

CORRESPONDENCE (2)

溶液化学反応による遷移金属 酸化物薄膜の生成

馬 場 宣 良

東京都立大学工学部

〒158 東京都世田谷区深沢 2-1-1

(1984年7月25日 受理)

Formation of Thin Films of Transition Metal Oxide by Solution Chemical Reactions

Nobuyoshi BABA

Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan
University

2-1-1 Fukasawa, Setagaya-ku, Tokyo 158

(Received July 25, 1984)

最近機能性酸化物薄膜が各方面で脚光を浴びている。特にエレクトロクロミック・ディスプレイ (略して ECD) やセンサーにこれらの酸化物薄膜が利用され、関心が高まっている。

こうした素材を作成する方法として従来は真空蒸着法が一般的であった¹⁻³⁾。最近では高周波スパッタリング法⁴⁾や CVD (化学気相めっき), MBE (分子ビームエピタキシー) 法なども盛んに研究されている。これらの物理的またはドライな方法は条件を御制し易く、高純度のものが容易に得られ、膜厚のコントロールも自由である。しかし、このようにして得られた蒸着膜の特性は必ずしも期待されている性能を示すとは限らず、時には更にドーピング等の手を加える必要がある。例えば ECD としての WO_3 薄膜の作成においては蒸着時に不純物として微量の水分を混入した方が生成した WO_3 薄膜の反応性が高まり、ECD としての応答速度の早い薄膜が得られることが知られている。これは WO_3 蒸着膜の構造に関係がある。すなわち WO_3 は Fig. 1 のような単位が集まって薄膜を形成しているものであるが、このような基本単位の Boundary に OH 基が入ることが WO_3 中のプロトン電導を促進し、反応性を高めるものと言われている。従って WO_3 薄膜を作成する過程では適度にポリマー化した $(\text{WO}_3)_n$ の単位の大きさとその水和度が重要であると思われる。

同様のことが V_2O_5 薄膜についても言える。真空蒸着された V_2O_5 薄膜の電気抵抗はゾルーゲル法によって作られた V_2O_5 薄膜と比べると 10^6 倍位も大きいと

とが報告されている (Table 1)⁵⁾。 V_2O_5 は溶液中からゆっくりと析出させると繊維状にのびた一次元の高分子となり、その繊維が複雑にからみ合って薄膜を形成する。例えば電子顕微鏡で観察すると和紙の繊維のような V_2O_5 が観られる (Photo. 1)⁷⁾。このような繊維は一次元の方に大きな電導性を持つことが予想されるので、ゾルーゲル法によって作られた V_2O_5 薄膜は電気的な機能素子として優れた性質を示すのである。

以上のような観点から溶液化学反応により作られた遷移金属酸化物薄膜の特性は電気的には優れた性質をもつ

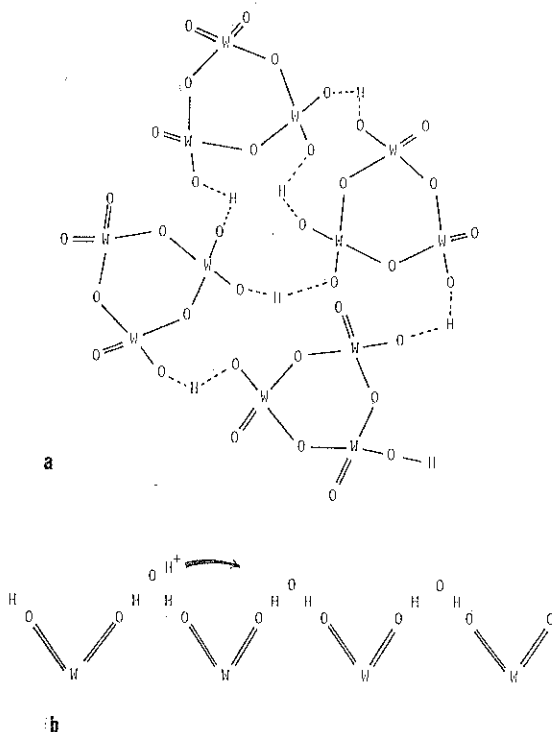


Fig. 1 (a) Representation of EC film as an amorphous molecular solid composed of W_3O_9 trimers bended together by water-bridge, hydrogen, and van der Waal's bonding. (b) Example of water molecule chain which can form giving rise to high proton mobility by H_3O^+ rotation and proton transfer to adjacent H_2O (after T. C. Arnoldussen)

Table 1 Electrical properties of V_2O_5

method of preparation	conductivity 300 K ($\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)	Activation energy W (eV)
crystalline	10^{-3}	0.21
vapor-deposited	10^{-6}	0.66
RF-sputtered	10^{-4}	0.7
V_2O_5 - P_2O_5 glasses	10^{-6}	0.4
gel	1	0.17

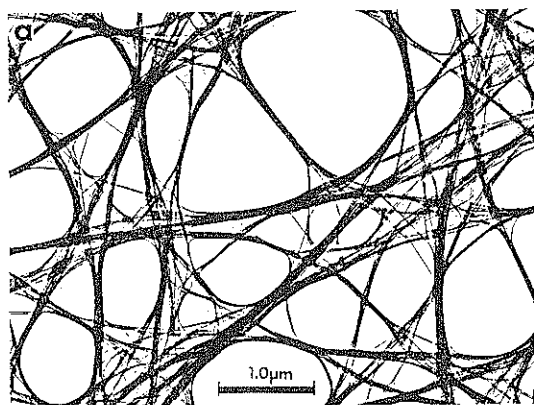
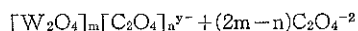
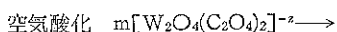
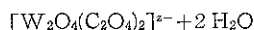
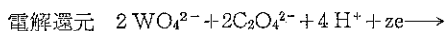


Photo. 1 A general view of the fibrous crystal-lite of vanadium oxide sol (after N. Uyeda et al.)

ことが分るであろう。

そこで著者らは酸化タングステン薄膜を得る方法として部分的に5価に還元されたタングステンオキサレート錯体水溶液の酸化重合による新しい薄膜生成法を開発した⁸⁻¹²⁾。

次にその反応の原理について述べる。



このような反応で生じる青色のコロイド状析出物は溶液中に浸漬されたITOガラス上(透明導電膜付ガラス)で徐々に成長し薄膜となる。通常電解還元して得られる青色溶液は15-20°Cで大気中に放置されると、1~6時

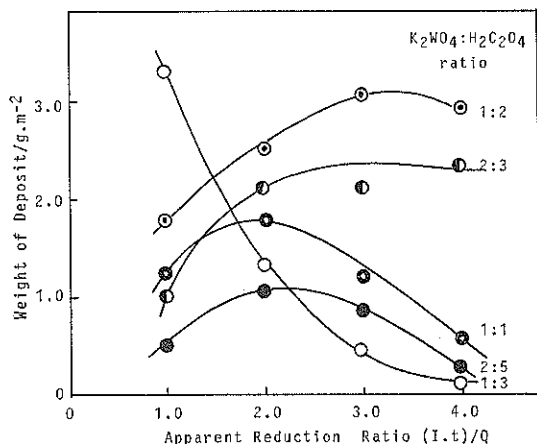
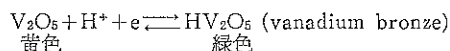


Fig. 2 Effect of mole ratio ($\text{K}_2\text{WO}_4:\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) and reduction ratio on weight of deposition

間でITOガラス上に極めて均一な青色析出物を生じた。析出温度と時間と析出量との関係は複雑である。錯体の酸化はもちろん高温の方が速いのであるが、一方空気酸化があまりにも早く進むとすべてのWは完全に6価にまで酸化され、無色可溶性の WO_4^{2-} に戻ってしまう。そこでFig. 2のような条件で行なうと良好な薄膜が得られる。すなわち酸化速度が適度に遅いと錯体中の配位子結合の一部が切れると同時に重合が進み、不溶性の沈殿 $(\text{WO}_3 \cdot x\text{C}_2\text{O}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O})_n$ ができる。この沈殿はタングステンが混合原子価状態を示すために青色を呈し、その吸収スペクトルは950 nm付近にブロードなピークを持つ典型的なIT遷移(原子価間遷移)である。

この青色酸化物の分析結果ではいずれの場合でも C_2O_4 として18-20重量%も入っていることがわかった。これはタングステンの多核錯体としての橋かけ部分にシュウ酸が関与しているためと思われる。IRスペクトルからは配位しているシュウ酸根のCO伸縮振動の吸収が確認された。この青色析出物自体も適当な電解液の中では速いエレクトロクロミズムを示すが、一度熱処理してシュウ酸根を分解去ると、白色の酸化タングステン($\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)薄膜になる。これは青色薄膜よりも丈夫で、しかも可逆的なエレクトロクロミズムを示した。

酸化バナジウム(V_2O_5)は黄褐色の粉末で触媒として広く知られているが、最近蒸着または化学析出法により作られた V_2O_5 薄膜がエレクトロクロミズム素子として報告されている。この素子の色変化は次のような可逆反応による^{13,14)}。



黄色

緑色

バナジウムブロンズの緑色は4価と5価の混合原子価状態の吸収スペクトル(IT遷移)である。メタバナジン酸アンモニウム NH_4VO_3 の水溶液に塩酸を加えて酸性にすると、溶液の色は無色から徐々に黄色を経て赤褐色に変化する。この過程ではメタバナジン酸イオン VO_3^- が縮重合してポリ酸イオン $(\text{VO}_3)_n^{n-}$ となるためである。さきに述べたようにこのポリマー化は繊維状に進行するので溶液の粘度は増加する。或る適当な粘度の重合度となったときこの赤褐色の水溶液中にITOガラスを浸漬するとガラスの表面にコロイド状の V_2O_5 が析出し、乾燥させると V_2O_5 薄膜が得られる。これは V_2O_5 のコロイドを析出させる方法なので、ゾル-ゲル法の一つである。メタバナジン酸塩を塩酸で中和させる場合は NH_4Cl が残るので NH_4VO_3 をHClで中和する代わりに NH_4VO_3 水溶液を手早くイオン交換カラムを通して HVO_3 のみを取り出し、濃縮していく方法も考えられる。あるいは、 NH_4VO_3 の水溶液をイオン交換膜を通

して電解透析 (Electro-dialysis) することも可能である。

最後に電気化学的なコーティング法について述べる¹⁵⁾。Li₂MoO₄ の水溶液の pH を適当に調整した中に ITO ガラスを入れ、直流の弱い電流で電解を行なうと、カソード側に青色または褐色の均一な薄膜が得られる。析出物は青色の場合は 5 価と 6 価の混合原子価状態の水和モリブデン酸化物、褐色の場合は主として 5 価の Mo₂O₅·x H₂O であると考えられる。この薄膜も電気伝導性にすぐれ、LiClO₄ のプロピレンカーボネート溶液中で可逆性の優れた EC 特性を示す。膜の析出条件は 0.007 M Li₂MoO₄ 水溶液、pH は 1.0 および 1.5 では青色、pH 2.0-5.0 では褐色膜である。なお pH の調整は希硫酸で行なった。

この場合のカソード析出のメカニズムもまたタングステンの場合と同じく MoO₄²⁻ の部分還元とその重合過程にあるものと思われるが、詳細は分っていない。

電解による無機機能性薄膜の製法の別の例として坂谷らが開発したプルシャンブルー薄膜がある¹⁶⁾。これはヘキサシアノ鉄酸 (III) カリウムと塩化第二鉄の混合水溶液を電解してカソードにプルシャンブルー薄膜を作る方法で、現在実用化に向けて研究が進められている。

また最近では有機物の薄膜を電解酸化重合法によって作る方法の研究が盛んである。例えば適当な支持電解質溶液中にアニリン、ピロール、チオフェン等を溶解し電解するとアノードで部分酸化と重合が起り機能性の有機薄膜が得られる。この方法は電解製膜法とよばれている。今後この方面の研究は ECD のみならず、電池、記憶素子の分野においても更に研究が進められることと思う。

文 献

- 1) O. Zelaya-Angel, C. Menezes, F. Sanchez-Sinencio and G.F. Leal Ferreira: J. Appl. Phys., **51** (1980) 6022.
- 2) S. Sato and Y. Seino: Vacuum **24** (1981) 568.
- 3) 山名昌男: 応用物理 **48** (1979) 441.
- 4) N. Yoshiike and S. Kondo: J. Electrochem. Soc., **130**, (1983) 2283.
- 5) T.C. Arnoldussen: J. Electrochem. Soc. **128** (1981) 117.
- 6) J. Livage and J. Lemerle: Ann. Rev. Mater. Sci., **12** (1982) 103.
- 7) N. Uyeda, T. Kobayashi, K. Ishizuka and Y. Fujiyoshi: Chemica Scripta **14** (1978-9) 47.
- 8) N. Baba, T. Yoshino and K. Schwochau: Memoirs of Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, **32** (1982) 3207.
- 9) N. Baba and T. Yoshino: J. Appl. Electrochem., **12**, (1982) 607.
- 10) 合田拓司, 吉野隆子, 馬場宣良: 電気化学 **51** (1983) 213.
- 11) 馬場宣良, 吉野隆子: 旭硝子工業技術奨励会報告 **40** (1982) 91.
- 12) 馬場宣良, 吉野隆子, 合田拓司, 渡辺誠一: 旭硝子工業技術奨励会報告 **42** (1983) 187.
- 13) A.I. Gavrilyuk and F.A. Chudnovskii: Sov. Techn. Phys. Lett., **3** (1977) 69.
- 14) L.D. Burke and E.J.M. O'Sullivan: J. Electroanal. Chem., **111** (1980) 383.
- 15) N. Baba, S. Morisaki and N. Nishiyama: Japn. J. Appl. Phys. Lett. **23**, No. 8 (1984) L 638.
- 16) K. Itaya: J. Electrochem. Soc. **129** (1982) 1498.