

材料としての薄膜とその作製法

金属酸化物、特に遷移金属酸化物は、電氣的、光学的、磁氣的に様々な機能を発現することから広い分野で利用されています。一般的に各種機能が見出された物質が材料として用いられるにはその形状が重要であり、研究開発の過程においては目的形状化が大きな課題です。融点あるいは軟化点が比較的低温である高分子や、溶媒に可溶な有機化合物の場合、薄膜化、繊維化、微粒子化等の形状化が比較的容易であります。ガラスを除くと、無機材料の多くが通常、結晶質であるため、融点が高く、その可塑性が限られています。そのため合成段階からの目的に応じた形状化が望まれますが、一般には、粉体焼結による成形、成形体の切削、研磨等の方法が用いられています。とりわけ近年、エレクトロニクス分野を中心とした素子の微細化の流れにより、機能性材料の薄膜化の手法が活発に研究開発されています。

一般に、薄膜材料の作成法は、蒸着法、スパッタリング法等に代表される物理的成膜法(PVD)と、化学的気相成長法(CVD)、ゾルーゲル法、電気めっき等に代表される化学的成膜法に大別されます。化学的成膜法のうち、CVD法は気相法に、ゾルーゲル法、電気めっきは液相法に分類されます。物理的成膜法は、そのほとんどが真空プロセスを利用したものであり、薄膜中への不純物の混入が少ないという利点がありますが、真空やプラズマを利用するために、成膜に際して特別な装置や高エネルギーが必要となります。一方、化学的成膜法は、化学反応を利用するため反応の副生成物が薄膜中に混入するおそれがありますが、CVD法や電気めっきの場合、物理的成膜法に比べて、複雑な形状を有するような基材へも、その表面形状に沿って成膜させることが可能であります。また、液相法の場合、薄膜中に水分等の不純物が混入することは避けることができませんが、溶液中での反応を利用した成膜法であるため、真空プロセスと違い大きなエネルギーを必要としない環境に優しい「ソフト」プロセスといえます。

このような湿式成膜法の中で、液相析出法(LPD: Liquid Phase Deposition)という、水溶液中での金属フルオロ錯体の加水分解平衡反応を利用した金属酸化物薄膜合成法があります。本稿では、この液相析出法について概説し、現在我々の研究室で取り組んでいる酸化ニッケル薄膜の合成およびそのエレクトロクロミック材料への応用について紹介します。

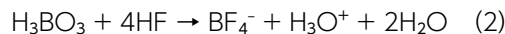
液相析出法とは

液相析出法とは、先にも述べたように水溶液中での金属フルオロ錯体の加水分解平衡反応を利用した金属酸化物薄膜合成法です。この方法では、処理溶液中に基材を浸漬させるだけで、水溶液中から酸化物もしくはオキシ水酸化物が、均一に析出・成長します。液相析出法による酸化物の析出は、次の反応によるものであると考えられています。

金属フルオロ錯体(TiF_6^{2-} , SiF_6^{2-} 等)の加水分解平衡反応



ホウ酸の添加による平衡反応のシフト



前者(1)は析出反応、後者(2)は駆動反応と呼ばれています。

つまり、金属フルオロ錯体(TiF_6^{2-} , SiF_6^{2-} 等)の加水分解平衡反応系(1)に、より安定なフルオロ錯体を形成する物質(ホウ酸: フッ化物イオン補足剤)を加えることにより、(2)の反応が起こります。その結果、(1)式の反応が質量作用の法則に従い酸化物析出側にシフトし、基材上に安定な金属酸化物薄膜が均一に析出・成長します。

この析出反応は、水溶液からの固体析出の反応であり、不均一核生成が均一核生成に優先して起こることにより、処理溶液中に浸漬した基材表面上に選択的に金属酸化物の析出・成長が起こります。この析出・成長反応は水溶液中での短い平均自由行程の中での物質移動であるため、薄膜は、表面積、表面形状に拘わらず溶液と接した表面に均一に析出します。そのため、基材を選ばず、ガラス、セラミックス、金属、プラスチック等様々な材料、板状、粉体、繊維等の基材形状にかかわらず均一に金属酸化物を析出・成長させることが可能です。また、反応は常温付近で進行するため、気相法に代表される物理的成膜法と異なり、高電圧、真空等の高価な装置も必要としません。その成膜工程は非常にシンプルであり、必要とするものは反応容器のみであり、水溶液という均一混合系を利用することから、溶液を混合することにより、多成分系酸化物薄膜、複合材料薄膜等の複合化も比較的容易です。

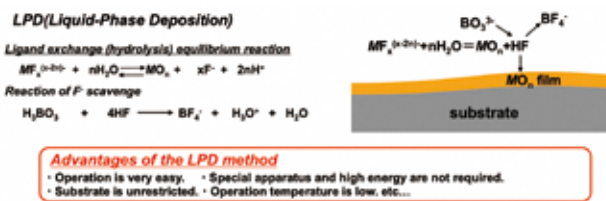


図1 液相析出法(LPD法)の概略図

エレクトロクロミックとは

光、電気、熱などの外部刺激により、物質の色が可逆的に変化する現象のことをクロミック現象といいます。この中で、電気化学的な酸化還元反応により色が可逆的に変化する現象はエレクトロクロミック現象とよばれます。エレクトロクロミック素子の応答速度はそれほど高速ではないものの、逆電圧を印加しない限り発色状態が持続するメモリー効果を有するため、駆動に伴う消費電力が著しく小さく、反射型の情報表示デバイス、自動車用の防眩ミラーや航空機の窓、太陽エネルギーの透過量を制御し、部屋の冷暖房効率を向上させるような調光ガラス(スマートウィンドウ)などが実用化されています。

エレクトロクロミック現象を示す材料は遷移金属酸化物のほ

か、窒化物などがよく知られています。これらエレクトロクロミック現象を示す遷移金属酸化物の中でも酸化ニッケル(NiO)は、以下に示す反応に従い、電気化学的に酸化されることによりグレーに発色し、さらに逆反応により元の透明に戻るエレクトロクロミックを示します。酸化ニッケル薄膜はDCマグネトロンスパッタリングやパルスレーザー堆積法などの気相法、ゾルゲル法や化学よく析出法などの方法で作製されていますが、本稿では、液相析出法による酸化ニッケル薄膜の作製、および、そのエレクトロクロミック特性を評価した結果について紹介します。

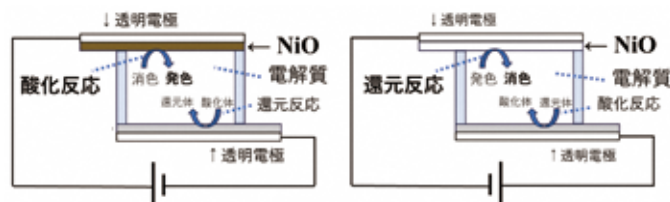


図2 エレクトロクロミック現象の概略図

液相析出法による酸化ニッケル薄膜の合成

酸化ニッケル薄膜は、フッ化ニッケル(NiF₂)水溶液と、フッ化物イオン捕捉剤としてのホウ酸(H₃BO₃)水溶液の混合溶液を反応溶液とし、この反応溶液中に基板を浸漬し数時間静置反応させることにより合成しました。得られた薄膜はXRD測定の結果、as-depositedではNiOOHとNi(OH)₂からの回折ピークが観察されました。この薄膜を空气中で熱処理することにより

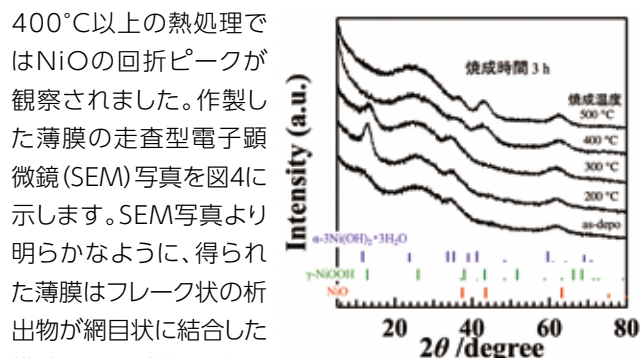


図3 液相析出法により作製した酸化ニッケル薄膜のX線回折図

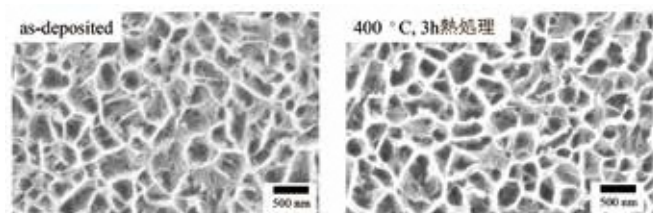


図4 液相析出法により作製した酸化ニッケル薄膜の走査型電子顕微鏡像

酸化ニッケル薄膜のエレクトロクロミック特性

液相析出法により、導電性ガラス基板であるFTOガラス基板上に酸化ニッケル薄膜を作製し、400℃で3時間熱処理を行ったサンプルについて、1.0 mol dm⁻³ NaOH水溶液中での

サイクリックボルタメトリーによりその電気化学特性を評価しました。図5にサイクリックボルタモグラムを示します。サイクリックボルタモグラムには約0.5Vに反応(3)による酸化ピーク、約0.2Vに逆反応による還元ピークが明瞭に観察されました。50サイクル程度まではサイクル数の増加とともに電流値が増加し、その後に徐々に減少し500サイクル程度まで電流値が維持されることがわかりました。薄膜の色調変化は図6に示すように、酸化状態で濃いグレーに、還元状態で透明に可逆的に変化するエレクトロクロミック特性を示しました。この薄膜を1.0 mol dm⁻³ NaOH水溶液中で-0.1Vと0.7Vの間で着色、脱色を繰り返し、繰り返し耐久性について検討したところ、500サイクルを超えても着色、脱色が明瞭に観察され優れた繰り返し耐久性を有していることがわかりました。着色、脱色を繰り返した後の薄膜をSEMIにより観察した結果、サイクル試験前と薄膜の形態に大きな変化は見られず、この結果からも耐久性に優れることが示唆されました。

図5 液相析出法により作製した酸化ニッケル薄膜の1 mol dm⁻³ NaOH中のサイクリックボルタモグラム

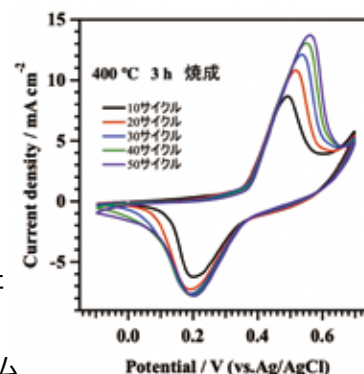


図6 作製したエレクトロクロミック素子の色調変化の様子

おわりに

本稿では水溶液からの金属酸化物薄膜合成法である液相析出法(LPD: Liquid Phase Deposition)について、そして現在我々が取り組んでいる酸化ニッケル薄膜の合成とそのエレクトロクロミック材料への応用について紹介しました。液相析出法は、マイルドな環境下で、特に装置やエネルギーも必要としない環境に優しい合成法といえます。金属酸化物は電子材料、工学材料、触媒等、非常に広い分野において応用されている材料です。本稿で紹介した酸化ニッケル以外の金属酸化物薄膜も液相析出法で作製が可能であり、今後各種機能性材料への展開が期待されます。本稿が皆様の研究開発の一助になればうれしく思います。



青井 芳史 氏

1997年 神戸大学大学院自然科学研究科物質科学専攻修了博士(工学) 授与。同年龍谷大学理工学部物質化学科 助手。2004年 同講師、2008年 同准教授、2014年 同教授。現在に至る。この間、2009年～2010年 メルボルン大学 工学部 客員研究員。