水酸化インジウム膜の作製と評価

石田琢磨・桑原勝美・河本邦仁

名古屋大学大学院工学研究科物質化学専攻, 464-8603 名古屋市千種区不老町

Formation and Characterization of Indium Hydroxide Films

Takuma ISHIDA, Katsumi KUWABARA and Kunihito KOUMOTO

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi 464-8603

Formation and characterization of thin films of indium hydroxide, $\text{In}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ were carried out. The indium hydroxide sample was prepared in the gel form via the reaction of indium nitrate solution with ammonium hydroxide solution. After the precipitated gel was extracted using a centrifugal separator, the gel was dispersed in deionized water for several days to prepare a colloidal solution. Films dip-coated on glass substrates were heated at several temperatures. Thin films were characterized by means of XRD, SEM, AFM, thickness measurement, TG-DTA and conductivity measurement. Although only one weak peak of the (200) plane was observed in XRD patterns, the thin films could be regarded as almost amorphous. Surfaces of all the samples were found to be smooth with roughness $R_{\text{max}} = 7 \text{ nm}$, and the thickness of each film was about 40 nm. Depending on both the heat-treatment temperature of thin films and the relative humidity, the conductivity varied in the range of 10^{-7} – 10^{-3} S/cm at room temperature. In addition, the conductivity measured along the surface of the sample was on the order of 10^{-6} S/cm which was comparable with the value measured in the direction perpendicular to the surface. These results suggested that the carriers of conduction were protons based on water incorporated in the crystallographic channels and grain boundaries of the thin films.

[Received September 11, 1997; Accepted January 21, 1998]

Key-words: Indium hydroxide, Formation, Characterization, Thin films, Dip-coating, Electrical conductivity, Proton conduction, AFM

1. 緒 言

プロトン導電性固体はエレクトロクロミック (EC) 素子^{1)~3)}, ガス分離膜⁴⁾, 水電解装置⁵⁾, ガスセンサー⁶⁾などへの幅広い応用が可能な高機能性素材であり, モリブドリン酸^{7),8)}, リン酸ウラニル⁹⁾, アンチモン酸^{10),11)}, タンタル酸化物¹²⁾, 水和水酸化スズ¹³⁾などいくつかの物質が室温付近で高いプロトン導電性を示すことが知られている. 上に述べたような応用分野において, 素子全体の薄型化, 構造の簡素化を図るためには, プロトン導電体を圧粉体で用いるより薄膜化する方が有利である. 薄膜作製法には, 真空蒸着法・スパッタリング法などの物理的乾式法と塗布法・析出法などの化学的湿式法が報告されている. 一般に, 乾式法は蒸着装置など高価で大きな装置が必要であり, 大きな面積が求められる場合には不利であるのに対し, 湿式法では特別大規模な装置を必要とせず, 大面積の製膜も可能であるという特長がある. しかしながら, イオン導電体薄膜の湿式作製法に関する報告は少なく, プロトン導電性薄膜については過酸化ポリ酸法^{11),12)}以外にはほとんど知られていないのが現状である.

本研究では湿式法により水分含有酸化物すなわち水和水酸化物薄膜作製法を考案し, 得られた薄膜の表面粗さを観察・評価するとともに, 薄膜のイオン導電率の水和量ならびに湿度依存性について検討することを目的として実験を行った. 本研究で作製した水和水酸化インジウム $\text{In}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ はプロトン導電体として報告されているが¹⁴⁾, この物質の薄膜について検討した研究報告は見られない. 著者らは, 湿式法により調製した薄膜を穏やかな条件で加熱処理した場合の導電率を測定し, また薄膜の面内方向及び膜厚方向における導電率の相対湿度依存性を比較検討した.

2. 実験方法

2.1 薄膜作製

硝酸インジウム $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の 1.0 mol/dm^3 水溶液にアンモニア水を滴下していくと, 白色の水和水酸化インジウムのゲルが生成する¹⁴⁾. このゲルを洗浄するために遠心分離を何回も繰り返した後, ゲルの体積の約2倍の高純水 (脱イオン水) を加えてかくはんし, 数日間静置しておくでゲルが分散した溶液が得られる. この溶液中にあって十分に分散していないゲル及び分散粒子の中でも相対的に大きな粒子を取り除くために, 更に遠心分離にかけ, ガラス繊維濾紙 (アドバンテック東洋製, GS-25, 保持粒子径 $0.6 \mu\text{m}$) を用いて上澄み液の濾過を行った. このようにして調製したコロイド溶液を塗布製膜用の試料溶液とし, 引き上げ装置 (テクノ西村製, BS-C 型) を用いてディップコート法によりスライドガラス (高橋技研ガラス製, ホワイテガラス, 最大厚み偏差 $15 \mu\text{m/cm}$) を基板として製膜した. 最終工程を経て得られたコロイド溶液は室温で密閉容器中に保存することにより10 d以上安定であり, この溶液から再現性よく薄膜を調製することができた. また, 繰り返し塗布を行う場合は, 60°C 以上の加熱処理を施し, 膜の安定性・基板との密着性の向上を図った.

2.2 薄膜のキャラクタリゼーションと表面粗さ観察

得られた薄膜について XRD (理学電機製, RAD-C, 管電圧 40 kV , 管電流 30 mA) により生成相の同定を行った. 試料にはディップコート後自然乾燥させた薄膜ならびに 60 – 120°C の温度範囲で加熱処理を施した薄膜を用いた. これらの薄膜の XRD 図と, 試料溶液をそのまま乾燥固化して得られた粉末の XRD 図を比較し, 検討を加えた. 次に, TG-DTA (理学電機製, Tas 300) 測定により水和量の算出を行った. 表面粗さ観察において走査型電子顕微鏡 (SEM) では微細な観察が困難であったので, 原子間力顕微鏡 AFM (デジタルインスツルメンツ製, Nano Scope III) を用いて観察を行った. また, 膜厚の測定には, 非接触二次元微細形状測定器 (小坂研究所製, ET-30) を用いて触針方式により直接膜厚を測定した.

Fig. 1. Schematic figure of interdigital electrode.

2.3 導電率測定

導電率はインピーダンスアナライザー（ヒューレットパッカード製，LF・インピーダンスアナライザー4192A）を用いた交流法により測定し，周波数は5 Hz～10 MHz（5 Hz～1 MHz，1 MHz～13 MHzの2レンジ使用）に設定した．常法により複素インピーダンスプロットの半円弧部分と直線部分との交点から読み取られる値を用いて導電率を求めた．また，測定は室温25℃で行い，相対湿度¹⁵⁾を10～93%の範囲内で変化させた¹⁵⁾．

2.3.1 面内方向の導電率測定

金スパッターにより図1に示すようなくし形電極をガラス基板上に作製しておき，この電極上にディップコートして薄膜を作製し，加熱処理後，面内方向の導電率の測定を行った．くし形電極に金線（石福金属興業製， $\phi 0.25$ mm）をペースト（西進商事製，銀ペースト）で固定し，金線をインピーダンスアナライザーとの接続に使用した．

2.3.2 膜厚方向の導電率測定

透明電極ITO上に試料薄膜を4層積層し加熱処理したものを2枚用意して，その一方を再度ディップコートしてそれが乾いてしまう前に測定用セルにおさめ，試料薄膜同士を密着させ固定した．これを自然乾燥させた後，所定の温度で加熱処理を施し，電極リードとしてアルミはくをITO基板に銀ペーストを用いて取り付け付けた．

3. 結果及び考察

3.1 薄膜作製

前に述べた過酸化ホリ酸法^{11),12)}は，湿式法により良好な特性をもつプロトン導電体薄膜を作製できる優れた方法である．しかし，出発原料がアルコキシドであるため，試料作製の初期過程では低湿度雰囲気を設定できるグローブボックスのような装置が必要となり，また原料自体も概して高価である．一方，本研究で考案した方法によれば簡便な調湿以外は雰囲気を制御する装置は不要であり，原料は比較的安価なものである．以下の節に示すように，本研究の湿式法によって水酸化物薄膜の作製が達成されたことは，湿式製膜法分野の一つの可能性を付与することができたことを示唆している．

3.1.1 X線回折分析

幾つかの加熱条件の下で得られた薄膜，及びディップコート用試料溶液を乾燥固化したもの（dry sample-solutionと標記）のXRDパターンを図2に示す．図の右端に示した温度はディップコートした薄膜に加熱処理を施した温度であり，25℃と標記した試料は，ディップコートした後自然乾燥させただけのものである．どの薄膜も加熱処理温度による違いはほとんど認められず，高角側にはピークらしい回折線は認められない．いずれのパターンにも，作製した膜が薄いために，基板として用いたガラスのブロードなピークが $15^\circ < 2\theta < 35^\circ$ に現れている．

しかし，ガラスによるブロードなピークに重畳して，若干ではあるが突出したピークが $2\theta = 23^\circ$ 付近にある．これは水酸化

Fig. 2. XRD patterns of indium hydroxide films heated at several temperatures. The bottom chart is the pattern of the powder, "dry sample-solution" obtained by drying the film-forming colloidal solution.

インジウム $\text{In}(\text{OH})_3$ の最大回折強度をもつ(200)面のピークとして同定できる．薄膜による回折図形からはあまり明確には分らないが，ディップコート用試料溶液を乾燥固化したものの粉末回折図（dry sample-solution）には，幾つかのブロードな回折ピークとともに $\text{In}(\text{OH})_3$ の最大ピークである(200)面による回折ピークならびに強度の小さい(400)面のピークが観察される．これらのXRDパターンから，本研究で作製した薄膜の結晶性は低く，むしろ非晶質に近い状態で安定化しているものと推察される．

3.1.2 表面粗さ観察

コロイド溶液調製後の静置期間を4 d, 8 dとした溶液から作製した薄膜表面のAFM像を図3に示す．4 d静置した方の試料では，図3(a)のように薄膜表面としては凹凸が明瞭で比較的粗くなっており，観察距離 $1\text{ }\mu\text{m}$ のとき表面粗さ R_{max} ＝約20 nmの高低差が観察される．一方，8 dまで静置期間を延ばすと，図3(b)のように表面の粗さが小さくなり，表面粗さ R_{max} は7 nmとなって均質な薄膜が作製されたことが分かる．観察位置を変えたり，加熱処理条件を変えたりしても同様の表面粗さ R_{max} が確認され，クラックやピンホール，傷などは全く観察されなかった．また，基板に用いたスライドガラスは最大厚み偏差 $15\text{ }\mu\text{m}/\text{cm}$ の仕上げ表面をもつが，本研究が目的とする均一かつ平滑な薄膜作製へのガラス基板の種類による影響は認められなかった．更に，ガラス基板上に1回ディップコートした試料でも10回重ねてディップコートした試料でも，ともに表面における粗さ R_{max} の小さい（7 nm以下）薄膜であ

(a) for 4 days

(b) for 8 days

Fig. 3. AFM images of films heated at 60℃ after dip-coating on glass by use of colloidal solutions, obtained from dispersion of gel for 4 d and 8 d.

り、触針法によって求めた膜厚はコーティング回数によらず、1層当たり約40 nmであることが分かった。

以上の結果から、静置期間が短いときには見掛けの凝集状態の相違、つまり分散粒子径のばらつきを反映して、コーティング用溶液中の分散粒子の大きさにも不均一性が現れたものと考えられる。ところが、静置期間を8 dまで延ばして得られたコロイド溶液では、図3(b)から判読されるように分散粒子の大きさが比較的小さくなるとともに均質な薄膜が作製できたものと推察される。しかし、上に述べたようなコロイド溶液を調製するためには、8 dの静置時間と遠心分離操作などいくらか多くのプロセス数を要する。したがってせいぜい3 d程度の時間かつ少ないプロセス数で調製する技術が開発されることが望ましいが、その点は今後に残された検討課題である。

3.2 導電率測定

水和水酸化物試料の導電性は、水分の解離により生じたプロトンに基づくものと考えられるが、プロトン導電体の伝導には水和水（結晶水）によるものばかりでなく物理的吸着水によるものも無視できず、また粒内伝導のほかには表面伝導も起こる可能性がある。このため、例えば、アンチモン酸塩粉体ディスクのプロトン導電性^{10),16)}についてかなり丁寧な検討が加えられているように、プロトン導電性の解析は非常に複雑となる。ここでは本研究の当初の目的に沿って現象論的記述に留めた。

3.2.1 面内方向の導電率

はじめに、面内方向の導電率と試料薄膜の水和量（結晶水量）が、測定前に行った加熱処理の温度によって変化する様子を図4に示す。この導電率は温度25°C、一定湿度下（相対湿度R.H.=33%）で測定されたものであり、水和量 n は重量減少がすべて水分によるものと仮定して熱分析測定から得られた実験式 $\text{In}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ における n 値である。加熱処理温度が高くなるにつれて導電率が低下するとともに、水和量も減少している。図4に示した結果は、加熱処理温度上昇により試料薄膜中の水和水（結晶水）含有量が減少し、その影響を受けて導電率が減少したという一つの傾向を示し、結晶水がイオン伝導に関与することを示唆するものである。

次に、雰囲気中の相対湿度を変えた場合の導電率について検討した。湿度環境中の導電率は、その環境に試料をさらしてから時間とともに放物線的に変化し、約2h以内で飽和値に達した。測定時間を2hとして得られた導電率を加熱処理温度に対してプロットした結果を図5に示す。どの加熱処理温度においても湿度が増大するとそれに伴い導電率も増大しており、薄膜面内導電率が周囲の湿度に大きく影響されることが分かる。また、R.H.が61%、89%のときの導電率は、R.H.=33%のときの導電率と同様に熱処理温度が上がると単調に減少している。

Fig. 4. Heating temperature dependence of both conductivity and water content (n) of $\text{In}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ films at relative humidity 33%.

しかし、R.H.が89%のときの値は他の二つの場合と異なり、導電率の減少幅がおよそ一けた緩やかになっている。

ここで得られた実験結果は、表面に吸着した水分が直接、試料の電気伝導に寄与していることを示すものではあるものの、この事実からこの物質の伝導の主体は表面伝導であると結論付けることはできない。その理由として、R.H.が高い場合の変化が挙げられる。周囲の湿度が非常に高くなると、加熱処理により失われた水和水を補うに十分なほどの水分が表面に吸着されるばかりでなく薄膜のバルク中にも取り込まれるため、測定前の熱処理操作によって作られた水和水の量の差が小さくなったからではないかと考えられる。

3.2.2 膜厚方向の導電率

ディップコート薄膜を60°Cで加熱処理した試料について、R.H.を10~93%まで変化させて得られた膜厚方向の導電率を図6に示す。面内方向の導電率と同様に、膜厚方向においても広範囲な導電率の変化が認められる。この図に示した結果は、湿度の上昇過程と下降過程の値を平均したものであるが、両者はほぼ同等の値となり、湿度変化に対し導電率がその同等値に到達するのに要する時間は、湿度上昇・下降両過程においてほぼ等しい値（約2h）となることが分かった。また図中には同じ温度で加熱処理した薄膜の面内方向における導電率も記載してある。表面に垂直方向の値と面内方向の値を比べても両者の間に大きな違いはなく、ほぼ等しい結果が得られていることが分かる。

面内方向と膜厚方向の測定に使用した薄膜が周囲の水分を含

Fig. 5. Conductivity along the surface of the film in relative humidities (shown in the figure) at room temperature.

Fig. 6. Relative humidity dependence of conductivity of the film measured in the direction perpendicular to the surface. The conductivity measured along the surface is also plotted with square mark.

む環境に面する表面積は、前者が約3000倍大きいにもかかわらず、このような結果が得られたことは興味深い。面内方向のときと膜厚方向のときの表面積の違いが非常に大きいので、試料薄膜の外部（表面又は側面）に物理的に吸着・脱着する水分のみの伝導、すなわち表面伝導が主体であると仮定すると、図6の結果を説明することはできない。したがって、この物質は周囲の水分を表面に物理的に吸着させるだけでなく、薄膜の内部（粒内）にまで水分を取り込む（水和させる）ことができると考えられる。更に湿度の上昇・下降両過程における導電率の変化速度がほぼ等しいことから、周囲の湿度に対応して水分の取り込みと放出を比較的容易に行うことができる物質であることが示唆される。

先に述べたように、この薄膜の伝導には物質内に含まれている水和水（結晶水）あるいはまた表面に吸着した水分の解離によって生じたプロトンが関与していると考えられるが、著者らは以上の実験結果から、プロトン伝導の実態は表面伝導より次節で述べる粒内（チャンネル内）や粒界伝導の方が優勢であると考えている。

3.3 プロトンの伝導機構

本研究で作製した $\text{In}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 薄膜における電流担体がプロトンであることの直接的測定結果はない。しかし、この試料がプロトン導電性を有することは、エレクトロクロミック素子（ECD）に応用した際、EC材料としての酸化タングステン WO_3 の着消色反応が観察された事実から示唆されている¹⁷⁾。また電子による伝導を無視できることは上に述べた ECD において良好なメモリー特性が得られたことにより認められている¹⁷⁾。 $\text{In}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は XRD 測定、また $\text{In}(\text{OH})_3$ の IR スペクトル¹⁸⁾ との比較から基本骨格として $\text{In}(\text{OH})_3$ の構造を有していると考えられる。 $\text{In}(\text{OH})_3$ の構造は In 原子を中心に OH 基が八面体を形成し、それが頂点共有で結合した ReO_3 型構造をとる。この構造では図7に示すように、単位格子の中央が空洞となっている¹⁹⁾。また OH 基として O 原子に結合している H 原子の位置は不規則である。このように $\text{In}(\text{OH})_3$ の構造はイオンが移動するのに都合のいいチャンネルを有している。このチャンネルと粒界を介することによりプロトンが移動しやすくなっていると考えられる。

$\text{In}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は、構造的に水和水（結晶水）あるいは構造内（チャンネル内）や粒界に吸着する H_2O によって多くの水素結合のネットワークを形成することができる要素を持っている。また薄膜中の OH 基の H 原子の位置が構造的に不規則であることは、OH 基又は O 原子に水素結合する H_2O も不規則となることを意味している。これらのことから、本研究で作製した $\text{In}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 薄膜では水分子の水素結合を介して移動

Fig. 7. The crystal structure of $\text{In}(\text{OH})_3$ projected along z -axis. A, B and C indicate OH-groups and M is metal.

するいわゆる“Grotthuss”型伝導機構^{20),21)}によりプロトンが移動していると考えられる。

4. 結 論

(1) 水酸化インジウム $\text{In}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のゲルを高純水中で数日間静置しておくことにより、ディップコート製膜が可能なコロイド溶液を調製することができ、この溶液から作製した薄膜の表面状態は AFM 観察により均質となっていることが分かった。

(2) 薄膜の導電率は相対湿度に大きく依存し、室温 25°C 、相対湿度 $10 \sim 93\%$ の範囲において測定したところ、相対湿度の上昇とともに約 $3 \times 10^{-7} \sim 9 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ の範囲で上昇した。また、加熱処理を施し水和量 n の値が異なる試料薄膜の導電率測定から水和量 n の値にも依存していることが確認された。

(3) 同じ条件下での薄膜の面内方向、膜厚方向における導電率はほぼ等しい値を示した。測定条件下における表面積の大きな違いにもかかわらずこのような結果が得られたのは、 $\text{In}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が周囲の水分をその構造内（チャンネル内）や粒界に取り込むことができ、表面伝導よりチャンネル内や粒界を介する伝導の方が優勢であるからであると推察した。

謝 辞 本研究の一部は、文部省科学研究費補助金重点領域研究「固体イオニクス」（領域番号260）の援助を得て行われたものである。また、試料薄膜調製並びに導電率測定に際して東京大学生産技術研究所助教授・岸本 昭先生に多大の御助言と御協力を頂きました。記して謝意を表します。

文 献

- 1) Y. Sone, A. Kishimoto and T. Kudo, *Solid State Ionics*, **66**, 53-59 (1993).
- 2) Y. Sone, A. Kishimoto and T. Kudo, *Solid State Ionics*, **70/71**, 316-20 (1994).
- 3) N. Matsudaira, K. Fukuyoshi, Y. Yorimoto, Y. Ikeda and K. Yoshida, *Proc. of Japan Display*, Tokyo (1983) pp. 54-56.
- 4) N. Miura, Y. Ozawa, N. Yamazoe and T. Seiyama, *Chem. Lett.*, 1275-76 (1980).
- 5) R. Leysen and H. Vandenborre, *Mater. Res. Bull.*, **15**, 437-50 (1980).
- 6) N. Miura, H. Kato, N. Yamazoe and T. Seiyama, *Chem. Lett.*, 1573-76 (1983).
- 7) O. Nakamura, T. Kodama, I. Ogino and Y. Miyake, *Chem. Lett.*, 17-18 (1979).
- 8) O. Nakamura and I. Ogino, *Mater. Res. Bull.*, **17**, 231-34 (1982).
- 9) K. D. Kreuer, I. Stoll and A. Rabenau, *Solid State Ionics*, **9/10**, 1061-64 (1983).
- 10) 小沢芳弘, 三浦則雄, 山添 昇, 清山哲郎, 日化, 488-93 (1983).
- 11) 小沢 清, 目 義雄, 天野宗幸, *J. Ceram. Soc. Japan*, **104**, 756-59 (1996).
- 12) A. Kishimoto, T. Nanba and T. Kudo, *Solid State Ionics*, **40/41**, 903-05 (1990).
- 13) W. A. England, M. G. Cross, A. Hamnett, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, *Solid State Ionics*, **1**, 231-49 (1980).
- 14) D. J. Dzimitrowicz, J. B. Goodenough and P. J. Wiseman, *Mater. Res. Bull.*, **17**, 971-79 (1982).
- 15) 日本化学会編, “化学便覧基礎編Ⅱ”, 丸善 (1993) p. 604.
- 16) 三浦則雄, 小沢芳弘, 山添 昇, 日化, 1954-59 (1988).
- 17) 石田琢磨, 桑原勝美, 河本邦仁, 第22回固体イオニクス討論会講演要旨集 (1996) pp. 41-42.
- 18) D. F. Mullica, G. W. Beall and W. O. Milligan, *J. inorg. nucl. Chem.*, **41**, 277-82 (1979).
- 19) A. F. Wells, “Structural Inorganic Chemistry,” Clarendon Press, Oxford (1975) p. 522.
- 20) H. Arribart, Y. Piffard and C. Doremieux-Morin, *Solid State Ionics*, **7**, 91-99 (1982).
- 21) H. Arribart and Y. Piffard, *Solid State Communications*, **45**, 571-75 (1983).