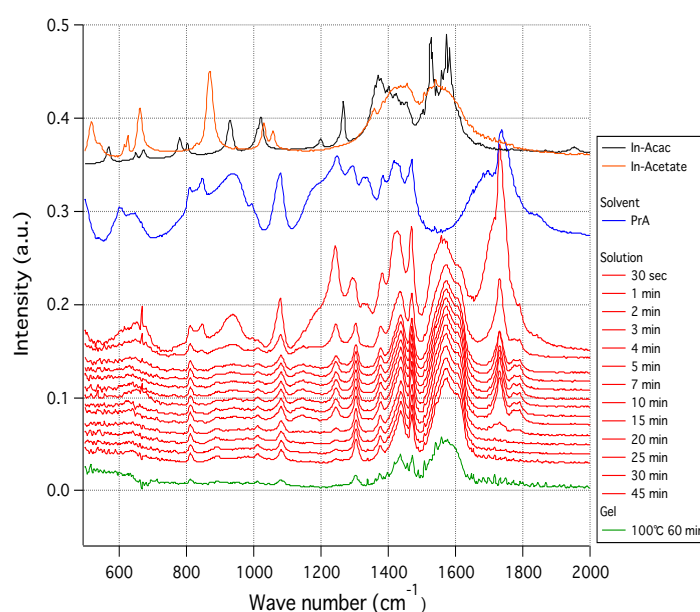


Fig. 1 Results of FT-IR