Ta_2O_5 固体電解質薄膜へのプロトン注入と膜質評価

Electrochemical Property and Morphology of Ta_2O_5 Solid Electrolyte Thin Films

○今井 阿由子、古谷 早苗、住吉 研（NLT テクノロジー株式会社）
°Ayuko Imai, Sanae Furuya, Ken Sumiyoshi (NLT Technologies, Ltd.)
E-mail: a-imai@nlt-technologies.com

【諸言】Ta_2O_5 膜は、エレクトロクロミック用のプロトン伝導性固体電解質として注目されており[1, 2]、スパッタ条件により、得られる膜のプロトン伝導度が変化することが知られている[2]。今回、スパッタ条件を変えて作製した膜の、プロトン注入特性、表面形状、空孔率を評価した。

【実験方法】ITO ガラス基板上に、W ターゲットを使用して酸素を導入した反応性スパッタを行い、WO_3 膜を得た。Ta_2O_5 成膜は、Ta ターゲットを使用し、酸素を導入した反応性スパッタにより、行った。Ta_2O_5 成膜時のスパッタ圧力は、0.6～6 Pa の範囲で変更した。また、膜質を変化させるため、得られたサンプルを 200 ℃1 h 焼成した。

WO_3/Ta_2O_5 積層膜を希硫酸に浸漬し、サイクリックボルタンメトリ(CV)測定によりプロトン注入特性を確認した。また、Ta_2O_5 単層膜表面形状を AFM 観察より確認した。さらに、エリプソメトリーを用いて、有効媒質近似(ema)により空孔率を評価した。

【結果・考察】WO_3/Ta_2O_5 積層サンプルの CV 測定を行うと、作用電極に-0.8 V 印加時の電流値は、Ta_2O_5 成膜時スパッタ圧力 6 Pa のサンプルは約-2.3 mA/cm^2 となったが、Ta_2O_5 成膜時スパッタ圧力 1 Pa のサンプルは約-0.02 mA/cm^2 となり、殆ど電流が流れなかった(図 1)。この結果は、スパッタ圧力が高いと、プロトン注入が容易であることを示している。また、サンプルを 200 ℃1 h 焼成すると、流れる電流が小さくなり、プロトン注入されにくくなった。以上の結果を理解するために、Ta_2O_5 膜の膜質評価を行った。

Ta_2O_5 単層膜表面の AFM 観察を行うと、スパッタ圧力 6 Pa の膜は表面粗さ Ra=1.83 nm、スパッタ圧力 1 Pa の膜は Ra=1.07 nm であり、スパッタ圧力が高いほど表面粗さが大きかった。また、サンプルを焼成することで表面粗さが小さくなることがわかった(図 2)。エリプソメトリーにより空孔率を見積もると、スパッタ圧力 6 Pa の膜は空孔率 23.8 %、スパッタ圧力 1 Pa の膜は空孔率 1.3 %となった。さらに、スパッタ圧力 6 Pa の膜は、焼成後に空孔率が 18.3 %となった。

以上の結果から、空孔率の大きい膜ほどプロトン注入されやすいことがわかった。空孔率は、スパッタ圧力と焼成温度でコントロールできた。

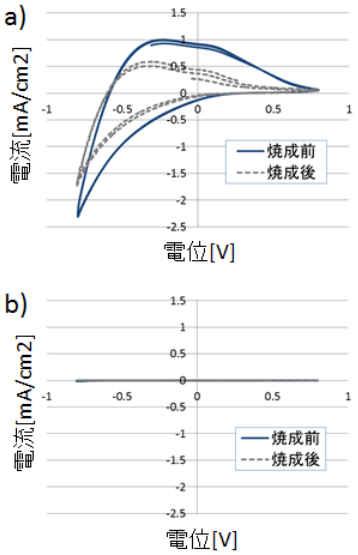

図 1. サイクリックボルタモグラム
Ta_2O_5 スパッタ圧力:a) 6 Pa, b) 1 Pa

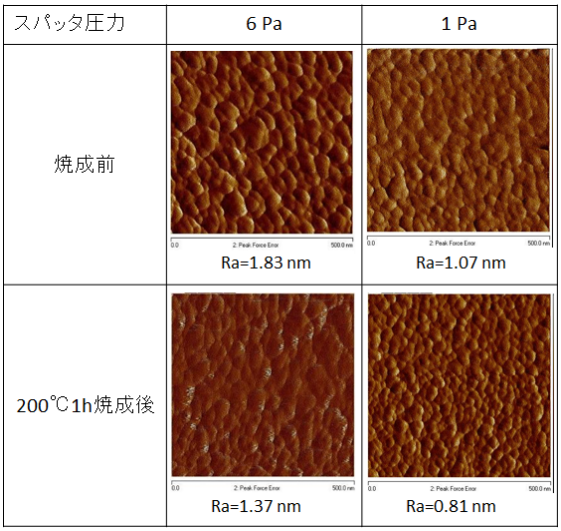

図 2. AFM 観察写真

【参考文献】

1) D.A. Vermilyea, J. Phys. Chem. Solids 26 (1965) 133.
2) T. Saito, Y. Ushio, M. Yamada, T. Niwa, Solid State Ionics 40/41 (1990) 499.

© 2016年 応用物理学会