

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：10106

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550228

研究課題名(和文) スマートウィンドウ用ポーラス水酸化物薄膜の開発

研究課題名(英文) Development of porous hydroxide thin films for smart windows

研究代表者

阿部 良夫 (Abe, Yoshio)

北見工業大学・工学部・教授

研究者番号：20261399

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：窓ガラスの透過率を変えることのできるエレクトロクロミック・スマートウィンドウは、住宅やオフィスの省エネルギー技術として期待されている。この電気化学的に色変化するエレクトロクロミック材料として、我々は水酸化物薄膜に注目し、その作製技術を検討した。その結果、水蒸気雰囲気中で、室温以下の低温に冷却した基板にスパッタ成膜することにより、ポーラスで膜密度の低い、エレクトロクロミック特性の優れた水酸化物薄膜が得られることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Smart windows are considered to be a promising energy-saving technology for houses and office buildings. In this research project, we investigated the formation technology of hydroxide thin films, which show electrochromic properties and change colors by electrochemical oxidation and reduction. Hydroxide thin films prepared by sputtering in water vapor atmosphere on a substrate cooled below room temperature had a porous structure with low film-density and showed good electrochromic properties.

研究分野：薄膜電子材料

キーワード：スマートウィンドウ エレクトロクロミック 薄膜 水酸化物 スパッタ法

1. 研究開始当初の背景

オフィスビルや住宅などの建築物の冷暖房負荷を軽減し、省エネルギー化を図るため窓ガラスの透過率を変えることができるスマートウィンドウの研究が進められている。透過率を変える方法としては、電気化学的な酸化還元反応により物質の色が変わるエレクトロクロミック(EC)現象の利用が注目されている。このEC材料としては、タンゲステンやニッケルの酸化物や水酸化物の薄膜が使われる。また、イオンの伝導路となる固体電解質として、プロトン伝導性の水和酸化物薄膜が使われる。

このECスマートウィンドウを製造する際には、数m角の大面積ガラス基板上に、膜厚や膜質の均一な薄膜を形成する必要がある。WO₃などの酸化物薄膜については、すでに、スパッタ法による大面積薄膜の作製技術が確立しているが、水酸化物薄膜や水和酸化物薄膜の作製は、溶液中のウェットプロセスが主流であり、大面積化が困難であった。

そこで、本研究グループでは、大面積薄膜の作製に好適なスパッタ法を用い、水蒸気雰囲気中で水酸化物薄膜を作製する技術を開発した。これにより、大面積基板の上に水酸化物薄膜を作製することが可能になった。しかし、スパッタ法で作製した薄膜は、一般に高密度で緻密な構造となることが多く、イオンの拡散が関与するECデバイス用としては、特性が不十分であった。このため、スパッタ法を用いて、ポーラスで低密度の水酸化物薄膜を作製するための成膜技術の開発が課題であった。

2. 研究の目的

本研究では、スパッタ法により、ポーラスで低密度のEC特性の優れた水酸化物薄膜を作製することを目的とした。このため、水蒸気雰囲気中でスパッタ成膜する際に、基板温度を室温以下に冷却する方法を検討した。

低温では、基板に到達したスパッタ粒子の表面拡散が抑制され、結晶性の低いアモルファス膜が形成される。また、水の蒸気圧が低いと、薄膜表面に吸着した水分子が膜中に取り込まれ、低密度で多量の水分子を含んだ水酸化物や水和酸化物が形成されと考えられる。これにより、膜中でイオンが拡散しやすく、EC特性の優れた水酸化物薄膜を作製できるものと期待される。

3. 研究の方法

まず、水蒸気雰囲気中で安定に水酸化物薄膜をスパッタ成膜するため、水蒸気供給系を作製した。次に、基板を室温以下に冷却するため、ペルチェ素子、および液体窒素を用いた基板冷却機構を作製し、RFマグネトロンスパッタ装置に組み込んだ。

試料としては、酸化着色型のEC材料であるイリジウムとニッケルの水酸化物薄膜、および粉末試料で高いプロトン伝導性が報告

されているイットリウムとチタンの水和酸化物薄膜の作製を試みた。スパッタガスには水蒸気と酸素を用い、基板温度の範囲は-180℃~+130とした。薄膜試料の結晶構造はX線回折(XRD)、化学結合状態はフーリエ変換赤外分光(FTIR)、膜密度はX線反射率(XRR)により評価した。また、電気伝導率はACインピーダンス法、EC特性はサイクリックボルタンメトリ(CV)法を用いて検討した。

4. 研究成果

(1) 水蒸気供給系

十分な水蒸気流量を得るため、恒温槽で60に加熱した水タンク内で気化した水蒸気を高温用マスフローコントローラーで制御して真空チャンバに供給する方法を採用した。これにより、最大5cm³/minの流量の水蒸気を安定に供給できることを確認した。この水蒸気供給系を用いたスパッタ装置の概略図を図1に示す。

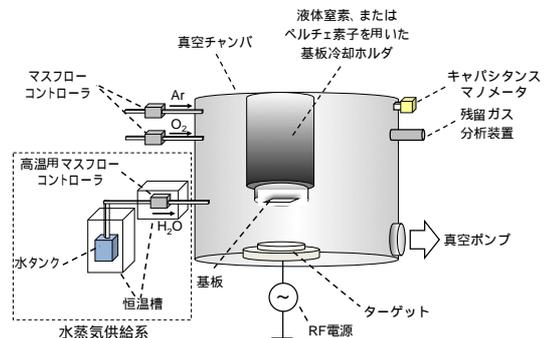


図1 本研究で使用したスパッタ装置の概略図

(2) 基板冷却機構

基板を室温以下に冷却するため、ペルチェ素子と液体窒素を用いた基板冷却機構を作製した。ペルチェ素子を用いた場合は-70~+130、液体窒素を用いた場合は-180~-80の範囲で温度制御できることを確認した。

図2は、真空チャンバ内の水蒸気圧力を約10Paで一定とした後、ペルチェ素子を用いて基板を冷却したときの基板温度と水蒸気圧力の関係を示したものである。この図より、基板温度の低下とともに、水蒸気圧力が低下していることがわかる。これは、冷却された基板とペルチェ素子の表面で水蒸気が凝固するため、基板表面で霜が成長することを確認した。さらに、液体窒素で基板を-180まで冷却したときは、水蒸気圧力が10⁻³Pa台まで低下した。この場合は、液体窒素タンクの表面に水蒸気が凝固したものと考えられる。

基板表面に霜が成長すると基板と薄膜との密着性が低下し、膜剥がれが生じる。また水蒸気圧力が0.1Pa程度以下では放電を維持することが困難である。このため、水蒸気雰囲気中での水酸化物薄膜の作製は、霜が成長しない基板温度-30以上で行うことにした。なお、酸素雰囲気中では凝結の問題は生

じないので、-180 まで基板を冷却して酸化物薄膜を作製することにした。

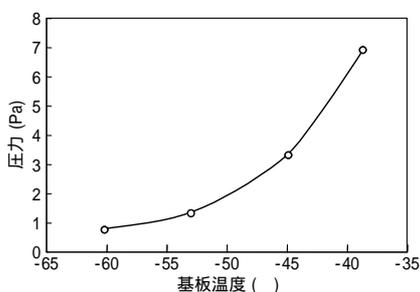


図2 ペルチェ素子で基板を冷却したときの基板温度と水蒸気圧力の関係

(3) 水和酸化物薄膜の電気伝導性

プロトン伝導性の固体電解質薄膜については、既にジルコニウムとタンタルの水和酸化物薄膜の研究を行っている。本研究では、材料による電気伝導特性の違いを調べるため、イットリウムとチタンの水和酸化物薄膜を作製し、その化学結合状態と電気伝導率を評価した。

図3は、基板温度を変えて作製したイットリウムとチタンの水和酸化物薄膜の FTIR スペクトルである。基板温度の低下とともに、波数 3500cm^{-1} 付近の OH 伸縮振動と 1600cm^{-1} 付近の H_2O 変角振動による吸収ピーク強度が増大することから、膜中の OH 基、および水分子の量が増加していることがわかる。

図4は、本研究グループで以前、作製したジルコニウムとタンタルの水和酸化物、および本研究で作製したイットリウムとチタンの水和酸化物薄膜の電気伝導率の基板温度による変化を比較したものである。ジルコニウム、タンタル、イットリウムの水和酸化物薄膜は、基板温度の低下とともに、電気伝導率が増加することが確認できる。これは、OH 基の増加によりプロトン伝導が促進されたためと考えられる。これに対し、チタンの水和酸化物薄膜は、電気伝導率が基板温度の上昇とともに増加する逆の傾向を示した。 TiO_2 膜中に取り込まれた水素原子がドナーとして働き、n 型半導体化したものと推測される。

以上の結果より、基板を冷却することで、チタンを除いた水和酸化物薄膜のプロトン伝導性を改善できることがわかった。

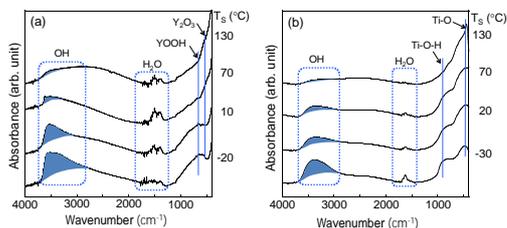


図3 基板温度を変えて作製した(a)イットリウムと(b)チタン水和酸化物薄膜の FTIR スペクトル

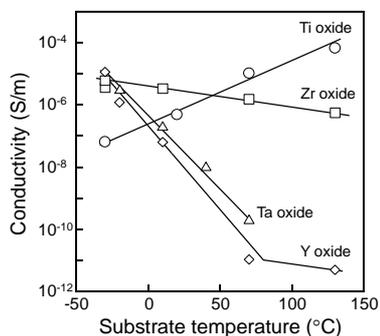


図4 水和酸化物薄膜の電気伝導率の基板温度による変化

(4) 水酸化イリジウム薄膜の EC 特性

代表的な酸化着色型の EC 材料である水酸化イリジウム薄膜を酸素、および水蒸気雰囲気中で、基板温度を変えて作製した。図5は、試料の膜密度を XRR 法で測定した結果であり、基板温度の低下とともに膜密度が低下すること、また酸素雰囲気中よりも水蒸気雰囲気中で作製した方が、膜密度が低いことがわかった。なお、基板温度が室温以上で作製した試料は、表面粗さが大きく、膜密度を評価することができなかった。

図6は、基板温度を変えて作製した試料の FTIR スペクトルを示しており、水蒸気中で基板温度を下げて作製した試料は、波数 3500cm^{-1} 付近に OH 基の伸縮振動による大きな吸収ピークを示すことがわかった。これに対し、酸素雰囲気中で作製した試料には、吸収ピークがほとんど認められないことがわかった。

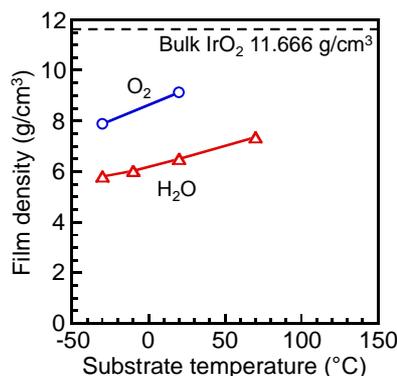


図5 水酸化イリジウム薄膜の膜密度の基板温度による変化

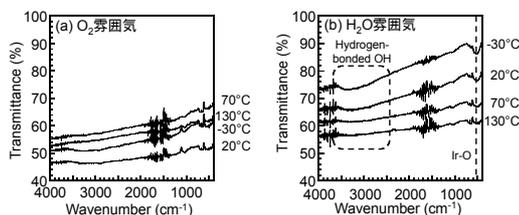


図6 酸素、および水蒸気雰囲気中で基板温度を変えて作製した水酸化イリジウム薄膜の FTIR スペクトル

水酸化イリジウム薄膜を KOH 水溶液電解質中で着脱色させたときの透過スペクトルを図 7 に示した。基板温度を室温以下に冷却し、水蒸気雰囲気中で作製した試料 (図 7 (b-1) と (b-2)) が、着脱色にともなう透過率変化幅が大きく、脱色時の透過率も高いという特徴を有し、スマートウィンドウ用の EC 材料として好適であることがわかった。これは、膜中に大量の OH 基や H₂O 分子がとりこまれることで、膜密度が低く、イオンの拡散がしやすいことと、電気化学的活性の高い IrOOH が生成したためと考えられる。

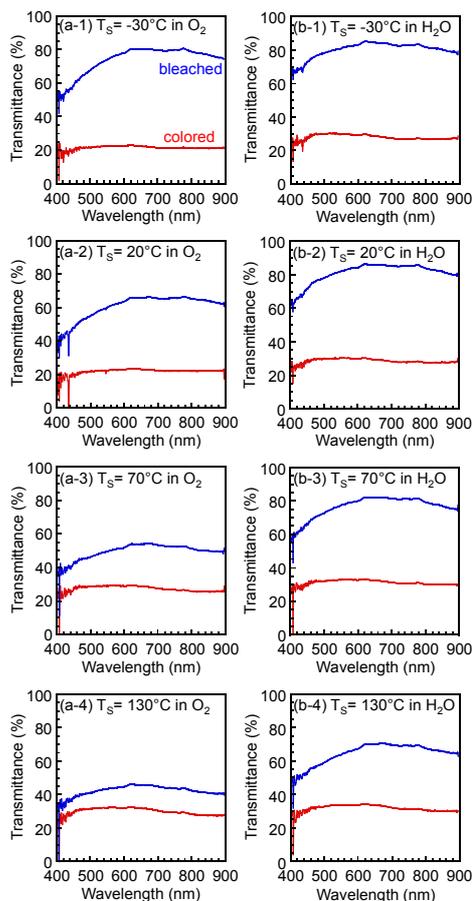


図 7 基板温度を変えて作製した水酸化イリジウム薄膜の着脱色時の透過スペクトル

(5) 酸化ニッケル薄膜の EC 特性

水酸化イリジウムと同様に酸化着色型の EC 材料である酸化ニッケル薄膜を基板温度を変えて作製し、その化学結合状態と EC 特性を評価した。

図 8 は、酸素雰囲気中で、基板温度を室温から -180 まで変えて作製した酸化ニッケル薄膜の XRD パターンを示している。室温で作製した試料では、NiO の回折ピークが明瞭に認められるが、-180 で作製した試料では、XRD ピークが完全に消滅し、アモルファス構造になることがわかる。また、図 9 に示すように、基板温度を -180 まで冷却して作製した試料では、FTIR スペクトルに OH 基の伸縮振動による吸収ピークが明瞭にみとめられ

る。この試料は、酸素雰囲気中で作製しているので、真空チャンバから取り出した後に大気中の水分子が吸着したものと考えられ、ポーラスな膜構造であることが推測される。

これらの酸化ニッケル薄膜の EC 特性を KOH 水溶液電解質中で測定した結果を図 10 に示した。この図より、基板温度の低下とともに、光学密度変化 ΔOD と移動電荷密度 Q が増加し、EC 特性が改善されることがわかった。

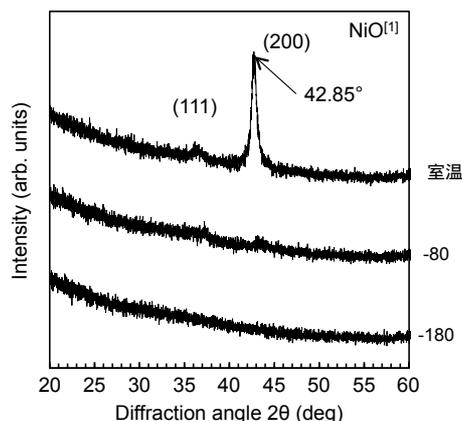


図 8 基板温度を変えて作製した酸化ニッケル薄膜の XRD パターン

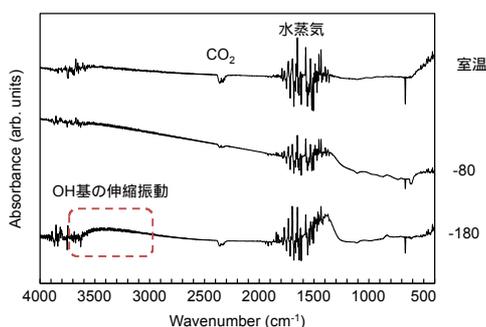


図 9 基板温度を変えて作製した酸化ニッケル薄膜の FTIR スペクトル

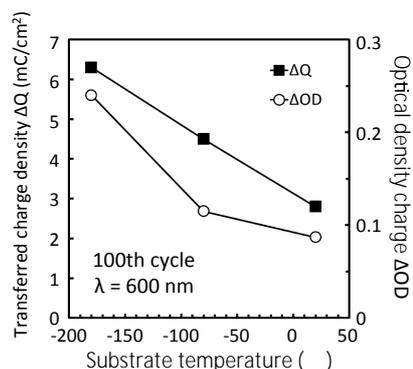


図 10 酸化ニッケル薄膜の光学密度変化と移動電荷密度の基板温度による変化

(6) まとめと今後の展望

本研究の結果を以下にまとめる。

- ・最大流量 5 cm³/min の水蒸気供給系と -180 まで基板温度を冷却できる基板冷却機構を作製した。
- ・酸素雰囲気中では -180 まで基板温度を冷

却してスパッタ成膜できるが、水蒸気雰囲気中では水蒸気の凝固による霜の成長を避けるため-30℃以上で成膜実験を行った。

・水和酸化物薄膜と水酸化物薄膜はともに、基板温度の低下とともに、膜密度が低下し、膜中OH基の量が増加した。これにともない、プロトン伝導率やEC特性が改善されることを見いだした。

・酸化物薄膜においても、基板温度の低下とともに、EC特性が改善されることを確認した。

今後は、より低温で水酸化物薄膜を作製するために、水蒸気流量だけではなく、スパッタプロセス中の水蒸気分圧を精密制御する方法について検討する予定である。これにより、本研究での課題であった基板表面での霜の成長を防止し、水酸化物薄膜のエレクトロクロミック特性をさらに向上できるものと考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2件)

1 Y. Abe, N. Li, K. Nishimoto, M. Kawamura, K. H. Kim: "Formation of hydrated yttrium oxide and titanium oxide thin films by reactive sputtering in H₂O atmosphere and their electrical properties", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 53, pp. 06802-1~3 (2014) (doi:10.7567/JJAP.53.068002) 査読あり

2 阿部良夫、川村みどり、金敬鎬、李慶武: 「スマートウィンドウ用電極材料のスパッタ成膜技術」、ケミカルエンジニアリング、vol. 58, pp. 811-817 (2013) 査読無し

〔学会発表〕(計 7件)

1 S. Ito, Y. Abe, M. Kawamura, K. H. Kim: "Electrochromic properties of IrO_x films prepared by reactive sputtering in O₂ and H₂O atmosphere", 7th Vacuum and Surface Conference of Asia and Australia, 2014年10月, 新竹市(台湾)

2 Y. Abe, N. Li, K. Nishimoto, M. Kawamura, K. H. Kim, T. Suzuki: "Formation of hydrated oxide thin films by reactive sputtering in H₂O atmosphere and their electrical properties", 19th International Vacuum Congress, 2013年9月, パリ(フランス)

他5件

〔産業財産権〕

出願状況(計 1件)

名称:「薄膜製造装置」

発明者: 阿部良夫、川村みどり、金敬鎬

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2014-213146

出願年月日: 2014年10月1日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.mtrl.kitami-it.ac.jp/~kawamura/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

阿部 良夫 (ABE Yoshio)

北見工業大学・工学部・教授

研究者番号: 20261399

(2) 研究分担者

川村 みどり (KAWAMURA Midori)

北見工業大学・工学部・教授

研究者番号: 70261401

金 敬鎬 (KIM Kyung Ho)

北見工業大学・工学部・助教

研究者番号: 70608471