

ORIGINAL

直流電解析出法によるイリジウム酸化物薄膜の 作製と ECD への応用

吉野 隆子・府川 淳一・馬場 宣良

東京都立大学工学部工業化学科 〒158 東京都世田谷区深沢 2-1-1

(1986 年 10 月 27 日受理)

Electrochromic Iridium Oxide Films Prepared by Electrodeposition and Its Application for ECD

Takako YOSHINO, Jun-ichi FUKAWA and Nobuyoshi BABA

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

(Received October 27, 1986)

Electrochromic iridium oxide thin films have been investigated by a new method of electrodeposition. The transparent conductive glass was cathodically electrolyzed in an aqueous solution of 3wt% $\text{Ir}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ at a constant current density of ca. 30 mA/cm^2 at 32°C . After this procedure the thin films on transparent conductive glass were heat-treated in an electric furnace at 350°C for 30 min. The cyclic voltammograms of electrodeposited iridium oxide films (EIROF) shows 2 pairs of peaks at 0.25 V (vs SCE) and at 0.7 V (vs SCE), which are corresponding to oxidation state and reduction state respectively. Electrodeposited iridium oxide films have a strong adhesion to the transparent conductive glass. It is chemically very stable and showed a good reversibility of ECD. Life test of more than 10^6 cycles in 0.5 M H_2SO_4 leads to no detectable deterioration.

1. 緒 言

コンピュータの発達と共に機械と人間を結ぶ手段として表示装置の開発が望まれており、従来の方法にかわってエレクトロクロミズムによる表示が研究されてから多くの時間が費やされ、実現の日も近づいてきた。これまでに三酸化タングステンの研究¹⁻⁶⁾が多く、実用化される可能性が最も高いと思われる。この表示素子に用いる対極材料としてイリジウム酸化物薄膜が注目されるようになった。これはイリジウム酸化物薄膜が酸化発色型であるのに加えて化学的安定性、応答速度の速さ、長寿命などの優れた特長を備えているためである。これまでにイリジウム酸化物薄膜は、陽極酸化法⁷⁻¹⁴⁾や反応性スパッタ法¹⁵⁻²⁰⁾により成膜されてきたが、著者らは電解析出法によってもエレクトロクロミズムを示す薄膜を作製することができた。この方法は、安価な装置と簡単な操作で成膜することが出来るうえ、薄膜の性能も乾式で

作製したものとくらべて劣らず大面積の素子を作製することが容易である等の特徴がある。

2. 実験方法

試薬は、市販の硫酸イリジウム $[\text{Ir}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ 添川理化製を用いた。電解液の濃度は 1-5 wt/% の間、電流密度は $10-80 \text{ mA/cm}^2$ 、電解液 pH は 0.5-2.0、電解液温度は $0-80^\circ\text{C}$ の夫々で検討を行った。アノードは白金板を使い、カソードは透明電極 (ネサガラス SnO_2 : Sb) を用い、電解液をスターラーでかくはんしながら直流で定電流電解した。電析した薄膜は熱処理の後、0.5 M H_2SO_4 水溶液中で着消色反応を観察、測定した。薄膜の化学的性質は、反射型赤外線分光分析により解析し、皮膜の構造は透過型電子顕微鏡 (日本電子, JEM 100 U) による電子線回析によって検討した。試料はネサガラス電極から電解剥離させ、この薄膜の断片をマイクログリッドメッシュ上にすくい上げて作製した。表面の形態

は走査型電子顕微鏡によって観察した。膜厚は干渉膜厚計で測定した。エレクトロクロミズムの特性については、主に次の方法によって検討した。

1) 吸収スペクトル変化の測定

酸化還元に伴う吸光度変化を測定セル中で反応させながら自記分光光度計（日立製作所製 330 型）で測定した。

2) サイクリックボルタモグラムの測定

ポテンショガルバノスタット（日厚計測 NPGS-301）にポテンシャルスイーパー（日厚計測 NPS-2）を接続し、電位走査速度 50 mV/sec, 10 mV/sec で測定を行った。参照電極は飽和カロメル電極である。

3. 実験結果

3.1 成膜条件

カソード側のネサガラス上に茶色の薄膜が電析した。この薄膜の生成条件は次のようにしてもとめた。

1) 電解液濃度

市販の硫酸イリジウム $\text{Ir}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を 1-5 wt% の各濃度で、電流密度 30 mA/cm², 45°C, 20 分の一定条件下で電解析出をしたところ、カソード側の NESA ガラス上に茶褐色の薄膜が析出した。電析中は、薄膜の析出と同時に電極上からガスの発生が見られた。Fig. 1 は、1 wt% から各々の濃度で電析を行った時の濃度と膜厚の関係を示した。この結果 3 wt% の時 100 nm であって最も厚く成長した。析出膜を 350°C で熱処理したところいずれも EC 挙動を示すようになった。

2) 電解液温度および pH の影響

イリジウム酸化物薄膜の電解析出に及ぼす溶液温度を検討した。低温度から 30°C までは薄膜は透明で着色濃

度も淡い茶色である。液温の上昇と共に膜の成長が観察されたが、しだいに黒色化し表面の凸凹も激しくなった。EC 素子としては、 IrO_2 の密着性、均一性、色調、膜厚などの状態から 30-35°C が良いことが分かった。次に薄膜成長におよぼす電解液の pH の検討を行った。3 wt% 硫酸イリジウム水溶液を原液として酸性方向には、硫酸、アルカリ方向にはアンモニア水により pH 調整して電解析出を行った。市販の硫酸イリジウムを用いると、3 wt% の濃度の時はおよそ pH が 0.96 を示した。酸性側へ 0.4 変化させると薄膜は、不透明となった。アルカリ側へ 1.1 変化させるとはじめは色調が淡くなり、遂には黒色の不均一析出になる。pH の範囲は、ほとんど原液のままでよい事が明らかとなった。

3) 電流密度

3 wt% の硫酸イリジウム溶液を用いて液温 30°C で、電流密度を変えたときの膜厚と通過電気量の関係を

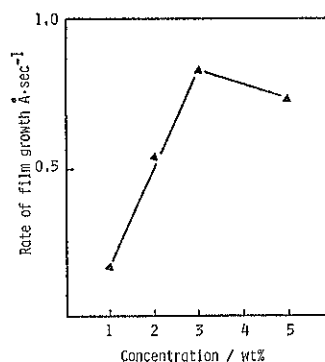


Fig. 1 Relationship between electrolyte concentration and rate of film growth.

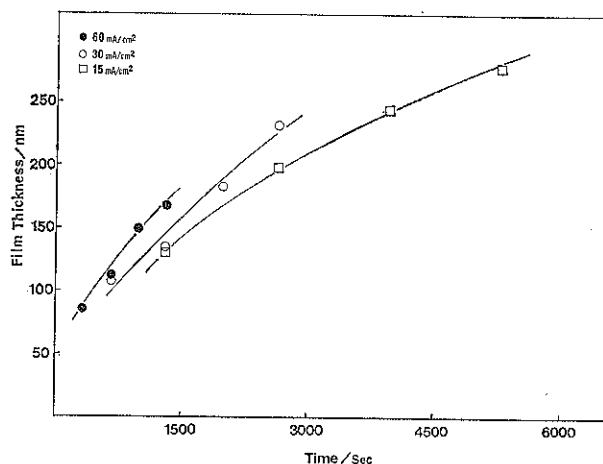


Fig. 2 Effect of current density on the rate of deposition. (Film thickness was determined by an interference microscope.)

Fig. 2 に示した。低電流密度で電解したときほど同一電気量に対する膜厚が厚くなる傾向がみられた。15.60 mA/cm² の条件に比べて、30 mA/cm² の時が最も皮膜の生長率が高くなる ことが分った。30 mA/cm² では均一で透明感があるのに対して 15 mA/cm² では、析出状態が粗くなった。以上の事から EC 素子としての析出は、30 mA/cm² の電流密度が適していると思われる。

3.2 電析膜に及ぼす熱処理の影響

1) 熱酸化温度

電解析出膜は、加熱処理によってエレクトロクロミック挙動を示すことが明らかになったので、試料を 100, 200, 300, 350, 400, 500, 600°C で 30 分間、熱処理をおこなった。この試料に +1.5 V, -1.25 V の矩形波を印加し、その着消色時の光学密度差を測定したものを Fig. 3 に示した。熱処理温度の上昇と共に薄膜の色はブラウンからブルーグレイへと薄くなっていくがエレクトロクロミック現象は 350°C の時が最も鮮明であった。400°C からは、電解着色時の色にも変化が見られ褐色が薄くなる傾向があった。500, 550, 650°C でも僅かにエレクトロクロミックな現象を示した。真空中では、300°C の熱処理においても薄膜の色は変わりなくエレクトロクロミック現象も殆ど認められなかった事より、空气中で熱酸化を受けてエレクトロクロミックな反応を示す薄膜に変化したものと考えられる。以上の結果より成膜の最適条件を

まとめると Table 1 のようになった。

3.3 薄膜の性質

1) 表面形態

電解析出した酸化イリジウムの形態および熱処理変化に伴う形態変化を SEM (日本電子製 T-100), (日立電

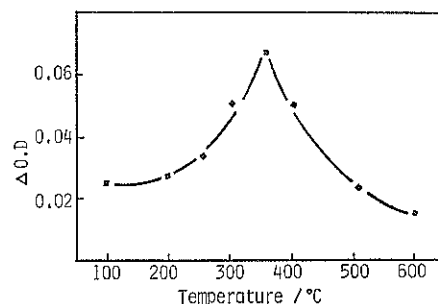


Fig. 3 Effect of heat-treatment on $\Delta O. D.$

Table 1 Condition of the best electrolysis.

Current density	30 mA/cm ²
Concentration	3 wt%
Temperature	32°C
pH of electrolyte	0.95~1.25
Heat-treatment	350°C

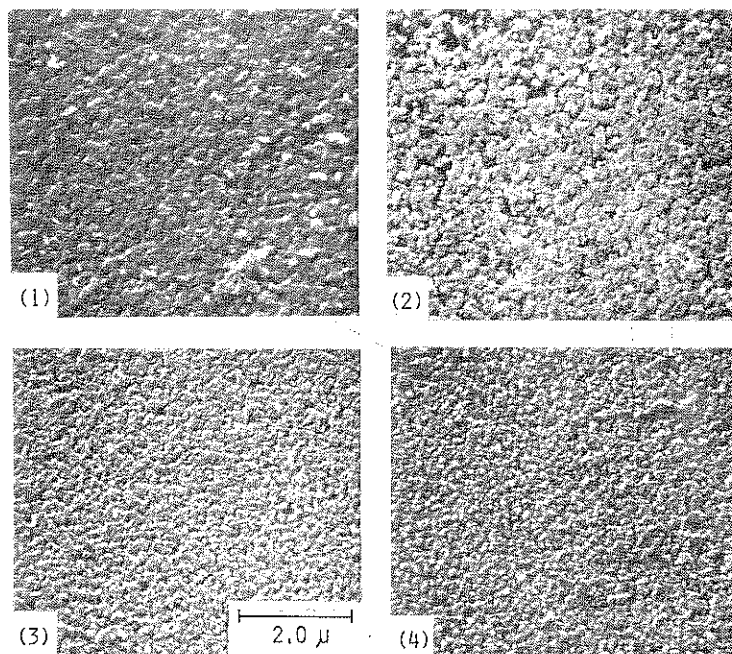


Fig. 4 SEM images of surface of iridium oxide films before and after heat-treatment.

(1) as deposited (2) 200°C (3) 400°C (4) 500°C

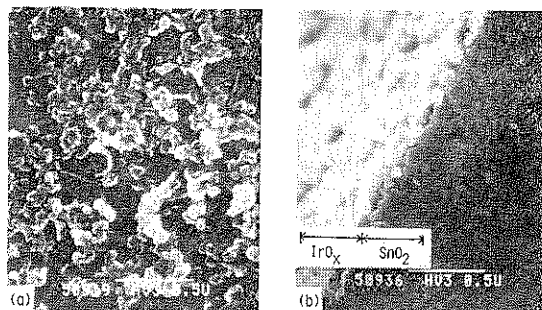


Fig. 5 SEM images of heat-treated iridium oxide film.

(a) surface (b) cross section

子顕微鏡 H-600) により観察した。その結果, Fig. 4 に現れているように熱処理温度が高くなるにしたがって表面の析出粒子が細くなる。これは熱処理による脱水反応により表面が凝集したためと思われる。また NESA ガラス上に析出している薄膜の 350°C における熱処理後の断面写真を, Fig. 5 に示したが 200–800 Å の粒形をしており, 陽極酸化法で作製されたイリジウム酸化物薄膜の多孔質な表面¹²⁾と全く異なった形態をしており更に表面積が広いために電解液の拡散や反応が素早く起こると考える。

2) 薄膜の構造

NESA ガラスに電解析出させた薄膜を希硫酸中にてカソードとし, 対極に白金板を用いて, 試料電極上から激しく水素ガス発生させて皮膜を剝離した後, これをマイクログリットメッシュにすくいとり電子線回析を行った。また, 350°C で熱処理をした薄膜も同様の方法で薄膜を処理し電子線回析を行った。その結果, 硫酸イリジウム電解液から NESA ガラス上に電解析出した薄膜はハローを示し非晶質であることが分かった。また, 350°C で熱処理した薄膜は回析リングを示し, ASTM カードより IrO_2 であることが判明した。リング間隔から四

面体構造をとることがあきらかとなった (Fig. 6)。

直接試料を分析するために, ネサガラス上の薄膜を FT-IR 4000 に高感度反射装置を用いて測定したが, 薄膜が薄いためかごく微小なスペクトルとなった。市販の $\text{Ir}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 試薬のなかには, 電解成膜しても密着性が悪くエレクトロクロミズムを示さないものがあるがこの薄膜を剝離して KBr 法で IR 測定したところ (Fig. 7), 析出したばかりの薄膜には 3480 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} の吸収スペクトルが観察された。熱処理後は, 3450 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} , および 520 cm^{-1} となった。 3400 cm^{-1} 付近の吸収スペクトルは OH の伸縮振動を示し, 1600 cm^{-1} 付近のスペクトルは HOH の変角振動を示している。 1100 cm^{-1} は SO_4^{2-} を示していると推定し, 1000 cm^{-1} は Ir-OH を, そして 520 cm^{-1} は Ir-O-Ir を示していると考え, この薄膜は熱処理により 1000 cm^{-1} の OH 基が減少し橋かけ酸素の生成により 520 cm^{-1} に見られるイリジウム酸化物が生成したと解釈でき, 電子線回析の結果とも一致する。また熱処理後も薄膜の中にはかなりの水が存在することを示している。これは, エレクトロクロミズムを示さない薄膜についての結果であるため参考データであるが (エレクトロクロミズムを示す薄膜は密着性がよすぎて剝離出来ないため) エレクトロクロミズムを示す薄膜についてもこの反応から類推することができる。同じ $\text{Ir}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ でありながら硫酸根の違いによりエレクトロクロミズムを示したり示さなかったりする理由については不明である。

3.4 エレクトロクロミック特性

次にこの薄膜の示す EC 特性について検討をおこなった。

1) 吸収スペクトル

Fig. 8 は着色時である酸化状態と消色時である還元状態における吸収スペクトルである。酸化時はオリーブ色で還元時は淡い褐色でありスペクトルに示されている

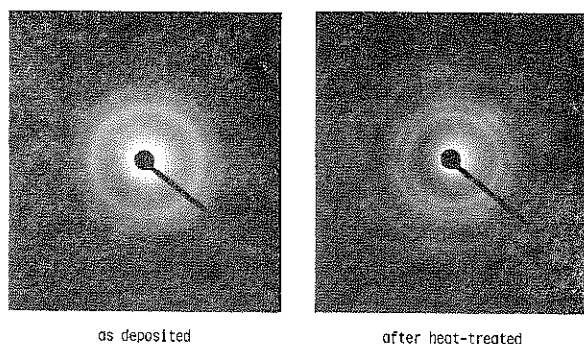


Fig. 6 Electron diffraction patterns of iridium oxide film.

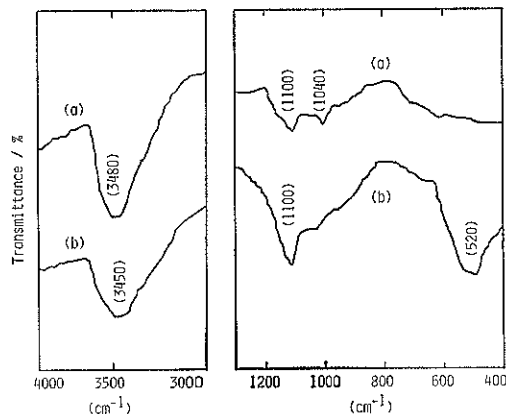


Fig. 7 Infrared spectra of iridium oxide films.
(a) as deposited
(b) heat-treated at 350°C

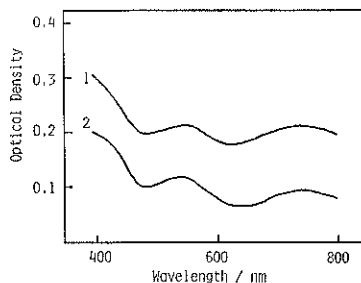


Fig. 8 Visible spectra of IrO_x at colored and bleaching.

ように可視領域全体にブロードな吸収が観察された。吸光度差の大きいのはおよそ 600 nm 付近から 800 nm にわたっており約 0.1 であった。このスペクトルからは特徴のあるピークは観察されなかった。

2) サイクリックボルタモグラム

Fig. 9 は、NESA ガラス基板上に析出させた皮膜を 0.5 M H_2SO_4 中で 10 mV/sec, 50 mV/sec のスキャン速度で測定した結果を示した。電位は、飽和カロメル電極基準である。アノードのピークは 0.75 V と 0.2 V 付近に存在するかなりブロードなものと二組あり、これに対応してカソードでは 0.7 V, 0.2 V にピークがみられる。反応は可逆的でこのボルタモグラムの形はスパッター法 (SIROF) により成膜されたものより、ブルースパッター法 (Blue-SIROF)¹⁹⁾ により成膜されたものに良く似ているが、しかし電析法により成膜された薄膜のボルタモグラムには、カソード側に 0.2 V の一対のピークが明かに現われていることである。また -0.6 V にはカソード側にピークがあらわれているが、これは薄膜中に金属性のイリジウムが析出しているものと推測さ

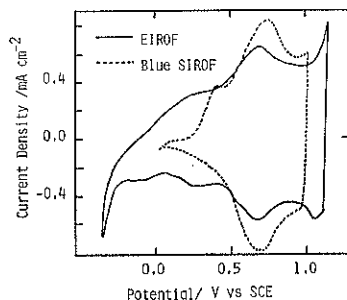


Fig. 9 Cyclic voltammogram of electrodeposited IrO_x in 0.5 M H_2SO_4 electrolyte. (sweep rate 10 mV·sec⁻¹)

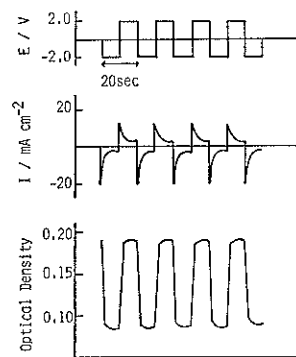


Fig. 10 Variation of current density and optical density of the film corresponding to the applied rectangular pulse voltage.

れる。+1.3 V と +0.8 V の間で電位走査をさせた場合、着消色が観察されなかったがカソードスイッチングポテンシャルを 0.7 V から卑の方向に走査させた場合いずれも着消色が観察された。したがって 0.7 V 付近に見られるピークが着消色を示す主ピークでありイリジウム 3 価, 4 価の変化を表すと考える。

3) 矩形波分極特性の測定

最適条件で成膜した 1 cm² のイリジウム酸化物薄膜を 0.5 M H_2SO_4 中で ± 2 V の矩形波で分極した時の電流波形, 530 nm における吸光度変化を Fig. 10 に示した。電圧切り替え直後, ピーク電流が流れ, 吸光度変化が素早く起こり, その後電流が流れなくなったところで吸光度変化も一定になった。着色時と消色時の吸光度変化は, 対称性の良い形を示しており素早い優れた応答性を持っている。

4) 吸光度と注入電荷量の関係

電荷注入による 520 nm での吸光度変化を Fig. 11 に示した。電解液は, 0.5 M H_2SO_4 を用いた。吸光度と注入電荷量の間には直線関係があり, 比例しており, 副反

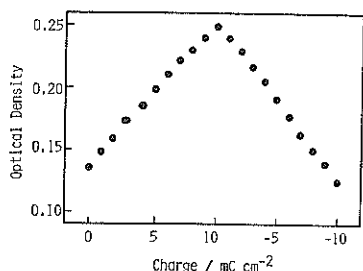


Fig. 11 Relationship between optical density at 520 nm and amount of electricity in 0.5 M H₂SO₄ solution.

応はほとんどなく注入された電荷は酸化あるいは還元反応に使われ吸光度の変化として現れている。この結果、電荷量を変化させることにより光学密度をコントロールできることがわかった。また酸化および還元時の注入電荷量に対する吸光度変化は、対称的であり可逆性が良い事を示している。

5) メモリー特性

イリジウム酸化物薄膜を +1.5 V で着色, -0.25 V で消色させ、回路を開いた時の吸光度変化を示したものである。着色メモリー性は、200 秒で 10%, 700 秒で 20% という吸光度の減少を示した。それに対して消色のメモリー性は、120 秒で 10% の吸光度の変化があり着色時の変化より大きい 20% の変化には 1200 秒かかった。これは、消色メモリー性の方がいいのであるが自然着色状態が消色側にあるためである。この薄膜は、BLUE-SIROF¹⁹⁾ が着色メモリー 100 時間、消色メモリーが 8 時間の値に比べるとメモリー性を持たない膜といえる。この点は、これから検討される必要がある。

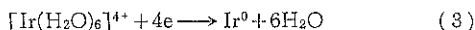
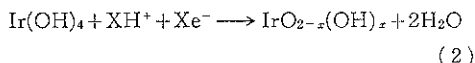
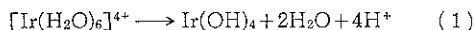
6) 寿命の測定

酸化時 +1.5 V, 還元時 -0.40 V の矩形波を 4 サイクルで印加した時の光学密度差の変化を示した。光学密度差は、徐々に増してゆく傾向が見られた。20 万回頃から光学密度差が大きくなり 30 万回で一部膜が剝離した。NESA ガラスの前処理は簡単な水洗を行っただけであるので試料表面の汚れのため一部の剝離が起こったと考える。

4. 考 察

電解中アノード電極近傍の Ir イオンは陽極酸化を受けて、溶液中の硫酸根と水を配位した Ir-O の状態を生成し、しだいに縮合して薄膜を形成してゆくが、これは密着性は悪く電極面から剝離してほとんど溶液中へ沈殿してしまう。一方カソード表面では、電極表面から激しく水素ガス発生がみられた。金属の電析においては、水

素イオン放電に伴い電極近傍の溶液がアルカリ性を帯びて、水酸化物や塩基性物質が析出金属の結晶へ吸着して電析金属結晶の成長を阻害することが知られているが、この研究においては硫酸イリジウム水溶液から Ir 金属の析出と共にこれに配位した硫酸根と H₂O, そして水酸化イリジウムが吸着した形となって成膜してくるものと考え。この薄膜の生成は次の式により表される。



(1) 式は溶液中で水または硫酸根で 6 配位状態になっている Ir イオンが、電解と同時にカソード電極近傍で水素ガス発生のためにアルカリ性となり水酸化イリジウムに変化したところで、(2) 式はこれが還元反応を受けてイリジウムの化合物薄膜になったことを示した。(3) 式はこの反応と同時にイリジウムが還元されて金属状のイリジウムとなり析出する過程を示した。消色時の薄膜の色は、透明にならずに薄い茶色になるがこれが金属状のイリジウムを示し、着色時のオリーブ色はイリジウム酸化物のブルーブラックが重なった結果と思われる。この混合された析出物は、電子線回析の結果からも明らかなようにいずれもアモルファスとなっている。

大気中 350°C の熱処理後、薄膜は 0.5 M H₂SO₄ 中で鮮明なエレクトロクロミズムを示すようになる。構造は、電子線回析によると回析環が認められ IrO₂ であることが分かった。これは、100°C, 200°C, 300°C, 350°C, 400°C, 500°C, 600°C の熱処理を行うと、350°C から IrO₂ の回析環が観察されるようになる。この温度の熱酸化が最も光学密度差の大きなエレクトロクロミズムを示すが、これは電解析出していたイリジウム化合物が二酸化イリジウムに酸化したためと考える。エレクトロクロミズム反応にたいして二酸化イリジウムが非晶質状態が適切なものか、あるいは結晶状態が望ましいのか定かではないが IrO₂ の回析リングが鮮明になる高温の熱酸化は、光学密度差を減少させる。熱処理に関しては、成膜法が異なるが、佐藤ら²¹⁾が 350°C の熱酸化で結晶化することを認めており光学密度差の最も大きいのは 250°C の非晶質の時であったと報告している。また、詳細について明らかではないが AIROF^{22,23)} に熱処理を行うと着色消色速度が増し再現性や安定性が向上したという報告もみられた。エレクトロクロミズムを示すのは、IrO₂ であると考えられるが、熱処理によって薄膜中の十分に酸化されていない IrO_{2-x} のような部分が酸化され、その結果エレクトロクロミズムの安定性や鮮明さがもたらされたと思われる。

5. 結 論

以上の結果から次のことが明らかになった。

1) 硫酸イリジウム水溶液を用いて電解析出させることにより透明電極上にイリジウム化合物を析出させ、これを 350°C で熱酸化することによりエレクトロクロミズムを示す薄膜を得ることができた。

2) エレクトロクロミックなイリジウム酸化物薄膜の構造は、電子線回析の結果 IrO_2 であることが判明した。

3) ボルタモグラムの測定結果から電解析出法で成膜された薄膜はブルー SIROF の形に似ていることが明らかとなった。さらにこの薄膜は、寿命、安定性、応答速度において優れたエレクトロクロミック特性を示した。

謝辞 NESAG ガラスを提供された、日本板ガラス(株)中央研究所の河原氏に感謝いたします。
(昭和 61 年 10 月 1 日 JAPAN DISPLAY 86 にて一部発表)

文 献

- 1) S. K. Deb; Appl. Optics, Suppl. 3, 192 (1969).
- 2) B. W. Faughnan, R. S. Crandall and P. M. Heyman; RCA Rev. 36, 177 (1975).
- 3) A. Dipaola, F. D. Quarto and C. Sunseri; J. Electrochem. Soc. 125, 1344 (1978).
- 4) 合田拓司, 吉野隆子, 馬場宣良: 電気化学 51, 213 (1983).
- 5) 吉野隆子, 馬場宣良: 日化誌 1983, No. 6, 955 (1983).
- 6) 松広憲治, 安藤英一, 川上圭一: 旭硝子研究報告 34 (1), 63 (1984).
- 7) D. N. Buckley and Laurence D. Burke: J. Chem. Soc. Faraday Trans 1, 71, 1447 (1975).
- 8) S. Gottesfeld and J. D. E. MacIntyre, G. Beni and J. L. Shay: Appl. Phys. Lett. 33 (2), 208 (1978).
- 9) J. L. Shay, G. Beni and L. M. Schiavone: Appl. Phys. Lett. 33 (11), 942 (1978).
- 10) S. Gottesfeld and J. D. E. McIntyre: J. Electrochem. Soc. 126, No. 5, 742 (1979).
- 11) C. E. Rice: Appl. Phys. Lett. 35 (7), 563 (1979).
- 12) J. D. E. McIntyre, W. F. Peck, Jr. and S. Nakahara: J. Electrochem. Soc. 127, No. 6, 1264 (1980).
- 13) G. Beni, C. E. Rice and J. L. Shay: J. Electrochem. Soc. 127, No. 6, 1342 (1980).
- 14) S. H. Glarum and J. H. Marshall: J. Electrochem. Soc. 127, No. 7, 1467 (1980).
- 15) L. M. Schiavone, W. C. Dautremont-Smith, G. Beni and J. L. Shay: Appl. Phys. Lett. 35 (10), 823 (1979).
- 16) S. Hackwood, W. C. Dautremont-Smith, G. Beni, L. M. Schiavone and J. L. Shay: J. Electrochem. Soc. 128, No. 6, 1212 (1981).
- 17) L. M. Schiavone, W. C. Dautremont-Smith, G. Beni and J. L. Shay: J. Electrochem. Soc. 128, No. 6, 1339 (1981).
- 18) M. A. Bosch, K. S. Kang, S. Hackwood, G. Beni and J. L. Shay: Appl. Phys. Lett. 41 (1), 103 (1982).
- 19) Karam S. Kang and J. L. Shay: J. Electrochem. Soc. 130, No. 4, 766 (1983).
- 20) 河手信一, 藤原良治, 小田俊理, 清水勇: 日化誌 1986, No. 3, 249 (1986).
- 21) 佐藤義幸, 小野耕一, 小林哲彦, 若林 肇: 第 47 回応用物理学会講演予稿集, (1986) p. 86.
- 22) G. Beni and J. L. Shay: Appl. Phys. Lett. 33 (7), 567 (1978).
- 23) S. Hackwood, G. Beni, W. C. Dautremont-Smith, L. M. Schiavone and J. L. Shay: Appl. Phys. Lett. 37 (10), 965 (1980).