

Radical Assisted Sputtering 法により作製した Ta₂O₅ 固体電解質薄膜の特性改善

西田 悠光¹・清 文博²・河野 慶彦²・福留 政治²・佐井 旭陽²・野口 大輔

The Preparation of High Ion Conductivity Ta₂O₅ Solid Electrolyte Thin Film by Radical Assisted Sputtering Method.

Yuko NISHIDA¹, Fumihiko SEI², Yoshihiko KAWANO², Shoji FUKUDOME²,
Kyokuyo SAI² and Daisuke NOGUCHI

(Accepted October 1, 2013)

Abstract During fabrication of Ta₂O₅ solid-electrolyte thin films by radical-assisted sputtering, it was found that a radical-source (RS) treatment involving oxygen-radical irradiation of the Ta₂O₅ thin-film surface for different times enhanced its ECD response characteristics. The Ta₂O₅ films remained amorphous, regardless of the RS treatment time, even though changes were observed in their surface structure and relative density. The ionic conductivity of the films improved substantially due to the RS treatment, and tended to increase with treatment time. FT-IR identified no peak attributable to O-H stretching vibrations with or without the RS treatment, but the intensity of the peak associated with Ta-O stretching vibrations was found to increase due to the RS treatment. This indicates that the increase in ionic conductivity was not related to the water content, but was instead the result of effective termination of oxygen defects in the thin film by the highly reactive oxygen radicals, thus enabling unimpeded H⁺ movement.

Keywords [Electrochromic, Ionic conductivity, Tantalum oxide, Sputtering]

1 序論

1.1 エレクトロクロミックディスプレイ (ECD)

エレクトロクロミックディスプレイ (Electro-Chromic Display: ECD) は、電気化学的な酸化還元反応によって、物質の光学吸収の性質が可逆的に変化する EC 現象を用いた表示素子である。ECD は外部からの光を選択的に拡散反射して表示する受光型の表示素子であるため、発光型のものに比べ周囲の景観との違和感が少なく、表示品質としては優れている。ECD の表示素子としての特徴の 1 つに長時間見続けた場合にも目が疲労しに

くいことがあげられる。鮮やかな原色の色は最初はきれいに見えるが、長時間見続けると一部の視神経を刺激して疲労感を速めるとされている。鮮やかな原色に比べて ECD 吸収スペクトルはブロードであり、目への疲労を軽減することができる¹⁾。その他にも平面型で大型化が容易である、視覚依存性がない、低消費電力である、メモリー性があり電源を切っても表示が消えないなどの性質を持ち、ECD は表示素子として他にはない優れた特徴をもったディスプレイであるといえる²⁾。

1 都城高専専攻科(現: 東京工業大学大学院)

2 株式会社ホンダロック

3 株式会社シンクロン

Miyakonojo National College of Technology (Tokyo Institute of Technology)

HondaLock Mfg. Co., Ltd.

Shincron Co., Ltd.

1.2 ECDの応用例と全固体化

上記したような特徴を持つECDの応用例は様々である。すでに製品化されている調光ガラスなどを含め現在もいろいろな製品への応用、開発が行われており、その応用製品の一つに防眩ミラーがある。防眩ミラーとは、後方視界の明るさを制御する目的でつくられた自動車用のバックミラーであり、現在EC以外にもプリズム式と結晶式が実用化されている。その中でも明るさの急激な変化が起こらない、反射率可変幅が大きい、任意の反射率が得られる、消費電力が低いなど有用な特徴を持つECDは現在では最も防眩ミラーとして適した素子であると考えられている^{1,3)}。

EC防眩ミラーの基本的な構造をFig.1に示す⁴⁻⁶⁾。基本的なEC防眩ミラーはガラス基板と[透明電極(電子伝導体)|酸化発色膜(電子、イオン伝導体)|電解質(イオン伝導体)|還元発色膜(電子、イオン伝導体)|対極(電子伝導体)]の6つの層から構成されている。このうち電解質の層は液体のもと固体のものがあり、現在では液体の電解質が主流となっている。しかし、液体電解質を使用した場合、液漏れの可能性が生じる、またその対策により素子構造が複雑になる、曲面基板への成形や加工が難しいなどの問題が発生する。そのため固体電解質を使用した全固体型ECDの作製が必要とされているが、一般的に液体に比べ固体中でのイオン伝導度は小さく、応答時間が実用化の面で課題となっている²⁾。今後の高速応答性を有した全固体型ECDの開発にはイオン伝導度の高い固体電解質の開発が不可欠である。

この他に、電解質膜に求められる重要な特性に電子絶縁性がある。イオンの導入によって発色するというECDの性質上、電子に対しての抵抗が十分に大きくなると外部より加えられた電圧は各発色膜界面にかからないため着色は不十分になる。また、ECDの特徴であるメモリー性も電解質層の電子絶縁性に起因している。着色状態で外部電池を取り外し、回路をオープンにした際、固体電解質層が電子の流れをブロックするため、素子間には消色方向に印加着色電圧とほぼ同じ電圧が残るにもかかわらず着色状態を維持する。つまり固体電解質には応答速度を向上させ、なおかつメモリー性を維持するために高いイオン伝導性および電子に対しての高い絶縁性が求められる。

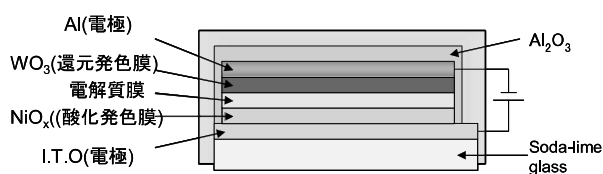


Fig.1 ECD基本構造

1.3 薄膜作製技術

EC材料の中では液相(消色) - 固相(着色)反応系に比べ、固相(消色) - 固相(着色)反応系の例は極めて多い。また、表示には cm^2 から数十 cm^2 の広い面積が要求されるが、着色したEC材料の光吸収率を考えると厚さは高々数 μm 程度あれば十分である¹⁾。また、EC防眩ミラーなどへ応用する際には設置場所や求められる消色時の透過率から、EC膜だけではなく電解質膜も含めた比較的薄いECDを作製する必要がある。さらに、同じ材料においてもプロセスによって著しく性質の異なる膜が得られる場合も多く、ECDの構成を考える上で薄膜の作製は極めて重要となる。

ECDにおける薄膜作製技術は、大気圧のもとで液体を原料として薄膜を作製する湿式法(ウェットプロセス)と、圧力を低くしたチャンバーと言われる容器内で気体を原料として薄膜を作製する乾式法(ドライプロセス)とに分けることができる。湿式法は大気圧のもとで薄膜を作製できることもあり、簡便で安価であるが、nmオーダーで膜厚を制御することは難しく、また、塗布法やスプレー法では均一に平坦な膜を得ることはできない。一方、蒸着法やスパッタリング法、化学気相成長法などの乾式法は圧力を低くした容器の中で行う成膜法であることもあり設備コストはかかるが

- ① nmオーダーの薄い膜の膜厚制御が可能である。
- ② 膜厚均一性の制御が可能である。
- ③ 大気圧のもとでの薄膜製作方法及び比べて物性の良い薄膜を作製することができる。

などの特徴を持つ。薄膜の構造との間には密接な関係があり、高い精度での膜質の制御が求められるため、実用化されているECDの殆どが乾式法によって作製されている⁷⁾。

1.4 スパッタリング法

原子レベルにおいて固体に粒子が入射する場合に入射粒子の持つエネルギーが10eVを超えると、表面に衝突した粒子が固体中に侵入し、同時に固体表面を占める原子が気相中に弾き飛ばされるようになる。このように、真空中における原子サイズの粒子のターゲット材料との衝突による運動量交換により、ターゲット材料粒子が気体中に放出される現象をスパッタリング現象という⁷⁾。このスパッタリング現象により放出されたターゲット材料粒子を再度基板上に薄膜として堆積させることをスパッタリング法といい、

- ① 基板上に付着力が大きく、かつ構造が緻密な薄膜を形成できる。
- ② 大きな面積を持つ基板上に均一な膜を作製することに適している。
- ③ ターゲットと基板間の距離を短くできるので、真

空のチャンパー容器を小さくできる。

④ 再現性および安定性に優れる。

などの特徴を持つ。今回、固体電解質膜として使用する Ta₂O₅ は誘電体で、それ自体にイオン伝導性はないが内部に保持した電解質によりイオンを伝導する。この機構において薄膜構造とイオン伝導度の間には密接な関係があり、高い精度での薄膜構造制御が求められている。そのため、上記のような特徴を持つスパッタリング法を用いて酸化膜を作製できる反応性スパッタリング法が主に使用されている。反応性スパッタリング法とは、スパッタリングを行う際、Ar のような不活性ガスと同時に反応性ガスを導入し成膜中に金属ターゲットを化合物化させることによって化合物薄膜を基板上に形成する方法で、扱いやすく安価な金属ターゲットを用いて高融点の化合物薄膜を作製できるため広く用いられている。しかし、反応性ガスによって金属ターゲットの化合物化が起り、それに伴い成膜速度が低下してしまう。特に酸化膜薄膜作製時の薄膜堆積速度は蒸着法や化学気相成長法と比べて著しく遅く、また、目的の膜厚を堆積するには長時間の成膜が必要となるため、基板への電子または粒子の衝突回数が増えることによる基板温度の上昇にもつながり、コスト面、基板選択性からみても成膜堆積速度の遅さは反応性スパッタリング法の大きな欠点となっている。このような理由により物性面や安定性などから工業的に期待され手法でありながら、なかなか実用化できていない現状がある。

1.5 Ta₂O₅ 固体電解質の伝導機構とイオン伝導度制御因子

Ta₂O₅ は誘電体で、それ自体は電解質ではないが、電解質を内部に保持する性質があるので電解質として使用することができる。Fig. 2 に Ta₂O₅ 薄膜のイオン伝導機構⁸⁾を示す。この機構ではプロトンが膜内または膜表面の水を介して移動することでイオンが伝導している。Ta₂O₅ のイオン伝導を考えるにあたって、水分は重要な因子であり、薄膜の含水量増加によるイオン伝導度の向上が報告されている⁹⁾ことから、良好なイオン伝導度を得るためには、より含水量の多い薄膜である必要があると考えられる。また一般的に、含水量が多く、イオンの伝導が行われやすい薄膜は表面粗さ

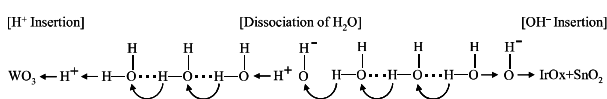


Fig.2 Ta₂O₅ イオン伝導機構

および比表面積が高く、ポーラスな膜構造であることが知られており^{10,11)}、薄膜構造はイオン伝導度の重要な制御因子の一つといえる。これらに加え、過去に行われた高速低温スパッタリング法を用いた研究では、Ta₂O₅ 薄膜中の酸素欠陥によって電荷のキャリアーである H⁺ の移動が阻害され、イオン伝導度が減少するといった報告⁸⁾もあることから、Ta₂O₅ 薄膜のイオン伝導率に影響する因子は薄膜構造および含水量、組成の3つであると予想される。

1.6 本研究の目的

液漏れなどの問題から固体電解質を用いた全固体化が切望される ECD だが、固体電解質に用いられる Ta₂O₅ 膜のイオン伝導度の低さによる応答性の低下が問題となっており実用化には至っていない。この問題に対しては現在までも多くの研究が行われ、反応性スパッタリング法による成膜中に H₂O ガスを導入する手法や膜厚増加によるイオン伝導度の改善が Abe や Tajima などによって報告されている^{9, 12)}。しかし、実用化にはまだ不十分とされ、その他にも成膜時間の短縮、基板の低温化といった生産技術的な課題も残されている。

そこで本研究では、このような生産技術的な課題を解決した併用式スパッタリング法の一つである RAS(Radical Assisted Sputtering)法を用いて、全固体型 ECD の成膜および特性改善に取り組んでいる。これまでの研究の中で、成膜工程中に Ta₂O₅ 薄膜の酸化不足を防ぐ目的で薄膜表面に一定時間の酸素ラジカル照射を行うという新しい手法(以下、RS 処理)によって ECD の応答性が向上するという結果を得た。

本研究ではこの RAS 法を用いて RS 処理を行った Ta₂O₅ 固体電解質薄膜の作製、評価を行うことで、ECD 応答性向上のメカニズムとその制御因子を明らかにすると同時に、生産技術上の課題を解決し、より特性の優れた ECD 用固体電解質薄膜を作製することを目的としている。

2. 実験方法

2.1 Radical Assisted Sputtering (RAS) 法¹³⁾

前章でも述べたように、現在 ECD の主な成膜法として使われている反応性スパッタリング法には、成膜速度が著しく遅く、また、それにより基板温度が上昇するという特徴があり、コスト面、基板選択性からみても成膜堆積速度の遅さは大きな欠点となっている。そこで本研究では、ECD 作製の成膜上の問題を解決するため、併用式スパッタリング法¹⁴⁾の一つである RAS 法を使用している。

RAS システムの例を Fig.2-2 に示す。基板は基板ドラムにつけられ、金属ターゲットの前を通過、数%の酸素濃度で極薄い膜をつける。ここでは、完全な酸化膜は得られず、次のプラズマ酸化室で、主として酸素ラジカルにより酸化される。RAS 法はこのような金属ないし金属不完全反応極薄膜を成膜後、ラジカルソースにて完全な金属反応膜にするという工程を繰り返して薄膜を形成する方法であり、その特徴は、スパッタリング工程と酸化工程が空間的、時間的に、または電気的に分離されており、スパッタリングに適さないアーク放電を除去し、高速かつ低温で金属化合物薄膜を成膜できるところにある。この方式では成膜速度と屈折率が安定で、成膜時間のみで膜厚を制御し、設計どおりの光学デバイスを安定に量産できる。拡散によるスパッタリングガスと反応ガスの干渉を抑えるためにターボ分子ポンプはスパッタリングゾーンと酸化ゾーンの間に取り付けられており、ロードロックチャンバー(L/L 室)は成膜する容器内の連続的な真空状態とスパッタリングの規定の安定した環境を保つという役割がある¹⁵⁾。

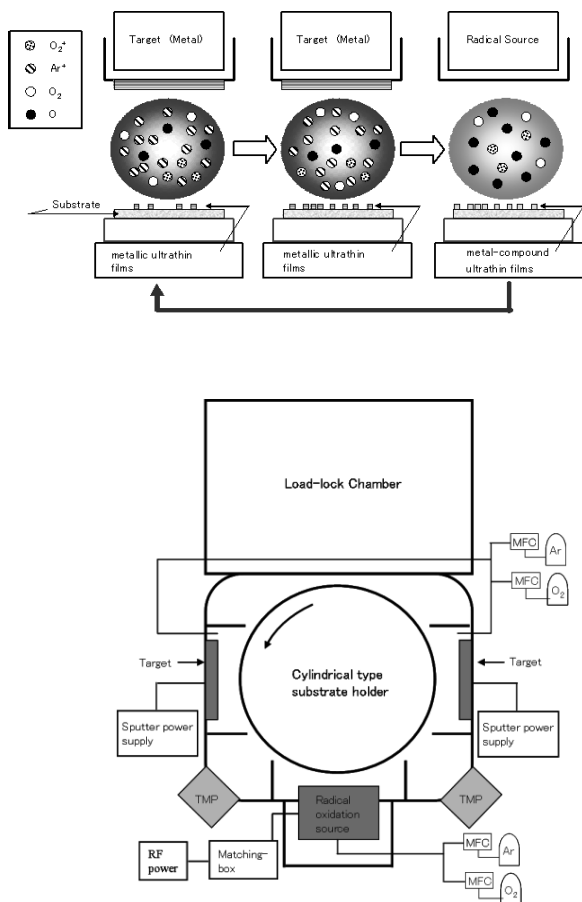


Fig.3 RAS の原理と装置図

2.2 成膜条件

Ta₂O₅ 薄膜の堆積およびラジカル処理には RAS 装置 (RAS-1100C、株式会社シンクロン) を使い、ターゲットには金属 Ta (純度 99.9%)、スパッタガスには Ar (純度 99.99%)、反応性ガスには O₂ (純度 99.99%) を用いた。基板は Si 及びソーダライムガラスを用いた成膜工程のフローチャート図を Fig.4 に示す。本実験では同一真空中において Ta₂O₅ 成膜行程中に RS 処理を行うことでサンプルを作製した。Ta₂O₅ の成膜条件を表 1 に示す。基板とターゲット金属を真空中に置いたのち、スパッタガス (Ar) を流し、交流電圧 (AC Power) を加えることで基板上に金属及び金属不完全酸化物からなる極薄膜を堆積した。その後、膜表面に反応性ガスである O₂ に RF Power を加えて発生させた酸素ラジカルを照射することで金属酸化薄膜とした。これら一連の工程を特定時間、繰り返し行うことで 250nm 堆積させた。その後、堆積した薄膜表面に対し RS 処理を行った。これは薄膜の酸化不足を防ぐ目的で薄膜表面に酸素ラジカルを一定時間照射する工程であり、膜厚の増加は起こらない。RS 処理による効果がより比較しやすくなるようサンプルごとに RS 処理時間を 1、3、5、10min と変化させた。その後、表 1 に示す条件で Ta₂O₅ 薄膜をさらに 250nm 堆積させ、500nm とした。なお、本条件下において成膜速度は反応性スパッタリングの約 10 倍であり、成膜終了後の基板温度も 100°C 以下であることを確認している。

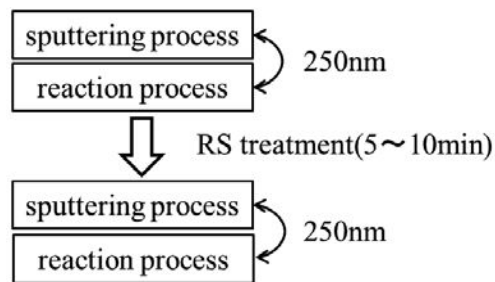


Fig.4 成膜概要フロー図

表 1 Ta₂O₅ 成膜条件

| Sputtering Process | | Reaction Process | | |
|--------------------|----------------|------------------|----------------------------|----------|
| AC Power [W] | Ar Flow [sccm] | RF Power [W] | O ₂ Flow [sccm] | time [s] |
| 1500 | 500 | 3000 | 50 | 957.9 |

2.3 評価方法

本実験ではイオン伝導性に優れた固体電解質の作製を目標としている。そこでイオン伝導度算出のために交流インピーダンス測定器(IM6ex、ZAHNER)を使用した。さらにそのメカニズムの解明のため、イオン伝導度の向上に大きく影響すると考えられる、結晶構造、含水量、組成についてそれぞれ次のような評価を行った。薄膜構造の評価として、X線回折装置(XRD、Multi Flex、Rigaku)および走査プローブ顕微鏡(SPM、SPA400/SPI3800N、SII)による結晶性、表面状態の評価、エリプソメーター(DHA-FX、溝尻工学工業所)を用いて測定した屈折率と Harris らの膜成長のシュミレーション解析から得られた式¹⁶⁾から相対密度評価を行った。また、含水量、組成の評価としてフーリエ変換赤外吸収スペクトル法(FT-IR、IRAffinity-1、島津製作所)を用いて各結合状態の評価を行った。

3. 結果及び考察

3.1 イオン伝導度評価

イオン伝導度は交流インピーダンス法により求めた抵抗値から式(3-1)を用いて算出した。このときσはイオン伝導度、Lは試料膜厚、Rは抵抗値、Aは電極面積(0.09mm²)を表している。

$$\sigma = \frac{L}{RA} \quad (3-1)$$

プロトン伝導膜は膜面及び膜厚方向に異方性があると報告されているため¹⁷⁾、Fig.5 に示すデバイスを用いた2端子法にて、周波数領域 50m~20kHz、バイアス電圧-0.4Vの条件で測定した¹⁸⁾。測定結果のナイキストプロットを Fig.7 に示す。測定によって求められたインピーダンスを、Fig.6 に示す等価回路を用いてフィッティングを行い、抵抗値を求めた。等価回路は膜内と電極界面、電極内を考慮して設計されており、R_bは Ta₂O₅ 粒子内抵抗であるバルク抵抗、R_{g.b.}は Ta₂O₅ 粒子間抵抗であるグレイン抵抗、R_{i.e.}は電極と Ta₂O₅ 界面の抵抗、Rは電極の抵抗を表わしている。また、Cはそれぞれのコンデンサー成分を表わしているが、系のコンデンサーの性能は電極表面に吸着物が存在する、あるいは凹凸のある場合に、周波数に依存することが確認されている。そこで今回の等価回路の全てのコンデンサー成分には、周波数に依存する定相要素(Constant Phase Element:CPE)を用いた。今回は試料固有の電気伝導率に当たるといわれるバルク抵抗の値からイオン伝導度を算出した¹⁹⁾。

イオン伝導度測定の結果を Fig.8 に示す。RS 処理時間の増加に伴いイオン伝導度が上昇している。RS 処理

を行っていないサンプルのイオン伝導度に対し、RS 処理を 10 分行ったサンプルのイオン伝導度は大幅な改善を示した。また、RS 処理時間とともにイオン伝導度は上昇しており、最も長く RS 処理を行ったサンプルで最高値を示している。ことからイオン伝導度は RS 処理によって向上し、その特性は処理時間に依存することが明らかになった。

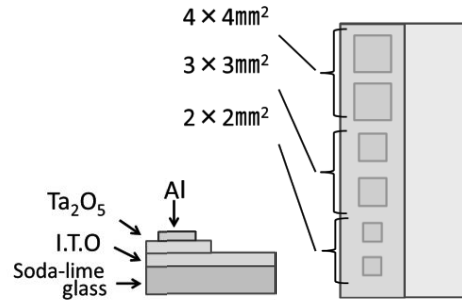


Fig.5 イオン伝導度測定用デバイス

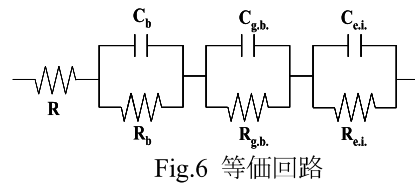


Fig.6 等価回路

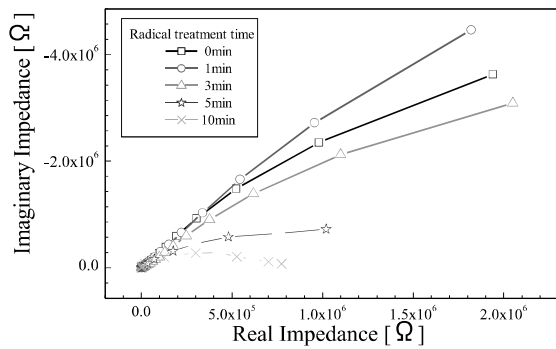


Fig.7 ナイキストプロット

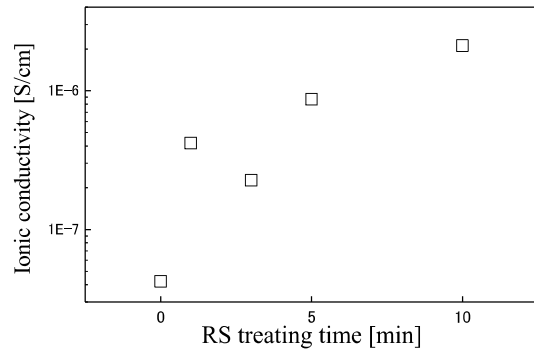


Fig.8 RS 処理時間に対するイオン伝導度の変化

3.2 表面構造評価

Fig.9 に走査型プローブ顕微鏡による表面状態図(走査範囲 $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$)を示す。粒子径が大きく多孔質な膜であるほど水を含みやすくイオン伝導度が高いと考えられるが、いずれも粒径 $40\sim 50\text{nm}$ 程度の粒子で構成されており、サンプル間の変化も少ない。

Fig.10, 11 に RS 処理時間における表面積及び平均面粗さの変化(走査範囲 $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$)を示す。こちらもサンプル間での変化が小さく RS 処理時間に対する規則的な変化は見られなかった。

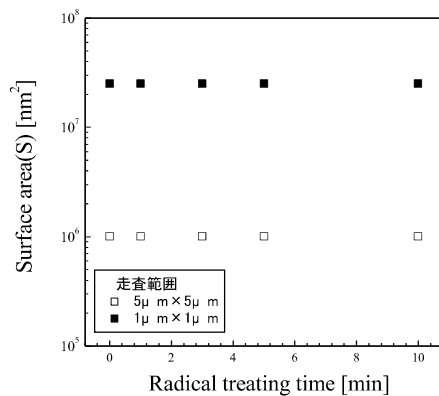


Fig.10 RS 処理時間に対する表面積の変化

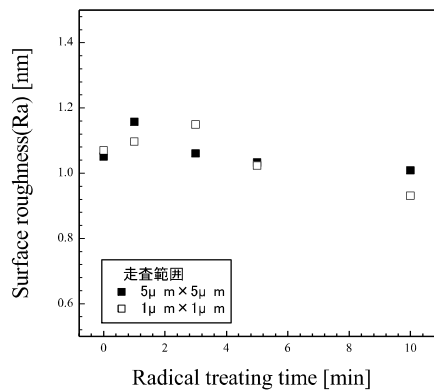


Fig.11 RS 処理時間に対する表面粗さの変化

3.3 相対密度評価

薄膜の屈折率と充填密度の関係を式(3-2)²⁰⁾に示す。この式は Harris らの膜成長シュミレーション解析から与えられた式であり、測定した屈折率をこの式に代入することにより薄膜の充填密度が求められる。ここで、 n_f は測定したサンプルの屈折率、 n_0 は薄膜の隙間に保持されていると考えられる水の屈折率、 n_B はバルク材料の屈折率、 P は充填密度を示しており、今回の計算では文献より $n_0=1.33$ 、 $n_B=2.16$ を使用した。Fig.12 に RS 処理時間に対する Ta_2O_5 薄膜の相対密度分布を示す。一般的にイオン伝導度が高い膜ほど膜密度が低くポーラスな構造であると考えられるが、今回の測定結果からは RS 処理時間に対して一様な傾向は見られず、イオン伝導度改善の要因であるとは考えにくい。

$$n_f^2 = \frac{(1-P)n_0^4 + (1+P)n_0^2 n_B^2}{(1+P)n_0^4 + (1-P)n_B^2} \quad (3-2)$$

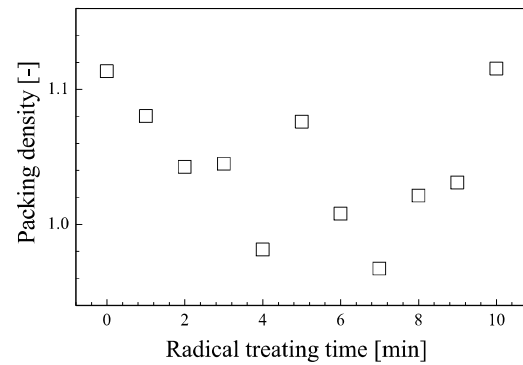


Fig.12 RS 処理時間に対する相対密度の変化

3.4 結晶性評価

一般的に Ta_2O_5 薄膜は膜構造が緻密な結晶構造よりも、隙間が多くイオンを通しやすいアモルファス構造が望ましいとされる。Fig.13 に RS 処理時間を変化させた Ta_2O_5 薄膜の X 線回折パターンを示す。基板にはソーダ石灰ガラスを用いた。いずれのサンプルにおいても回折ピークは確認できないことから作製したものは全て Ta_2O_5 薄膜として望ましいアモルファス構造である。しかし、サンプル間での変化はなく、結晶

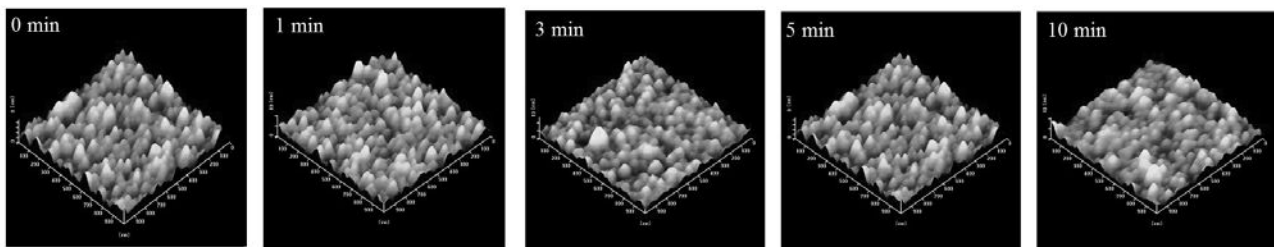


Fig.9 Ta_2O_5 表面状態図($1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$)

性における RS 処理依存性は確認されなかった。また、結晶性、相対密度評価の結果からも RS 処理によるイオン伝導度改善は膜構造の変化によるものだとは考えにくい。

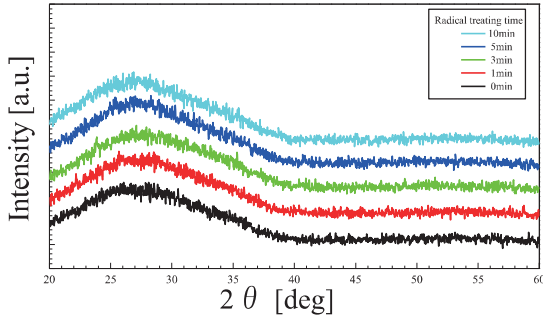


Fig.13 X線回折パターン

3.5 含水量・組成評価

Ta₂O₅ 薄膜のイオン伝導度はその伝導機構から、薄膜の含水量に強く依存すると考えられ、Abe らの報告からも薄膜中に H₂O を多く含む膜ほど高いイオン伝導度を示すことが知られている⁹⁾。また、Ta₂O₅ 薄膜中の酸素欠陥によって電荷のキャリアーである H⁺の移動が阻害され、イオン伝導度が減少するという報告もあり、酸素欠陥が少ない膜ほどイオン伝導度が高いと考えられる。

Fig.14 にフーリエ変換赤外吸収スペクトルを示す。RS 処理時間を変化させたサンプルに加え、比較対照として RS 処理を行わず、故意に酸化が不足した条件で作製した Ta₂O₅ 薄膜の測定結果も共に示している。いずれのサンプルも Si ウエハー基板上に 500nm 成膜した物を用い、測定波数 500~4000cm⁻¹、分解能 4.0、積算回数 512 回の条件で測定を行った。薄膜中に含まれる H₂O は OH 基の伸縮振動に起因する約 3400cm⁻¹ 付近のブロードなピークとして現れる。しかし、測定結果において、いずれのサンプルにおいても OH 伸縮振動のピークは確認できなかったことから、RS 処理における H₂O の増加は考えにくく、今回確認されたイオン伝導度の改善は含水量に起因するものではないことが分かった。なお、OH 伸縮振動に関するピークがいずれのサンプルにも現れなかった原因として、測定した膜厚が 500nm と非常に薄かったこと、RS 処理の効果を確認し易くするため真空中の H₂O が少ない条件で成膜を行ったことが考えられる。次に、約 650cm⁻¹ 付近に現れたピークは Ta-O 結合の伸縮振動に起因するものであり、今回作製した全サンプルでそのピークが確認できる。また、故意に酸化不足としたサンプルが弱いピーク強度を示していることから、その強度は Ta-O 結合の量に依存し、強度が弱いほど酸素欠陥が増加していることが分かる。RS 処理時間における酸素欠陥量を比

較するため、Ta-O 伸縮振動によるピークの積分強度比を Fig.15 に示す。RS 処理を行っていないサンプルに対して RS 処理を行ったサンプルはすべて強いピーク強度を示しており、RS 処理時間の増加に伴い、ピーク強度が増加するという結果になった。これより、Ta₂O₅ 膜中の Ta-O 結合量は RS 処理によって増加し、その増加量は RS 処理時間に依存していると考えられる。

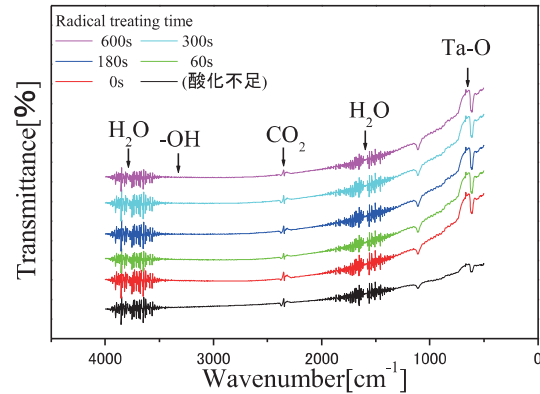


Fig.14 RS 処理時間に対する FT-IR スペクトル

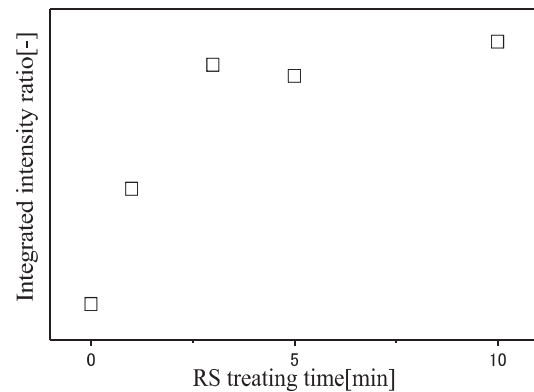


Fig.15 RS 処理時間に対する積分強度比の変化

3.6 RS 処理の効果

今回、Ta₂O₅ 成膜中に行う RS 処理時間を変化させたサンプルを作製し、その特性についての評価を行ったところ、RS 処理時間とともにイオン伝導度は上昇し、電解質薄膜としての特性が向上するという結果を得た。また、Ta₂O₅ 薄膜のイオン伝導に大きく影響する要因として考えられる膜構造・含水量・膜組成についての評価を行ったところ RS 処理時間の増加に伴って TaO 結合量が増加していることが分かった。そこで、RS 処理による薄膜への影響及びイオン伝導度改善の要因として次のようなモデルを考えた。

Fig.16 に Ta₂O₅ 薄膜表面への酸素ラジカル照射にお

ける O₂ の拡散過程を示す。金属 M が酸素と反応して酸化物となる反応



においては、まず金属固体の表面に酸化物の層が生成し、それが内部に向かって成長しており、このとき反応が進行するためには酸素分子が酸化物層を拡散し内部の金属の位置に到達して①の化学反応を起こす必要がある。固体中における濃度の高い物質は拡散によって徐々に濃度の低い方へ移動することが知られており、この薄膜においても膜表面で過剰となった酸素ラジカルが時間と共に膜内部へと拡散されたことが考えられる。また、イオン伝導のためポーラスな粗い構造である Ta₂O₅ 薄膜は、一般的な薄膜構造と組成の関係から組成比が完全な Ta:O=2:5 ではなく、酸素欠陥など少量の欠陥が含まれていると予想される¹⁰⁾。この酸素欠陥は Ta₂O₅ 薄膜における電荷のキャリアーである H⁺ の移動を阻害することが過去の研究より報告されており、イオン伝導度を下げる要因と考えられている。以上より Ta₂O₅ 薄膜の表面に酸素ラジカルを一定時間照射する RS 処理の効果としては、膜表面に高い反応性を持った酸素ラジカルが到達することで薄膜中の酸素欠陥が終端され、Ta₂O₅ は化学量論組成比 Ta:O=2:5 の組成に近づく。これによって酸素欠陥により阻害されていた H⁺ の移動がスムーズに行われ、イオン伝導度が向上したと考えられる。また、RS 処理時間依存性に関しては、処理時間が長くなるにつれて膜内部への酸素ラジカルの拡散も十分に行われるため、酸素欠陥量が減少(Ta-O 結合量は増加)することが考えられる。

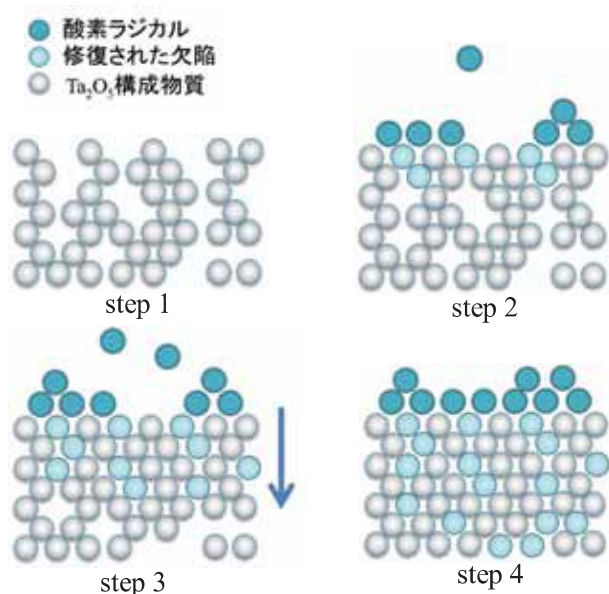


Fig.16 酸素ラジカル拡散モデル

4 総括

視覚依存性がない、低消費電力である、大型化が容易であるなどの特徴を持ち、防眩ミラー等への応用が期待されている ECD だが、液漏れなどの問題から固体電解質を用いた全固体化が切望されている。しかし、全固体化にあたって、固体電解質に用いられる Ta₂O₅ 膜のイオン伝導度の低さや成膜時間、基板の高温化といった生産技術的問題が課題となっており、実用化の妨げとなっている。

そこで本研究室では、このような生産技術的な課題を解決した併用式スパッタリング法の一つである RAS 法を用いて全固体型 ECD の成膜および特性改善に取り組んでおり、これまでの研究の中で Ta₂O₅ 薄膜成膜中に中間処理として一定時間酸素ラジカルの照射を行う RS 処理によって ECD の応答性が向上するという結果を得た。本研究ではこの手法による ECD 応答性向上の原因とメカニズムを明らかにすることで、生産技術上の課題を解決し、より特性の優れた ECD 用固体電解質薄膜を作製することを目的としており、特にその特性に大きく影響する要因として考えられる膜構造・含水量・膜組成に対して評価・考察を行った。以上をまとめると次のようになる。

- 1) RS 処理時間に伴ってイオン伝導度は上昇しており、イオン伝導度は RS 処理によって向上し、処理時間に依存することが分かった。ECD 応答性向上の要因はイオン伝導特性の改善によるものだと考えられる。
- 2) 膜組成評価の結果、RS 処理時間の増加に伴い Ta-O 結合量の上昇が見られた。膜表面に照射された酸素ラジカルが時間の経過と共に膜内部へと拡散し、イオン伝導度低下の原因となる酸素欠陥が減少したことが原因であると考えられる。RS 処理によって確認されたイオン伝導度の向上は膜組成変化によるものであると考えられる。
- 3) 結晶性、表面構造、相対密度から膜構造に関する評価を行ったが、RS 処理との関係は見られず、イオン伝導度向上の要因ではないと考えられる。
- 4) 含水量評価の結果、RS 処理時間と含水量の間に相関関係は見られず、今回のイオン伝導度の向上は含水量増加によるものではないと考えられる。

参考文献

- 1) 多田弘明, 土屋宗次, 永井順一, 丹羽達雄, 野村健次, 松廣憲治, 安田章夫, 吉田兼紀: エレクトロクロミックディスプレイ, 産業図書株式会社, pp.1-5,

1991

- 2) 市村國宏:クロミック材料の開発, 株式会社シーエムシー, p. 81, pp.183~189, 2000
- 3) M.Mizuno, T.Niwa and T.Endo : Proc. Jananl Display ., 89, p.110, 1989
- 4) K.Uchikawa, T.Niwa and T.Endo : Proc. Jananl Display., 86, p.372, 1986
- 5) 丹波達雄, 第 5 回エレクトロクロミー研究会資料, p.13, 1987
- 6) 丹波達雄, 第 7 回エレクトロクロミー研究会資料, p.33, 1988
- 7) 草野英二 : はじめての薄膜作製技術, 株式会社工業調査会, pp.20-22, 92-93 2006
- 8) J. Nagai, G.D.Mcmeeking and Y. Saito : Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 56, p.311, 1999
- 9) Y.Abe, N.Itadani, M.Kawamura, K.Sasaki and H.Itoh : Vacuum, 83, pp.528-530, 2009
- 10) J. A. Thornton : J. Vac. Sci. T., 11, p.666, 1974
- 11) M. Kitao, K. Izawa, T. Yamamoto, M. Makifuchi and K. Urabe : IEICE Tech. Rep, p.105, (1998)
- 12) K.Tajima, Y.Yamada, S.Bao, M.Okada and K.Yoshimura : Solid State Ionics, 180, pp.654-658, 2009
- 13) Y.Song and T.Sakurai : Vacuum, 74, p.410, 2004
- 14) 麻薪立男 : 薄膜作成の基礎, pp.229-230, 2005
- 15) D. Noguchi, S. Fukudome, Y. Kawano, F. Sei and I. Siono : J. Appl. Phys., 50, pp.010204-010206, 2011
- 16) M.Harris, H.A.Macleod and S.Ogura : Thin Solid Films, 57, pp.173-178, 1979
- 17) K.M.Cable et al : Chem. Mater., 7, p.1601, 1995
- 18) K.Tajima, Y.Yamada, S.Bao, M.Okada and K.Yoshimura : J.physics Conference Series, 100, p.082017, 2008
- 19) M.Mizuhata and K.Amezawa : Electrochemistry, 74, p.421, 2006
- 20) 李正中 : 光学薄膜と成膜技術, 株式会社アグネ技術センター, p.388, 2003