

機関番号：32660
 研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：平成20年度～平成22年度
 課題番号：20360292
 研究課題名（和文） 水・グリーンケミストリーによる
 太陽スペクトルに整合した光機能性窓材料の創製
 研究課題名（英文） Fabrication of opto-functional AR coating for the solar spectrum
 by green chemistry process with water
 研究代表者
 石黒 孝（ISHIGURO TAKASHI）
 東京理科大学・基礎工学部・教授
 研究者番号：10183162

研究成果の概要（和文）：金属 Al 膜を超純水中で水熱反応させることで透明化し、メゾスコピックな凹凸が形成され反射防止機能が付与される。この一連のプロセスを評価した。凹凸膜は加熱脱水することで酸化物膜へ改質されることを確認した。また基板として高屈折率材料を積層させることで太陽光スペクトルに光学的整合を持った膜材料を作製できることを実証した。その他の金属膜についても水熱反応を行い、水酸化物膜、酸化物膜が形成されることを見出した。

研究成果の概要（英文）： Antireflective coating with mesoscopic surface roughness can be realized by hydrothermal treatment of sputtered Al film. Characterization of this process has been performed. It was confirmed that hydrothermal-treated films were transformed from hydroxide into oxide by heating. Optical AR coating for the solar spectrum was demonstrated by the stacking of the layer having high refractive index on the hydrothermal treated Al substrate with the surface roughness. Generality of reforming by hydrothermal treatment was also verified for other metallic films.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	7,100,000	2,130,000	9,230,000
2009年度	6,000,000	1,800,000	7,800,000
2010年度	1,800,000	540,000	2,340,000
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

研究分野：ナノ材料

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：太陽光エネルギー利用

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化対策の一環として再生可能エネルギーに関わる技術的ブレーク・スルーが希求されている。中でも太陽光エネルギーの高効率利用は人類の悲願である。この希薄なエネルギー源である太陽光を高効率で利用するための最初の鍵は「光の反射」による損失の抑制にある。ところが互いに屈折率が異なる媒質間の平坦界面の場合、反射による損失は原理的に避けられず、例えば、太陽電池においてはその積層構造のため入射光の実に十数%ものエネルギーが吸収層（pn 接合）に到達する前に反射により失われてしまっ

ている。この課題を解決することは地球規模で考えると人類にとって大きな意味を持つ。

既往の研究開発は主に吸収層におけるエネルギー変換効率を如何に向上させるかということに腐心しており、「反射による光損失」は解決すべき課題と認識しつつも、むしろ放置されてきた観がある。実用されている無反射コーティングでは透明誘電体の膜厚制御による干渉効果を用いているため透過波長範囲が狭く、太陽光スペクトル全体をカバーすることが難しい。一方、界面に傾斜屈折率構造を導入して反射を抑制する方法では、通常、組成を連続的に変えるか、交互に

積層させる膜厚を徐々に変化させて成膜する。しかしこれらの手法はプロセスが複雑であるばかりでなく、例えば透明導電膜との積層を考えた場合、肝心の導電性という機能自体が損なわれてしまう。従って、積層させる膜固有の機能を維持し、且つ光学的には無反射・透明な「太陽スペクトルに整合した光機能性窓材料」の実現が待望されている。

我々は不完全に窒化した Al スパッタ膜 (Al-N 膜) が黒色を呈し、しかも全太陽光エネルギーの 95% を吸収する事実を見出した。理由は、先ず膜の窒化が不十分で膜は Al と AlN が混合したサーメット状態にあり、適度な光吸収媒質となっている事、それと同時に膜が堆積するにつれて自発的にサブミクロン規模の表面凹凸が成長するという構造に原因があった。すなわち、凹凸が波長より小さい場合、垂直入射光の反射を支配するのは基板からの標高ごとに膜物質と空気を混合平均した屈折率の高さ方向の分布であると考えることができるため、表面凹凸は空気から物質への滑らかな屈折率変化を与えることになる。言わば、Al-N 膜では自己組織化的に形成されたメソスコピック凹凸構造に起因する傾斜屈折率分布が実現しており、そのために光の反射率が極めて小さくなる。これが膜の低反射率・高吸収率の理由であった。

この黒い膜の凹凸構造を維持しつつ膜物質を透明媒質にしたら無反射で透明な基板 (光整合窓材) ができると考えられる。我々は Al-N 膜を純水中で煮沸することで透明化に成功した。しかもガラス基板それ自体よりも高い透過率を示した。もしこのプロセスを一般の金属凹凸膜に適用することができれば、低反射率・高透過率という光学的特長と多様な機能を兼ね備えた新しい光整合・機能性窓材料創製への基本技術となると考えられる。

2. 研究の目的

- ① 金属膜成膜時のメソスコピック表面凹凸構造形成 → 水熱反応による金属の透明化 → 熱処理による膜の改質・脱水・安定化のプロセスについて実験条件に応じた生成物を同定し反応機構の詳細を調査する。
- ② 金属膜の透明化から安定化までのプロセスの一般性の検証を行うために Al をはじめとする金属膜にも対象を拡大する。
- ③ 積層接合する膜固有の機能性維持と光整合性との両立について実験的に検証を行う。

3. 研究の方法

本研究における膜形成・改質・安定化に関しては、次の 3 ステップが必要である。

- I. 高周波スパッタ法による金属膜の成長時に発生するメソスコピック表面凹凸構造

の形成

II. I の金属膜と超純水の反応により低密度な水酸化物膜の形成

III. II の膜を熱処理することで脱水し、酸化物膜への改質・安定化

つまり、金属を M として、凹凸 M 膜 → $M(OH)_x \rightarrow MO_x$ の流れである。

ここで、I に関しては既存の三元スパッタ成膜装置により実施し、II の超純水は既存の超純水製造装置により供給し実施する。

III における脱水反応過程を調査するために、真空排気系、質量分析装置、ガス導入系を新たに立ち上げて、昇温脱離ガス分析装置を製作する。また脱水反応の進行に応じた膜中ラジカル含有量を赤外線分光法により評価する。このためには赤外線光路中のバックグラウンドを極力除去することが肝要で、真空排気が可能な FT-IR 分光装置を購入し実施する。

対象は Al をはじめとする Cu, Zn, Mg 等の膜に展開する。

膜の評価は、X 線回折、TEM、STEM、AFM、紫外可視近赤外分光光度計、FT-IR 等により行う。

4. 研究成果

(1) 金属 Al 膜の水熱反応

Al 膜 (膜厚 100nm) は rf スパッタ法 (スパッタガス Ar(99.9995%)、ターゲット Al (99.99%, 100mm φ)、13.56MHz, 200W) によりガラス基板上に成膜を行い、368K (95°C)、超純水 (18.5M Ω cm) にて水熱反応を行った。水熱反応に伴う透明化の様子を図 1 に示す。透過率は図 2 に示すように、ガラス基板のそれを上回ることを確認した。

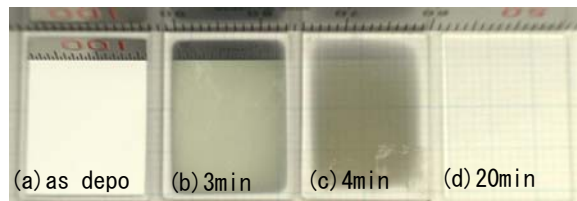


図 1 Al 膜水熱反応による透明化

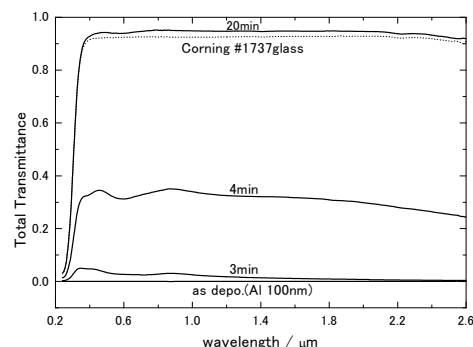


図 2 Al 膜水熱反応による透明率変化

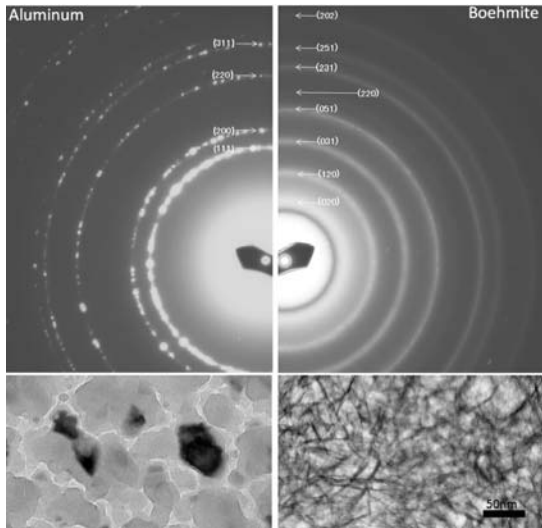


図3 水熱反応前後の電顕観察

水熱反応による構造変化は TEM により評価した。図3に前後の回折像と対応する明視野像を示す。水熱反応後は水酸化アルミニウム（ペーマイト）により指数付された。plan view 観察ではファイバー状のコントラストが見られた。

水熱反応後の膜の立体構造を調べるために、FIB加工試料を作製し、STEMにより観察（図4）を行った。図中のA, Bは断面加工する際に被覆した膜で、Cは水熱反応前のAl膜である。(b)の膜は全てペーマイトである。コントラストは領域I, IIの二種類に分かれている。図の下側くなり最表面において

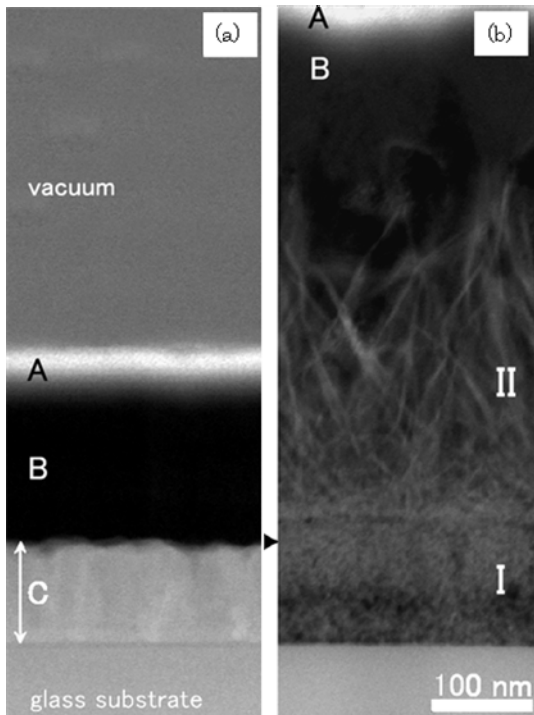


図4 水熱反応前後の断面 HAADF 像

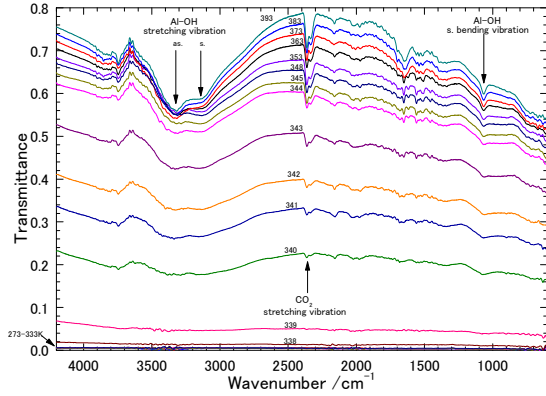


図5 Al膜水熱反応のIR透過スペクトル

(基板側)から上側へゆくに従って密度が低直径数十 nm の孔を持つようになる部分(領域II)とスポンジ状のコントラストを示す部分(領域I)である。水熱反応によって形成されたこのような形態が傾斜屈折率構造として働くことが高透過率の一因と考えられる。

水熱反応のその場FT-IR観察を行うために全真空排気可能なフーリエ変換赤外分光光度計を購入し、赤外線透過可能なダイヤモンド製窓を装着したセルを設計・開発した。通常、水は赤外線に対して不透明であるが μm 程度に行路長さを最適化することで水分子の振動を温度・圧力を系統的に変化させて透過法により測定することに成功した。

この装置を用いて、DLCコートされたSi基板上にスパッタAl膜を成膜し、水熱反応過程のその場観察を行った。室温から昇温時のIR透過スペクトルの変化を図5に示す。338K(65 $^{\circ}\text{C}$)以上で急激に赤外線の透過が増大し、水熱反応の進行をAl-OHの伸縮振動、変角振動として捕らえることに成功した。

(2) 脱水反応

水熱反応により形成された水酸化物膜からの脱水反応を調べるために、ターボ分子ポンプ排気による試料加熱・質量分析装置を作製した。これにより、ペーマイト膜からの脱ガス特性（図6）を評価した。423K(150 $^{\circ}\text{C}$)

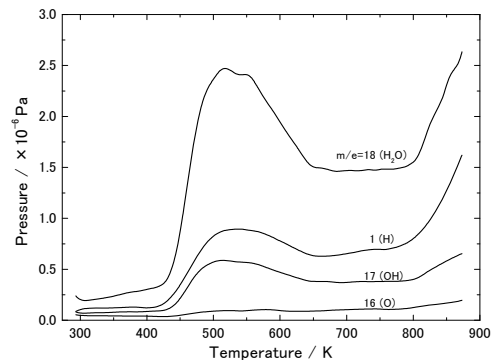


図6 ペーマイト膜加熱過程の脱ガス特性

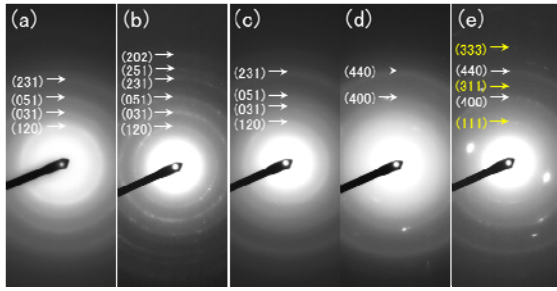


図7 ベーライト膜加熱後の電子線回折像 (a)-(e)はそれぞれ as boiled, 423K, 523K, 673K, 873K

から 673K(400°C)において強い水の放出があり、さらに高温の 800K(527°C)以上で再放出が認められた。

図7の回折像によれば 873K 以上の熱処理により部分的にγアルミナに改質していることがわかった。

脱水の過程は IR 透過率の測定 (図8) でも捉えることができた。673K 以上で Al-OH 結合に起因する振動吸収が称してしていた。

(3) 金属膜水熱反応の一般性

Alに限らずそのほかの金属 Cu, Zn, Mg に関して水熱反応の一般性に関して検証を行った。Cu 膜の場合は水熱反応により Cu₂O 酸化物膜に改質されること(図9)が明らかとなった。Mg 膜の場合は純水中では膜が溶解してしましたが湯気中の水熱反応により水酸化マグネシウムに改質されることが示された。Zn 膜の場合は ZnO の酸化物膜に改質された。以上のように金属膜の水熱反応による膜改質は一般的な現象であり、改質後の膜は水酸化物、酸化物と多様な機能性薄膜であった。しかも比較的低温での膜改質プロセスであることがわかった。

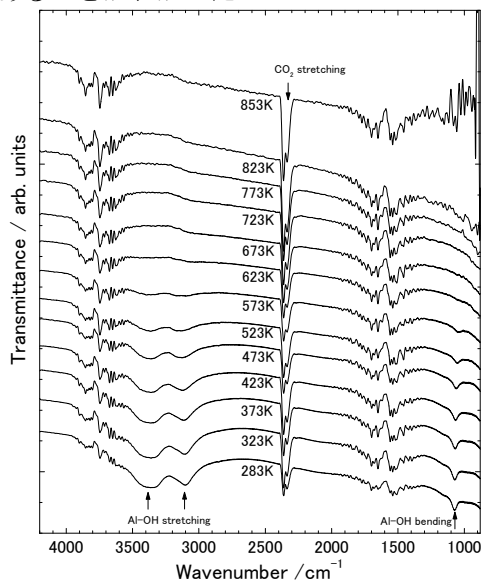


図8 ベーライト膜加熱時の IR 透過率

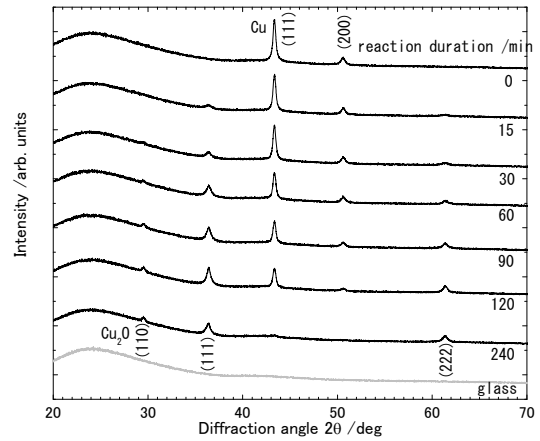


図9 Cu 膜の水熱反応による膜改質

(4) 高屈折率材料との光学的整合

金属膜の水熱反応の一般性に関する調査により、メゾスコピック凹凸形成が Al に特徴的な現象であることがわかってきた。しかし、Al 膜の場合、透明化可能な膜厚に上限がある。そこで、不完全に窒化した Al-N 膜を成膜し、これを水熱反応させることで 300nm as depo.膜厚で凹凸の程度を制御して、水熱反応を行った。

続いて、高屈折率材料として Zn をターゲットとして酸素を混入させたスパッタガスによる反応性スパッタ法により、ZnO 膜を水熱反応により透明化した凹凸膜の上に成膜し、光学的整合性に関して検討を行った。

図10に Al-N 膜厚 300nm の場合の AFM 像変化を示す。水熱反応、高屈折率膜被覆と処理を行っても、as depo.膜の凹凸高さを保存していることがわかる。as depo.膜の厚さに依存した RMS 表面荒さの制御が可能であることがわかった。(図11)

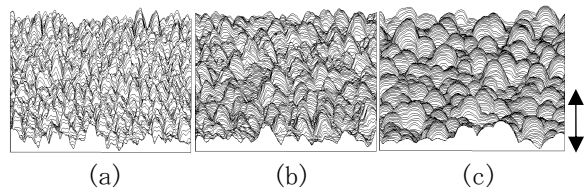


図10 表面 AFM 像 (a) Al-N 膜(300nm), (b)水熱処理後, (c) ZnO 成膜後 矢印は 1 μm, 横幅は 10 μm

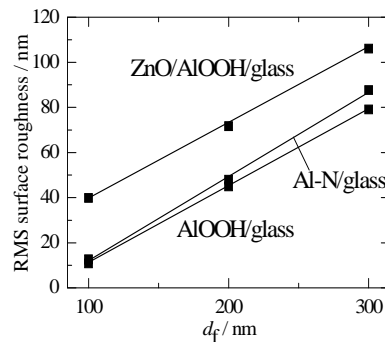


図11 表面凹凸の制御 d_f は asdepo. 膜厚

boiled,423K,523K, 673K,873K

以上の結果を踏まえて凹凸表面に対して、ZnO 膜を成膜し、平坦表面ガラス基板の場合と比較 (図 1 2)した。メソスコピック凹凸を用いることで全透過率はガラス基板自体、および平坦ガラス基板上の場合いずれよりも高い値を示し、波長依存性もほとんどなく、太陽光連続スペクトルに対し、光学的に整合した窓材料として有効であることが示された。

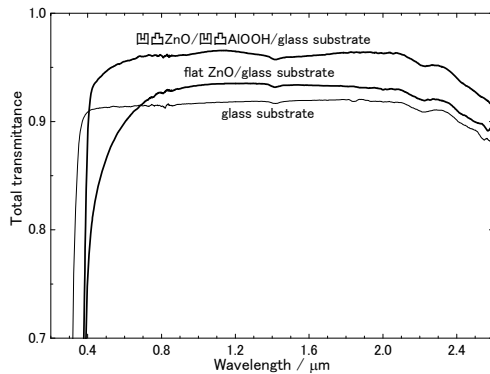


図 12 凹凸基板による光学的整合

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① Formation of zinc oxide film by boiling metallic zinc film in ultrapure water. Zhiyong Qiu, Yuichiro Nadamura and Takashi Ishiguro, Thin Solid Films, 518 (2010) 5912-5915
- ② Formation of Transparent Aluminum Hydroxide Film with Mesoscopic Surface Roughness by Hydrothermal Treatment of Incompletely-nitrided Sputtered Aluminum Film. Toshiyuki Hori, Zhiyong Qiu, and Takashi Ishiguro, Journal of Physics: Conference series, 232 (2010) 12004-12007
- ③ Transmission Electron Microscopy Observation on Hydrothermally-treated Aluminum Film in Ultrapure Water. Yusuke Hosoki, Junnichi Shimanuki, Zhiyoug Qiu and Takashi Ishiguro, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1231 (2010) NN03-11-全 6 頁
- ④ Antireflective coating using aluminum hydroxide formed by hydrothermal treatment of sputtered aluminum films. Takashi Ishiguro, Toshiyuki Hori, and Zhiyong Qiu, J. Appl. Phys., 106 (2009) 023524-1—023524-3

[学会発表] (計 7 件)

- ① 金属アルミニウムの水熱反応による膜構造変化の電顕観察, 細木裕介, 島貫純一, 邱志勇, 石黒 孝 日本金属学会 2009 年 9 月

17 日 京都大学

② 表面凹凸を有する Al-N 膜の水熱反応による透明化と光学特性評価, 堀 俊之, 邱 志勇, 石黒 孝 日本金属学会 2009 年 9 月 17 日 京都大学

③ Formation of Transparent Aluminum Hydroxide Film with Mesoscopic Surface Roughness by Hydrothermal Treatment of Incompletely-nitrided Sputtered Aluminum Film. Toshiyuki Hori, Zhiyong Qiu, and Takashi Ishiguro, The 4th International Symposium on Atomic Technology, 2009/11/18-11/19, Seaside Hotel MAIKO VILLA KOBE, (Kobe, JAPAN)

④ Transmission Electron Microscopy Observation on Hydrothermally-treated Aluminum Film in Ultrapure Water. Yusuke Hosoki, Junnichi Shimanuki, Zhiyoug Qiu and Takashi Ishiguro, 2009 MRS Fall Meeting, 2009/11/30-12/4, Hynes Convention Center (Boston, U.S.A.)

⑤ 水熱反応による酸化亜鉛薄膜の作製と性能評価, 灘村裕一朗, 邱 志勇, 石黒 孝 応用物理学会 2009 年 4 月 1 日 筑波大学

⑥ 金属 Zn 膜の水熱反応による ZnO 膜形成と評価, 灘村裕一朗, 邱 志勇, 石黒 孝 日本金属学会 2009 年 3 月 29 日 東京工業大学

⑦ 水酸化アルミニウム膜の熱処理による構造変化と光学特性, 堀 俊之, 細木裕介, 邱志勇, 石黒 孝 日本金属学会 2008 年 9 月 25 日 熊本大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石黒 孝 (ISHIGURO TAKASHI)
東京理科大学・基礎工学部・教授
研究者番号: 10183162

(2) 研究分担者 無し

(3) 連携研究者

安盛敦雄 (YASUMORI ATSUO)
東京理科大学・基礎工学部・教授
研究者番号: 40182349

濱崎勝義 (HAMASAKI KATSUYOSHI)
長岡技術科学大学・工学部・教授
研究者番号: 40143820