

非晶質膜の応用

-酸化イリジウム膜のエレクトロクロミズム-

工業技術院大阪工業技術試験所 佐藤 義幸

はじめに

最近、多くの製造・加工技術の中で薄膜化技術が注目されている。例えば、ニューガラスの1つとして位置づけられている高イオン伝導性ガラスの作製においても、超急冷法と並んで、真空蒸着法やスパッタ法などの物理的手法による薄膜作製法が、通常ではガラス化しない物質を非晶質化する方法として用いられている。

さて、一日に薄膜といっても、その構造・物性は千差万別であり、バルクに非常に近いものもあれば、バルクと全く異なるものもある。バルクに近い薄膜が得られるから、その方法が薄膜化技術として優れているというのではなく、いかなる構造・物性を薄膜に付与するかとの観点から、最適な手法が各種薄膜化技術の中から選択される。真空蒸着やスパッタ法による非晶質膜の作製は、非平衡過程を積極的に利用したものといえる。

前置きが長くなったが、ここでは、非晶質膜が優れた特性を示す一例として、酸化イリジウム膜のエレクトロミズムについて紹介する。

イリジウムとは？ エレクトロクロミズムとは？

イリジウムは白金族元素の1つである。白金といえば、産業的には各種化学反応の触媒としての用途が連想される。イリジウムは白金族元素の中で最も低い酸素過電圧を示すので、燃料電池や水の電気分解などの電極触媒として利用されている。イリジウム表面の電気化学的挙動について研究されている過程で、通電により色変化する現象、すなわちエレクトロクロミズムが観察されたのが、酸化イリジウムのエレクトロクロミズム研究の発端である。イリジウム線を硫酸中に浸漬し、適当

に電位走査の上限值、下限値を定め、その範囲内で電位を繰り返して走査すると、表面に陽極酸化皮膜が形成され、色変化（金属光沢 \leftrightarrow ブルーブラック）が生じるというものである。

酸化イリジウム膜のエレクトロクロミズム

酸化イリジウム膜のエレクトロクロミック特性として、応答速度の速さ（ $<40\text{ms}$ ）、硫酸等電解質溶液中での安定性、酸化発色性、膜構造とエレクトロクロミック特性の間に密接な関係があることが挙げられる。優れた特性を示すことから、膜作製法の検討、素子化の検討が国内外の研究機関で行われている。列挙すると、陽極酸化法及び反応性スパッタ法による膜作製及び膜特性について、Bell研グループが精力的な検討を行った。国内では、ニコングループが、安定なエレクトロクロミック特性を得るために、スズとイリジウムの複合酸化物膜を開発している。都立大グループが、電解析出法を検討している。著者も、イリジウムと炭素からなる混合膜を空気中で $225\sim 350^\circ\text{C}$ の温度で10分間程度加熱して酸化イリジウム膜とする、加熱酸化による酸化イリジウム膜の作製法を開発している。

さて、膜構造とエレクトロクロミック特性の間に密接な関係があるということについて詳しく述べよう。

酸化イリジウム膜の構造とエレクトロクロミズム

陽極酸化法で得た酸化イリジウム膜が、非常にポーラス（バルク密度の $\sim 17\%$ ）で、水和した状態であったので、Bell研グループは、反応性スパッタ法による膜作製の際に、水蒸気を含む潤滑酸素

を用いたりした。反応性スパッタ法における最適成膜条件は、基板温度 $<40^{\circ}\text{C}$ 、成膜速度 $\sim 10\text{A}/\text{min}$ とするものであり、通常のスパッタ条件とは異なっている。特殊な構造（非晶質）を付与するための一例といえる。Bell研グループは、この成膜条件で得られた酸化イリジウム膜が非晶質であり、成膜の後に 300°C 以上の温度で加熱するとエレクトロクロミック特性が失われると報告している。

著者の開発した加熱酸化法においても同様の変化が観察された。図1は、 $250\sim 350^{\circ}\text{C}$ の各熱処理温度で20分間加熱酸化して得た酸化イリジウム膜のX線回折パターンである。ルチル構造をもつ結晶の回折ピーク位置を縦線で示している。これから、 $250\sim 300^{\circ}\text{C}$ の熱処理温度の範囲では膜は非晶質であり、 350°C で結晶化していることが分かる。

次いで、エレクトロクロミック特性を調べるために、ITO透明電極上にイリジウム-炭素混合膜を蒸着し、これを $250\sim 350^{\circ}\text{C}$ の各熱処理温度で加熱酸化したものを硫酸水溶液に浸漬し、電気化学的測定を行ってみた。図2は、電位を $10\text{mV}/\text{s}$ の速さで走査した時に、膜と電解液の間でどれだけ電流が流れるかというサイクリックボルタモグラム及び透過光量変化を示したものである。エレクトロクロミック特性は加熱処理温度の上昇とともに劣化しており、図1の結果と対比すると、非晶質膜の方が優れた特性を示すことが明らかである。

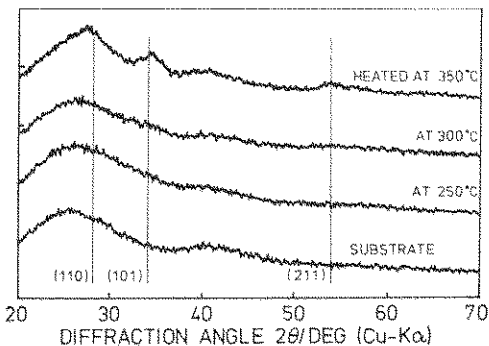


図1 IrOx膜の構造の加熱酸化温度依存性

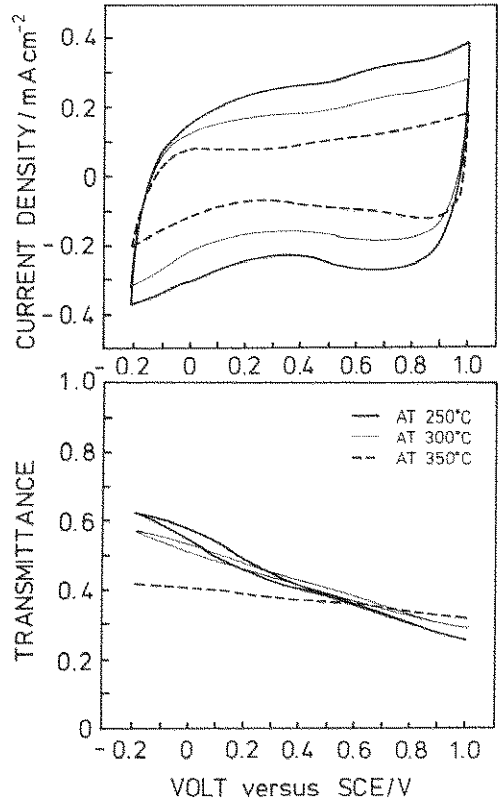


図2 IrOx膜のEC特性に与える加熱酸化温度の影響

参考文献

「エレクトロクロミック素子としての酸化イリジウム薄膜の各種作製法」

佐藤義幸 日本写真学会誌51, 3 (1988)

“Electrochromism in Iridium Oxide Films Prepared by Thermal Oxidation of Iridium-Carbon Composite Films” Y. Sato, K. Ono, T. Kobayashi, H. Wakabayashi and H. Yamanaka, J. Electrochem. Soc., 134, 570 (1987)

筆者紹介



佐藤義幸 (さとうよしゆき)
 昭和50年 京都大学理学部卒業
 昭和50年 工業技術院大阪工業技術試験所に入所 現在に至る
 材料物理部 薄膜工学研究室に所属