用語解説(10)

『電　子　材　料』

AIROF (Anodic Iridium Oxide Film)

アイロフは陽極酸化によって得られたイリジウム酸化物薄膜のことで，現在報文や研究発表で広く使われている。イリジウムは白金族の元素で王水にも溶けない性質があり，一般的には万年筆のペン先や陶磁器の着色に用いられていた。ところがイリジウムの酸化物薄膜は一連のエレクトロクロミズム（電圧または電流の作用によって可逆的な着消色反応が物質に生じる現象。EC と略す）に関する研究の中で特に優れた性能を持つことが明らかとなった。すなわち，これまでに研究されてきた遷移金属酸化物，WO_3，MoO_3，V_2O_5，TiO_2，Nb_2O_5，等の中で，IrO_x は，応答性の早さ，安定性，着消色させた時のくり返し寿命の長さの点でひときわ優れており有望な表示材料として注目されている。AIROF の製法は透明電極基板上に真空蒸着法でイリジウム膜を形成し硫酸中で陽極酸化する方法とイリジウム金属を硫酸中で三角波を用いて陽極酸化する方法とがある。いずれも多孔性で，薄膜は多量の水分を含有し，これがエレクトロクロミック反応に大きな影響を与えていると考えられている。（吉野）

1) J. D. E. McIntyre, W. F. Peck Jr. and S. Nakahara: J. Electrochem. Soc. **127**, No. 6, 1264 (1980).
2) S. Gottesfeld, J. D. E. McIntyre, G. Beni and J. L. Shay: Appl. Phys. Lett. **33**(2), 208 (1978).

SIROF (Sputtered Iridium Oxide Film)

サイロフはスパッター法により作成されたイリジウム酸化物薄膜の意味で，現在報文や研究発表で広く使われている。白金族の元素であるイリジウムは，酸化物薄膜がエレクトロクロミック現象を示すところから有望な表示素子材料として一躍期待されるようになった。酸化物薄膜を得る方法としてスパッター法を用いているが，改良が重ねられ現在は反応性スパッター法によって膜が形成される。この製法は Ar ガスと O_2 ガスの比率を変化させ速い析出速度で析出させる。また薄膜が水を含むように工夫することにより青色の膜を形成できた。これは特に Blue SIROF とよばれている。反応性スパッター法によって作成した SIROF はエレクトロクロミック現象を示す時，応答性が早く，くり返し着消色寿命が長いのはもちろんのこと AIROF に比べてメモリー性が長く，光透過率，導電性が高く多数キャリヤーは正孔であるという特色を備えている。

（吉野）

1) Karam S. Kang and J. L. Shay: J. Electrochem. Soc. **130**, No. 4, 766 (1983).
2) 河手信一，藤原良治，小田俊理，清水　勇：日化 **1986**, No. 3, 249 (1986).

PB (Prussian blue)

混合原子価錯体の代表的化合物であるプルーシアンブルーは高等学校の教科書にも出てくる有名な化合物でもあり，人類が合成した最古の錯塩でもある。この結晶構造は原子価のことなる２種の鉄イオン（Fe^{3+} と Fe^{II}：前者が高スピン，後者が低スピン）がシアノ基（CN）によって３次元的に結合した状態になっており，このため近接する原子価のことなる鉄イオン間の大きな電荷移動吸収によって，PB は濃青色体である。この様な古い化合物が，最近注目されだしたのは，その結晶中での電子移動反応が解明され，種種の新しい物性が見出された事による。例えば，次の様な電子移動反応において，

$$\underset{\text{(濃青色)}}{-Fe^{3+}-CN-Fe^{II}-} + e^- + K^+ \underset{\text{酸化}}{\overset{\text{還元}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{(無色・透明)}}{K^+-Fe^{2+}-CN-Fe^{II}-}$$

PB を構成する高スピン３価の鉄イオン（Fe^{3+}）を２価にすると，PB が有していた濃青色は無色・透明体となる。この電子移動反応によって変化する色調は大変可逆性が良く，安定性の極めて高い ECD 素子となりうる。（板谷）

K. Itaya, I. Uchida and V. D. Neff: Acc.Chem. Res. **19**, 162 (1986).

SI 型および GI 型光ファイバ (Step Index, Grading Index)

光ファイバは可視光ないしは近赤外光に対して透過度の良い石英ガラスあるいはプラスチックの繊維を用いる。ファイバの軸に平行に入った光はファイバの中を真直に進むが，軸に斜めに入った光はファイバの表面で全反射され再びファイバの中心方向にもどる。

光ファイバの中心部分に屈折率の高い材料を用い，その外側に屈折率の低い材料をコーティングした二重構造をもつ光ファイバをクラッド型またはステップ型の光ファイバ（SI 型）と呼んでいる。このタイプの光ファイバは作製法が簡単である。現在プラスチックファイバにはこのタイプのものが用いられている。しかしこのタイプのものに光を導入すると，ファイバ軸の中心を真直に進む光とファイバ軸に斜めに入って外表面で何回も全反射されて進む光とでは長い距離を進む間に光の進行距離が異なってくるので光の位相がずれてくるという欠点があった。このことはパルス光を用いる光通信の分野では信号のボケの原因になって都合が悪い。そこでこの欠点を取り除いたものが光収束型またはグレーディング型（GI 型）の光ファイバである。このタイプの光ファイバはその断面の光学密度が中心から外の方へ向かって双曲関数的に減少している。ここではファイバの中心付近を通る光の速度は遅く，外側に向かうに従って通る光の速度は速くなる。このような光ファイバは光が外表面で全反射する前に徐々に光路を曲げていって光ファイバの中心方向に戻る。このタイプの光ファイバでは中心付近を通る光と外表面付近を通る光とでは光の位相差が生じない。そのため光通信用のケーブルとして適している。（馬場）

1) 大塚保治：現代化学 **10**, 58 (1982).
2) 戒能俊邦，藤木道也，奈良茂男，神宮寺要：電気通信学会資料，MW 81～74 (1981).

TECHNICAL TERMS (10)

薄膜型 EL (Thin-Film Electroluminescence, TFEL)

固体内で電気エネルギが直接光エネルギに変換された発光をEL という。けい光体膜に両面から電圧を加えると発光するがEL 強度は電場の大きさに依存するため，高輝度 EL を得るには，高電圧を加えるかけい光体の膜厚をなるべく薄くすることが必要である。

近年，真空蒸着法にとどまらず，原子層エピタキシー法や分子線エピタキシー法により容易に均一性の良好な TFEL 用薄膜が得られるようになった。

薄膜型 EL の発光層母材には，厚さ 0.5～1 μm の ZnS や ZnSe が用いられ，これに発光中心として 0.5～3% 程度の Mn^{2+}（黄色発光），TbF_3（緑色発光），Eu^{2+}（赤色発光）などが添加される。薄膜型 EL はガラス基板上に構成される。基板上に InO_2，または SnO_2 透明電極膜／けい光体層／Al 背面電極の順に形成し，透明電極と Al 電極間に数 10～数 100 V の DC または AC を印加すると，けい光体層に 10^6 V/cm 以上の高電界が加わり発光する。

最近，実用化された薄膜型 EL は，ZnS：Mn けい光体層を両面から膜厚 0.3～0.5 μm の $a\text{-}Si_3N_4$ や Y_2O_3 の絶縁膜でサンドイッチ状にし「二重絶縁構造薄膜 EL」と呼ばれ，1500 fL 以上の黄橙色 EL を放ち，薄型・軽量ディスプレーとして注目を集めている。（水木）

塩谷繁雄ら："光物性ハンドブック"朝倉書店，p. 527 (1984).

a-WO_3

透明で電子伝導性を有する古くから知られていた材料であるが，その薄膜がエレクトロクロミズム (EC) を示す事から，近年注目されている。WO_3 薄膜電極を用いて，次なる電気化学反応を行うと，その還元体（ここでは $M_x^{+}\cdot WO_3$ と示した）

$$\underset{\text{(透明)}}{WO_3} + xe^- + xM^+ \underset{\text{酸化}}{\overset{\text{還元}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{(青色)}}{M_x^{+}\cdot WO_3}$$

は青色を呈し，逆反応である酸化を行うと，もとの透明体にもどる。この様に，電気化学反応によって，可逆的に色調が変化する現象をエレクトロクロミズム (EC) と言い，その原理を用いた表示素子を ECD 素子と言う。酸化スズ (SnO_2) 等の透明電極上に，蒸着法，CVD 法の様な薄膜形成技術を用いて WO_3（主にアモルファス状態という意味で a-WO_3）層を形成して，表示素子を作製している。国内数社（日立マクセル，旭ガラス，セントラルガラス，セイコー電子等）から，すでに製品として市販されている。

（板谷）

J. I. Pankore, "Display Devices" (Springer-Verlag, 1981).

インターカレーション型 ECD (Intercalation Type Electrochromic Display, インターカレーション型エレクトロクロミックディスプレー)

ECD（別記）の中でインターカレーションを伴うものをいう。インターカレーションとは層状結晶の層間にイオンや原子，分子の化学種が挿入される反応のことをいう（カレンダーの中に関を入れることを意味する）。層状結晶をホスト，挿入される化学種をゲストと呼んでいる。インターカレーションは触媒，リチウム二次電池，イオン交換，層間吸着等の多くの分野で注目されている[1]。

インターカレーション型 ECD は，材料として層状結晶（特に遷移金属化合物）を用い，電圧を与えるとその極性に応じて色の変化（または着消色）が可逆的に起こる現象を利用している。色の変化は層状結晶（ホスト）自体の酸化還元あるいは挿入される化学種（ゲスト）の酸化還元に起因している。一般にはホストが酸化還元を受ける。ホストの還元に際して Li^+ または H^+ が層間にインターカレートし，酸化時にこれらがデインターカレートする。この種の系で有名なのはモリブデン酸化物と Li^+ のインターカレーション型 ECD である。最近では次のような系も報告されている[2]。

$$\underset{\text{無色}}{\beta\text{-}ZrNCl} + x\ n\text{-}C_4H_9Li \rightarrow \underset{\text{黒色}}{Li_xZrNCl} + x/2\ C_8H_{18}$$

層間に挿入された化学種が酸化還元を起こす系としては，ビオロゲンをゲストとするモンモリロナイトインターカレーション型 ECD がある。（志村）

1) 山中昭司，服部　信：表面 **19**, 54, (1981).
2) S. Yamanaka, M. Ohashi, M. Sumihara and M. Hattori: Chem. Lett. 1403 (1984).

強誘電性液晶 (Ferroelectric Liquid Crystal, FLC)

液晶相において，棒状分子の重心の統計分布に関して一次元（層状）の周期性をもつものをスメクチック相という。このうち，層の法線方向に対する分子長軸の傾斜角度が層ごとに変化するらせん構造を有し，かつ分子内に不斉炭素をもつカイラルスメクチック相では，分子長軸に垂直方向に自発分極が発生する。このことは 1975 年，Meyer らによって見出され，外部直流電界への応答性も実験的に確認された。通常，この種の液晶を FLC と呼ぶ。

その後，Clark と Lagerwall により，実用に適したセルで高速応答とメモリ効果を示すことが報告され，大容量・大形・広視野角液晶表示素子の開発を期待させるものとして，FLC への関心が急速に高まった。材料面では，これまでにビフェニル系，フェニルピリミジン系など，室温で安定な FLC が合成され，二成分以上のブレンドによって温度範囲も拡大されつつある。ただし，FLC は層構造をもつため，一般に基板上の分子配向が難しい。また，FLC の動作の基本は自発分極と直流電界との相互作用にあるから，交流電界の実効値に応答する通常のネマチック液晶とは駆動方式が異なったものとなる。FLC の特長を最大限に引き出すべく，現在，材料，分子配向制御，駆動方式の全般にわたって活発な研究が進められている。（越田）

1) R. B. Meyer: Mol. Cryst. & Liq. Cryst. **40**, 33 (1977).
2) N. A. Clark and S. T. Lagerwall: Appl. Phys. Lett. **36**, 899 (1980).