スパッタ法で作成した酸化イリジウム膜 の EC 特性*

金井 努**・原 正史**・新山博樹**・勝部昭明**
生駒俊明***

(昭和58年9月21日受理)

Electrochromic Characteristics of Reactively Sputtered Iridium Oxide Films

Tsutomu KANAI**, Masashi HARA**, Hiroki NIIYAMA**,
Teruaki KATSUBE** and Toshiaki IKOMA***

** (Saitama University, Urawa-shi, Saitama)

*** (Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Minato-ku, Tokyo)

(Received September 21, 1983)

Preparation and electrochromic properties of sputtered iridium oxide films (SIROF's) were investigated to find the optimum deposition conditions. It was found that electrochromic properties and stabilities of SIROF's strongly depend on oxygen pressure and deposition rate. The optical efficiency as high as $20 \text{ cm}^2/\text{C}$ was attained with the deposition rate of $5\text{--}10 \text{ \AA}/\text{min}$ and the oxygen pressure of $3\text{--}5 \text{ mTorr}$. The obtained films showed stable color changes in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ electrolyte. In order to get the contrast change of 3 ($\Delta OD=0.47$), the required charge density was $\sim 25 \text{ mC}/\text{cm}^2$ at the oxide thickness of $700 \text{ \AA}$ with the response time less than 100 msec in both coloring and bleaching processes.

1. はじめに

エレクトロクロミズム (EC) 効果を利用した表示素子は、視角依存性がなく、みばえが良いこと、消費電力が少なくて、大面積化が可能であること等の長を有するため、精力的に研究開発が進められている^{1,2)}。EC効果を示す材料は多く知られているが現在実用化に最も近いと考えられている材料は WO_3 膜である。しかし WO_3 膜は着色、消色をくり返すとコントラストが次第に悪くなる等、長時間寿命に問題がある^{2,3)}。また応答速度も 0.1 秒程度が限度で表示素子としては必ずしも十分とはいえない⁴⁻⁷⁾。これに対し、最近酸化イリジウム膜

耐久性と応答速度と共にすぐれた特性をもつことが示され注目されている。Ir 酸化膜は、陽極酸化やスパッタ法で作成出来る⁸⁻¹⁰⁾。ところが、陽極酸化で作成した膜は、硫酸等一部の強酸中では徐々に溶解がおこることが指摘されている¹¹⁾。これに対しスパッタ法で作成した膜は、強酸、強アルカリ中共に安定である。着消色をくり返した際の劣化も少なく、 2×10^7 回の試験でも特性の変化はなかったという報告もある⁹⁾。また Ir 酸化膜は着消色速度が速く、この点でも実用的な表示素子として有望な材料である。実際 Shiyone らによると $\sim 20 \text{ msec}$ の応答速度が得られている⁹⁾。

我々は、スパッタ法で作成した Ir 酸化膜を表示素子として開発することを目的として作成技術の検討を行った。この報告では、酸素ふんい気中での反応性 (高周波) スパッタ法により Ir 酸化膜を作成し、成長時における

* 昭和58年4月6日 第30回応用物理学会関係連合講演会で講演

** 埼玉大学工学部 (埼玉県浦和市下大久保)

*** 東京大学生産技術研究所 (東京都港区六本木)

Fig. 1 Schematic diagram of a SIROF electrode cell and the testing system.

種々のパラメーターが特性に及ぼす影響を調べ、最適な作成条件を調べた結果についてのべる。

2. 酸化イリジウム膜の成長

純酸素ふんい気中での高周波スパッタ法でイリジウム酸化膜を成長させ、スパッタ時の真空度、高周波電力、及び薄膜の成長速度をパラメーターとして作成条件を検討し、EC 特性に与える影響を調べた。ターゲットには 99.99% のイリジウム金属板を用い、基板には透明導電膜 (SnO_2 , $20 \Omega/\square$) をコートしたガラスを $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ の大きさに切り出して用いた。有機溶媒、純水にて十分洗浄、乾燥した後、真空槽内にマウントし、まず真空槽内を $\sim 4 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 以下の真空にまでひく。次に基板を高真空中で 100°C 程度で加熱を数分行ったのち、水冷して 40°C 以下に保ち、純酸素を導入してスパッタ成長を行った。成長前の基板加熱は、薄膜の密着性を良くするために必要である。加熱処理を行わない場合、着消色をくり返すと膜ははくりする現象がしばしばみられたが、加熱処理によりこのような現象は大幅に改良された。また良好な EC 特性を示す膜を得るには、基板の温度上昇を極力おさえることが必要である。基板の冷却を行わない場合は十分なコントラストを示す薄膜の成長は不可能であった。このため水冷した電極上に直接試料基板をのせ、温度上昇をおさえてスパッタ成長を行った。温度測定は試料にかぶせたマスクの部分で行ったが、そのかぎりでは成長中 40°C 以下に保たれていた。基板の冷却効果が重要であることについては Shrivane らも同様な指摘を行っている⁹⁾。スパッタ時の酸素圧は、 $3 \text{ mTorr} \sim 100 \text{ mTorr}$ まで、高周波電力は $0.3 \text{ W/cm}^2 \sim 1.5 \text{ W/cm}^2$ まで変化させた。この時成長速度は $5 \text{ \AA/min} \sim 50 \text{ \AA/min}$ 程度まで調節可能であった。またターゲットと電極の間隔は、 3 cm , 4 cm をこころみたが、電極間隔が特性に与える影響は少ないことがわかったの

で、以後の実験は 4 cm ですべて行った。なお酸化膜成長開始前に $\sim 10 \text{ mTorr}$ の酸素ふんい気中でターゲットのプレスパッタを約 2 分行った。成長直後の膜は、若干着色してグレーにみえる。透明度は膜によるが、 $700 \text{ \AA}$ で透過率はほぼ 47% であった。しかし成長速度が速く $50 \text{ \AA/min}$ 程度を越すと金属光沢が若干残り同時に膜の密着性も悪くなり、一部はくりが起った。従って成長速度は十分低く保つことが必要である。

3. 酸化イリジウム膜のエレクトロクロミズム特性

エレクトロクロミズム特性の評価は、着消色過程における透過率の変化及びこの時膜を流れる電流の測定から行った。Fig. 1 に測定装置の概略図を示す。素子はテフロン容器内にマウントし、 $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ を溶解液として用いた。基準電極には Ag/AgCl 電極を用い、光源としては分光特性の測定以外はハロゲン光を用い、視感度に補正して Si フォトセルで検出した。

次に酸化イリジウム膜の EC 特性について典型的な測定結果を示す。Fig. 2 は酸化膜に印加する電圧を一定速度で掃引したときの電流及び透過率の変化を測定したものである。横軸は基準電極と透明電極間に印加した電圧の値である。グラフに示した矢印は掃引の方向を示す。この膜は、真空度 4 mTorr 、高周波電力 0.3 W/cm^2 、成長速度 $6 \text{ \AA/min}$ で成長したもので、膜厚は $\sim 700 \text{ \AA}$ である。透過率は、印加電圧と共に連続的に変化し、変化の割合はほぼ一定の値を示すが、 $0.5 \sim 0.6 \text{ V}$ 近くで若干変化率が変わる。電流については、正方向掃引時と負方向掃引時で符号が逆で同程度の大きさを示し、 0.5 V 近くに共に最大値をもつこと等が特徴である。これは WO_3 膜について通常報告されている特性¹⁰⁾とはかなり異なる。特に正方向掃引から負方向掃引にかわる時電流の方向が急速に反転する点等は大きな違いであ

Fig. 2 Voltammogram with simultaneous variation in optical transmission of a SIROF.

る。しかし WO_3 膜の場合でも、陽極酸化により作成した膜で Fig. 2 の結果と類似した特性が Reichman らにより観測されている¹⁴⁾。彼らは、反応を律速する過程として電解液と膜界面での電荷移動過程及び膜中での(水素)原子の拡散を考慮したモデルでこの特性を説明している。それによると拡散定数や電荷移動過程の速度定数が大きく、膜厚が薄くなると、正方向掃引時と負方向掃引時の電流が正負対称の大きさに近づいてくることが示されている。従って酸化イリジウム膜の場合も現象論的にはこのようなモデルで説明出来る可能性はある。しかし詳細なメカニズムの解明は今後の課題である。なお測定開始直後の測定では、電流は Fig. 2 に示した値より若干大きく、着消色を数回行うと次第に電流は減少し、10回程度着消色をくり返すと初めの値よりほぼ10%程度減少して安定化する。このような成長直後の特性の変化については、Hackwood らの指摘¹²⁾もあり、EC 特性と深いつながりがあると思われるが詳細は不明である。

Fig. 3 に着色時及び消色時における分光透過率の測定結果を示す。図中試料①は Fig. 2 の場合と同じもので、試料②は真真空度70 mTorr, $\sim 1.2 \text{ W/cm}^2$ で成長したものである。この特性から明かなように、吸収帯はブロードであり、このため着色時には黒色、消色時には透明に近くみえる。しかし同図からも明かなように十分には消色されず透明度を良くするのは一つの課題である。

Fig. 4 には、膜に注入された電荷量と、この時膜に印加される電圧及びこのときの光学濃度の差 ΔOD との関係を示す。この図では、正電圧側への掃引時を示すが負電圧方向への掃引時でもほぼ同様な特性となる。この図から明かなように、注入される電荷量と印加される電圧及び ΔOD はほぼ直線関係にあり、特定のしきい値はみられない。コントラスト比3、即ち $\Delta OD \sim 0.47$ を得る

Fig. 3 Spectral transmission of SIROF's. (○: 3 mTorr, 0.3 W/cm^2 and $700\text{\AA}$. Δ : 70 mTorr, 1.2 W/cm^2 and $700\text{\AA}$.)

Fig. 4 Relationship between electrode potential V, inserted charge density Q, and induced optical density ΔOD , for the SIROF of Fig. 2.

のに約 30 mC/cm^2 の電荷量が必要であり、このとき、電荷効率 $\eta (= \Delta OD / Q)$ はほぼ $15.2 \text{ cm}^2/\text{C}$ である。 η の値は電荷量の少ないところでは若干高く、図に示したように、 $19.1 \text{ cm}^2/\text{C}$ 近くの値が得られている。

4. 酸化イリジウム膜の作成条件の最適化

ここではスパッタ条件を種々変化させて酸化イリジウ

Fig. 5 Electrochromic characteristics of SIROF's deposited with various deposition rates and O_2 pressures. Contrast is clear (○), medium (□) and unclear (△). Film was peeled off (×). Power densities are; 1.2(1), 0.9(2), 0.7(3), 0.6(4), 0.5(5), 0.4(6) and 0.3 W/cm²(7).

△膜を作成し、すぐれた特性を示す薄膜の作成方法を検討した結果をのべる。Fig. 5に酸素圧と成長速度をパラメーターとして作成した薄膜について、明瞭なEC特性を示したもの(○印)、あまり明瞭でなかったもの(△印)、その中間のもの(□印)を分類して示した。図中(1)~(7)に示したパラメーターは高周波入力であり、成長速度と酸素圧を設定すると定まる値である。なお成長速度50 Å/min程度をこすと、金属光沢が残った膜が得られ、基板との密着性も悪く容易にはくりすようになる。図中(1)×印で示した膜は金属光沢はほとんどみられなかったが、硫酸液中での着消色測定の際はくりした。また(7)の△印はマグネトロンスパッタで成長を行った試料に関するものである。マグネトロンスパッタでは良好な膜を得ることが出来なかった。膜の成長はかなり低速で行う必要があり、マグネトロンスパッタの特長を十分生かすことは困難であると考えられる。この図から明らかに、明瞭なEC特性を得るには、成長速度と酸素圧力の最適化が必要であることがわかる。成長速度は~10 Å/min程度で、酸素圧力は~30 mTorr以下で良い膜が得られる。また酸素圧力が3~5 mTorrまでは、低い圧力になる程EC特性は改良される。5 mTorrの場合5~20 Å/minと相当広い成長速度範囲で良い膜が得られた。Fig. 6に成膜速度に対して着消色の透過率を種々の真空中で作成した試料について示した。膜厚は700 Åの値に換算してある。この図から明らかに、消色時の透過率が成膜速度に強く依存することがわかる。透過率の変化量 ΔT は5~10 Å/min近くにピークをもち、~60%が得られる。またこの図から

Fig. 6 Effects of deposition rate and O_2 pressure on the optical transmission of SIROF's. O_2 pressures are; 3(○), 4(□), 5(△), 10(●), 20(□), 30(△), 50(●), 70(■) and 100 mTorr(▲).

同時に消色時の透明度を向上するには、3~5 mTorr程度の低い酸素圧でのスパッタが有効であることがわかる。なお透明度が向上すると分光透過特性も変化する。即ちFig. 3に示したように透過率が良くなるに従い、一般に~550 nm近くに明瞭な透過率のピークがみられるようになる。スパッタ時の酸素圧の影響を ΔOD についてFig. 7に示した。横軸は注入された電荷量 Q である。 Q と ΔOD との関係はほぼ直線関係を示すが、 Q ~30 mC/cm²近くの特性から明らかのように、酸素圧が低い程 ΔOD は向上している。この結果から、電荷効率 η (= $\Delta OD/Q$)を求め、スパッタ時の酸素圧に対してプロットするとFig. 8を得る。酸素圧力が減少すると η が向上することがこの図からも明らかである。

次に以上の結果をふまえて、すぐれた表示素子を実現するための最適条件を考察した結果についてのべる。表示素子としては、 ΔOD の大きさがその性能を評価する一つのめやすとなるが、同じ ΔOD を示す場合でも着消色時における透過率の変化 ΔT の大きさは一定ではなく、 ΔT が大きい方がみづかいは一般に良くなる。このためには消色時における透明度が十分にとれることが条件となるが、Fig. 6にも示したように十分な透明度を達成

Fig. 7 Variation of induced optical density ΔOD with injected charge density Q of SIROF's deposited with various O_2 pressures.

することが酸化イリジウム膜の一つの課題である。このような観点から素子の性能を評価するめやすとしては、十分なコントラストを確保した上で ΔT を出来るだけ大きくし、かつこのとき注入電荷量 Q を最小にすることが重要と考えられる。以上のような立場から最適な製作条件の検討を行った。Fig. 9 に酸化膜厚とその膜における注入電荷量 Q との関係を、また Fig. 10 にはこの時の透過率の変化 ΔT を Q に対して示す。Fig. 10 から、 ΔT の最大値は、 $20 \sim 30 \text{ mC/cm}^2$ 近くで得られることがわかる。 Q が大きい場合は、Fig. 9 からわかるように膜厚が厚くなり、 ΔOD は向上しても ΔT としては大きくならず、みづえがかえて悪くなる。Fig. 7 から $Q = 20 \sim 30 \text{ mC/cm}^2$ の時の ΔOD を求めると $0.35 \sim 0.6$ となる。今コントラスト比 3 を得ることを考えると、最適な条件は、 $Q \sim 25 \text{ mC/cm}^2$ で、 $\Delta T \sim 50\%$ 程度となる。この時 Fig. 9 から酸化膜厚は $\sim 700 \text{ \AA}$ が適当ということになる。

5. 結果の検討

これまで述べた結果から明らかなように、Ir 酸化膜の作成には成長速度とスパッタ時の酸素圧が重要なパラメーターであることがわかる。その他のパラメーターでは成長中の基板温度の効果が重要である。基板温度が十分低くおさえられている場合、成長速度はかなり低く保つ

Fig. 8 Effects of O₂ pressure and power density on the optical efficiency of SIROF's. Power densities are; 0.3(○), 0.4(□), 0.5(△), 0.6(●), 0.7(■), 0.9(▲) and 1.2 W/cm²(◐).

ことが重要で、これは酸化を十分に進めるために必要と思われるが Fig. 6 から明らかなように、 $5 \text{ \AA/min}$ 程度が限度でこれにより遅い成長では消色時の透明度がかえって悪くなる。成長速度が適当なときは、電荷効率 η を上げるには酸素の圧力はかなり低く保つことが必要である。このとき η が向上する主な原因は消色時の透明度が改良されることによっている。Ir 酸化膜の着消色のメカニズムは必ずしも明らかになっていないが、アニオンの関与した反応であるという考え方が有力であり、次のような反応式が示されている¹⁸⁾。

Fig. 9 Relationship between film thickness and inserted charge density of SIROF's deposited with various O_2 pressures.

ここで作成した酸化膜は、 $20 \Omega/\square$ の透明導電膜基板を用いたために、応答速度は基板の抵抗に制限される。 $+1.20 \text{ V}$ 及び -0.25 V の方形波を印加した場合、相対透過率が80%まで変化する時の応答時間は $\sim 100 \text{ msec}$ であった。しかし測定回路に含まれる直列抵抗成分による電圧降下分を補償し、酸化膜に上記のパルスが加わるようにした場合、応答速度はこの値よりも更に改善されることを確認している。しかしこの場合過渡応答時における抵抗成分を正確に見積ることが困難であるため十分な補償効果を達成することはあまり容易でない。この点については現在検討中である。

ここで得られた Ir 酸化膜は強酸、強アルカリ中ともに安定な膜であり、現在までのところ1年あまりにわたってひんぱんに測定をくり返してきたかぎりでは劣化はほとんどみられていない。着消色をくり返した時の特性の変動に関しては、現在試験を継続中であるが、 2×10^5 回程度の実験を行ったかぎりでは劣化はみられず EC 素子として有望である。一方(4)節で示したようにコントラスト比3を得るに必要な電荷量は $\sim 25 \text{ mC/cm}^2$ 程度であり、この時酸化膜厚は $\sim 700 \text{ \AA}$ である。この時注入されるイオン数は 1.56×10^7 個/ cm^2 となる。このように着消色に必要な電荷量は WO_3 膜に比べると²⁾ 若干大きく、実用上考慮すべき点である。

6. 結 論

酸化イリジウム膜のエレクトロクロミズム効果に着目し、表示素子として開発することを目的として作成条件

Fig. 10 Dependence of transmission change of SIROF's ΔT vs. inserted charge density Q on O_2 pressure during the film deposition. O_2 pressures are; 3($\circ$), 4($\square$), 5($\triangle$), 10($\bullet$), 20(Δ), 30($\square$), 50($\bullet$), 70($\blacksquare$) and 100 mTorr($\blacktriangle$).

を検討した。酸化イリジウム膜は酸素ふんい気中での活性化スパッタ法で作成し、種々のスパッタ条件が特性に与える影響を調べた。その結果良好なエレクトロクロミズム特性を得るには、スパッタ時における薄膜の成長速度と酸素圧力を適当に設定することが特に重要であることがわかった。成長速度は $5 \sim 10 \text{ \AA/min}$ 程度が適当であり、酸素圧はかなり低いことが必要で、 $3 \sim 5 \text{ mTorr}$ で良好な特性の膜が得られた。このときコントラスト比3($\Delta OD \sim 0.47$)を得るのに必要な電荷量は $\sim 25 \text{ mC/cm}^2$ で、酸化膜厚は $\sim 700 \text{ \AA}$ である。着消色時の応答速度及び劣化効果については現在検討中であるが応答速度については着消色時共に $\sim 100 \text{ msec}$ が得られており、 2×10^5 回の着消色過程では劣化はほとんどみられず表示素子としてきわめて有望である。

〔文 献〕

- 1) 高橋陽介: 光学 **11** (1982) 365.
- 2) B. W. Faughnan and R. S. Crandall: Topics in Applied Physics **40** (Spring Verlag, Berlin Heidelberg, 1980) Chap. 5.
- 3) J. P. Randin: J. Electron. Mat. **7** (1978) 47.
- 4) R. S. Crandall and B. W. Faughnan: Appl. Phys. Lett. **28** (1976) 95.
- 5) B. W. Faughnan, R. S. Crandall and M. A. Lanpert: Appl. Phys. Lett. **27** (1975) 275.

- 6) J. Nagai and T. Kamimori: Japan. J. Appl. Phys. **22** (1983) 681.
- 7) Y. Sato, R. Fujiwara, I. Shimizu and E. Inoue: Japan. J. Appl. Phys. **21** (1982) 1642.
- 8) J. L. Shay and G. Beni: IEEE Trans. Electron Devices **ED-26** (1979) 1138.
- 9) L. M. Schiavone, W. C. Dautremont-Smith, G. Beni and J. L. Shay: J. Electrochem. Soc. **128** (1981) 1339.
- 10) T. Katsube, I. Lauks and J. N. Zemel: Sensors and Actuators: **2** (1982) 399.
- 11) S. Gottesfeld and J. D. McIntyre: J. Electrochem. Soc. **126** (1979) 742.
- 12) S. Hackwood, W. C. Dautremont-Smith, G. Beni, L. M. Schiavone and J. L. Shay: J. Electrochem. Soc. **128** (1981) 1212.
- 13) G. Beni, C. E. Rice and J. L. Shay: J. Electrochem. Soc. **127** (1980) 1342.
- 14) B. Reichman and A. J. Bard: J. Electrochem. Soc. **127** (1980) 647.