

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目： 基盤研究(B)
 研究期間： 2007 ～ 2009
 課題番号： 19360287
 研究課題名(和文) バイオミメティック微細構造制御による超高速エレクトロクロミック新材料の開発
 研究課題名(英文) Development of High-speed Electrochromic Materials by Biomimetic Nanostructure Control
 研究代表者
 井上 泰志 (INOUE YASUSHI)
 名古屋大学・エコトピア科学研究所・准教授
 研究者番号：10252264

研究成果の概要(和文)：本研究では、反応性プラズマプロセスに斜め堆積法を導入することにより、InN 薄膜の微細構造制御を行い、エレクトロクロミック律速因子を明らかにした。最も早い色変化応答時間として 0.1 秒を実現した。

研究成果の概要(英文)：This study dealt with nanostructured InN films deposited by reactive plasma processes, and clarified the rate-determining factors of their electrochromic behavior. The optimized color-change speed was 0.1s.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
2008 年度	4,900,000	1,470,000	6,370,000
2009 年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
年度			
年度			
総計	15,200,000	4,560,000	19,760,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：エレクトロクロミック、色変化速度、窒化インジウム、斜め堆積法、バイオミメティック、反応性プラズマ

1. 研究開始当初の背景

(1)【エレクトロクロミック材料】 エレクトロクロミック(EC)材料とは、電氣的に可逆的な色変化を起こす材料のことをいい、よく知られている EC 材料として、 WO_3 、 Ta_2O_5 等の酸化物系材料と、ピオロゲン誘導体に代表される有機系材料がある。調光素子や表示素子としての応用が期待されているが、色変化に数～数 10 秒の長時間を必要とすることが欠点となり、比較的低速な応答でも利用可能な分野のみに実用化が限定されている。こ

れら酸化物系・有機系 EC 材料の色変化は、材料内部へのイオン種の侵入による、原子・分子の酸化状態変化に由来する。従って、イオン種の固体内移動が律速となり、画期的な応答速度の向上は原理的に困難である。

(2)【窒化インジウムの EC 現象】 一方、研究代表者らは、窒化インジウム(InN)および窒化スズ(SnN_x)が、電解液中で褐色系の EC 現象を起こすことを発見し、そのメカニズムとして、InN 薄膜表面に吸着する H と OH の交代に伴って薄膜中のキャリア密度が変

化し、光吸収端がシフトする、という仮説を提唱してきた。色変化が表面反応に由来するため、酸化物系・有機物系 EC 材料と比較して、飛躍的な応答速度の向上が期待できる一方、色変化の大きさ自体は小さいという欠点があった。これに対し、表面反応に由来するという仮説が正しければ、表面を微細凹凸化し、有効表面を増加させることによって、色変化の大きさを増大させることができるはずである。ただし、反応に必要な吸着イオン種およびキャリアの高い移動度を同時に確保できなければ、高速性を失うことになる。

(3) 【着想の経緯～バイオミメティックの概念】 ところで、哺乳類の小腸内壁が、絨毛や微絨毛のような微細凹凸構造を形成して表面積を拡大し、栄養素を効率よく吸収することはよく知られている。この微細構造は、栄養素の吸収と体内への輸送に関して、長い進化の過程で最適化された構造であると考えられる。InN の EC 現象における表面吸着反応とキャリア移動の関係は、小腸における栄養素の吸収と輸送の関係と極めて類似した状況であるため、微絨毛構造を模倣すれば、InN の EC 特性を飛躍的に向上させることができるはずである。そこで研究代表者らは、小腸内壁の微絨毛と同様のナノ構造を有する、バイオミメティック InN 薄膜を作製し、その EC 特性を調査する研究をはじめた。InN 薄膜において、微絨毛構造をいかに実現するかについては、Glancing-angle Deposition (GLAD) 法を採用した。この手法を用いることによって、微小な空隙を挟んだ柱状構造を形成できる。基板傾斜角および基板回転様式のパラメータを制御することによって、微絨毛と同様の直円柱状微細組織だけでなく、らせん構造、ジグザグ構造等も形成可能である。

(4) 【これまでの研究成果】 平成 13 年度～15 年度科学研究費補助金基盤研究(B)「ナノ構造制御されたエレクトロクロミック窒化インジウム薄膜の光学デバイス応用」の交付を受け、反応性イオンプレーティング法に GLAD 法を適用することにより、表面に微絨毛状凹凸を導入した InN 薄膜の作製に成功し、色変化量が 2 倍に拡大する成果を得て、色変化メカニズムの正当性と、微絨毛構造化のコンセプトが正しいことを確かめた。さらに、平成 16 年度～18 年度科学研究費補助金若手研究(A)「バイオミメティック微細構造化による高効率エレクトロクロミック薄膜の開発」においては、反応性スパッタ法においても GLAD 法を適用し、微絨毛構造化 InN 薄膜の作製に成功、その色変化の大きさは、通常スパッタ膜と比べて 8 倍となった。また、活性窒素源を用いた反応性蒸着法の低圧力環境を利用し、InN 薄膜の微細構造における空隙率を高めることによって、これまでで

最大の色変化を実現させた。

以上のように、微絨毛構造化による表面積の拡大に基づく、InN 薄膜の色変化の増大については、画期的な成功をおさめることができたが、一方で、色変化の応答速度に関しては、十分な研究が行えておらず、EC 材料の微細構造だけでなく、EC デバイスを構成する他の要素も含めて、応答特性を最適化させる研究が必要である。また、研究代表者らはこれまで、表面反応型 EC 材料として、InN を主要なターゲットと捉えてきたが、透明導電膜である ITO への工業的需要の激増により、In は耐用年数(確認埋蔵量÷年間産出量)がわずか 8 年という、資源的に最も問題のある元素となってしまった[4]。表面反応型 EC 材料の実用化の将来を見据えるにあたり、In のように資源的な問題を抱える元素、また環境汚染問題や、生体への毒性を有する元素の使用を避けて材料設計を行うことが急務である。

2. 研究の目的

本研究では以下の 2 つの目的を掲げ、研究を遂行する。

- (1) InN 薄膜の EC 現象に対し、色変化の大きさと応答速度に関して最適な薄膜の微細構造ならびに EC デバイス条件を明らかにする。具体的には、16 ms の応答速度を目標とする。この数値は、市販されているディスプレイの垂直同期周波数(60Hz)に対応して要求されている、最低限の応答特性である。
- (2) InN に代わる、表面反応型 EC 材料を探索する。特に、資源枯渇性・環境汚染性・生体毒性の比較的少ない元素からなる、n 型縮退半導体特性を有する物質を調査対象とする。

3. 研究の方法

- (1) 【表面反応型 EC 材料の律速因子の解明と応答速度の向上】

InN 薄膜の表面反応型 EC 現象は、(a) キャリアの供給、(b) 吸着イオン種の供給、(c) 表面吸着反応の 3 つのステップから成り立っている。このうち、(c) は極めて高速であると考えられるため、(a) および (b) を律速する因子を考察し、応答速度を向上させるための実験的指針を明らかにする。

- ① キャリアの供給-InN 成膜温度の最適化

InN 薄膜は、それ自身が n 型半導体特性を有する電気伝導体であるが、これまでの研究結果から、InN 薄膜単独では、キャリアの輸送能力が十分でないことがわかっている。そこで、EC 層の下地として、ITO 等のキャリア供給層を設けた 2 層構造とした上で、InN 層自身のキャリア輸送特性を向上させる必要がある。そのためには、InN の結晶性を向上

させ、高キャリア移動度を実現しなければならない。InN 薄膜の結晶性向上に大きな影響を与える因子の一つとして、第一に高い基板温度が挙げられるが、基板温度の上昇は、堆積原子の表面拡散距離を伸張させるため、GLAD 法における自己遮蔽効果を低減させ、微細構造の制御性の低下を同時に引き起こす。そこで、InN 薄膜の結晶性と微細構造制御性に関して、最適な基板温度を調査することを、本サブテーマにおける指針とする。

InN 薄膜試料の作製には、イオンプレーティング(IP)装置(シンクロン社製)、スパッタリング(SP)装置(二宮製作所製)および活性窒素源(ULVAC 社製)を備えた真空蒸着(AE)装置(シンク社製)を用いる。これらの成膜装置には、すべて GLAD 成膜用の傾斜・自転可能な基板ホルダーが設置されているが、これに基板温度制御機能を加える。その後、基板温度を精密に制御した条件下で成膜を行う。作製した薄膜試料は、化学組成、化学結合状態、結晶構造・結晶性、および微細構造を、それぞれ X 線光電子分光装置、フーリエ変換赤外分光装置、X 線回折装置、走査電子顕微鏡ならびに透過電子顕微鏡を用いて評価する。

② 吸着イオン種の供給-微細構造の最適化

これまでの研究代表者らによる研究から、ITO コート基板上のバイオミメティック微絨毛構造化 InN 薄膜における、吸着イオン種に起因する応答特性が、透過率の時間変化が、表面近傍における電気二重層の形成が律速になる初期段階と、それ以降の細孔内拡散が律速になる段階に分けることによって、完全に再現できることがわかった。すなわち、ITO コート基板を利用して、キャリアの供給律速をほぼ排除した場合、現状のバイオミメティック微絨毛構造化 InN 薄膜の応答特性は、吸着イオン種が微絨毛構造内の空隙を拡散する速度に律速されているといえる。従って、超高速 EC デバイスの実現のためには、空隙の間隔や配置を考慮に入れた、イオン種の拡散移動に関する微絨毛構造の最適化が必要不可欠である。そこで、GLAD 法における基板傾斜角および基板自転速度の 2 つを可変パラメータとし、前者によって空隙の間隔を、また後者によって柱状構造の形状を変化させ、イオン種の移動と色変化の大きさに関して最適な微絨毛状構造を明らかにする。作製膜の評価として、前述①と同様の評価の上に、さらに EC 特性評価を行う。応答速度については、波長 632nm のレーザーダイオードを光源、半導体受光素子を検出器とし、現有のデジタルオシロスコープを用いて光透過率の時間依存性を記録するような、高速 EC 応答特性測定システムを自作する。なおここでは、EC 応答速度とは、相対透過率 0→90%変化時の経過時間と、100→10%の経過時間の和で

表現されている。

(2) 【他の物質における EC 現象の調査】

これまでの研究代表者らの研究により、反応性イオンプレーティング法により作製したアモルファス構造の SnNx が、InN と類似した EC 現象を示すことがわかっているが、これが InN と同様の表面反応に起因する EC 現象であることを確認する。そのために、SnNx 成膜においても GLAD 手法を適用し、微絨毛構造化による表面積の拡大効果が、色変化の大きさの向上に寄与するかどうかを調査する。また、アモルファス SnNx だけでなく、これまでに反応性スパッタリング法による作製が報告されている、スピネル型結晶構造の窒化スズ(Sn₃N₄)ならびに閃亜鉛鉱型結晶構造の窒化スズ(SnN)についても、EC 現象の有無と、微絨毛構造化の影響を調査する。InN の表面反応型 EC 現象のメカニズムによれば、n 型の縮退半導体特性を示す物質なら、窒化物以外でも同様の EC 現象を示す可能性がある。そこで、透明導電膜として実用化されている ITO、酸化スズ(SnO₂)も本年度の研究対象物質とする。ただし、SnO₂ のバンドギャップ(3.7eV)は、InN、SnN 等(1.5~2eV)と比較して大きく、波長 300nm 付近の近紫外光領域に EC 現象が発現すると予想される。この波長領域では、通常のガラス基板が使用できず、石英ガラス等の、近紫外光領域で透明な基板材料を必要とする。同じ理由で、EC 現象の測定に用いる計測用セルにも、使用材料の変更が必要となる。

4. 研究成果

(1) 【表面反応型 EC 材料の律速因子の解明と応答速度の向上】

①反応性イオンプレーティング法により作製した InN 薄膜の微細構造は、堆積中の窒素ガス圧力に依存しており、窒素ガス圧力によって、さまざまな微細構造の InN 膜を作製することができた。それらの EC 特性評価から、結晶粒が大きいほど、結晶粒界が広いほど、また結晶粒界のギャップが膜厚方向に短いほど、EC 応答特性が向上することがわかった。一方、色変化量は、膜の有効表面積が広いほど向上することがすでにわかっているため、構造によっては、EC 応答特性と色変化量が、二律背反の関係となることがわかった。

②反応性イオンプレーティング法に斜め堆積法を適用し、緻密層と離散的ナノロッド層の 2 層構造からなる InN 薄膜を作製した(図 1)。緻密層とナノロッド層の厚さ比が 1:1 のとき、最も EC 応答特性が良好であった。また、EC 応答速度の支持電解質濃度依存性を調査した結果、応答速度は支持電解質濃度とともに向上し、10⁻²mol/dm³ 以上で飽和した。

このことから、柱状結晶間空隙でのイオン拡散が律速因子の一つであることが明らかとなった。

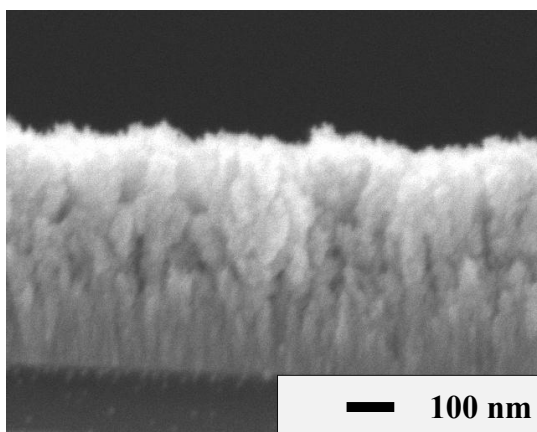
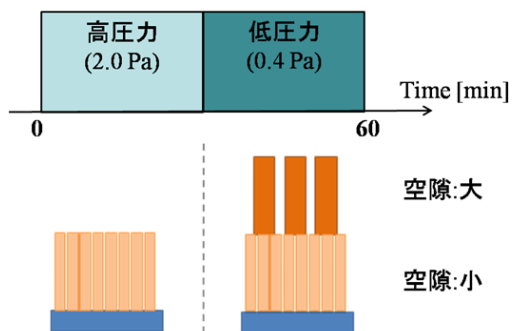


図1：2層構造からなるInN薄膜の堆積コンセプト(上)および作製膜のSEM画像(下)。

③薄膜の断面微細構造がEC応答特性に与える影響を調査するため、柱状結晶間空隙サイズの異なる薄膜を積層した二層構造化InN薄膜を作製し、EC応答特性を評価した結果(表1)、以下のような律速因子を考えられることがわかった。

1. 溶液側から粗な柱状結晶間空隙深部までのイオン供給
2. 基板側から柱状結晶へのキャリア供給
3. 密な柱状結晶粒界への電解質の浸透とそこでイオン輸送。

表1：EC特性のR比依存性。

R	$\Delta\alpha \times 10^4$	応答時間 [s]
0	2.07	2.4
1/4	2.71	0.9
1/2	2.96	0.4
3/4	2.72	0.6
1	2.10	0.8

④支持電解質水溶液濃度およびpHがEC応答特性に与える影響を調査した結果(図2)、イオン輸送の律速因子は、さらに2つの因子に分けて考える必要があることがわかった。

- a. 沖合から空隙深部までのイオンの供給
- b. 空隙深部から沖合までのイオンの離脱

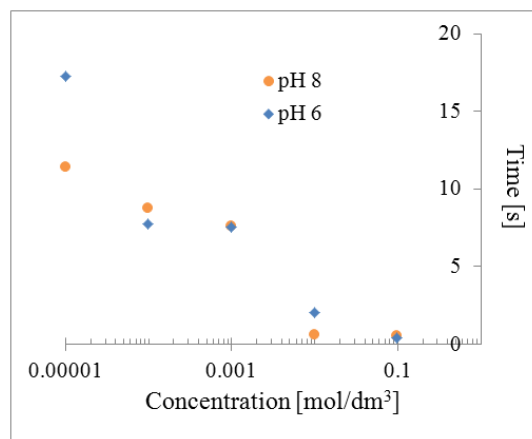


図2：pH6, 8における電解質水溶液濃度と応答時間の関係。

特に低い濃度領域では、供給が離脱に対して律則する結果が得られた。

本研究の成果を総合して、応答速度の最適化を図った結果、目標とした0.016sは達成できなかったが、最も早いEC応答時間として0.1s以下を実現した。しかし、応答速度の速い試料は色変化繰返し耐久性が極めて低い傾向があった。表面吸着型EC材料を実用化するためには、今後、耐久性の向上に関する研究が不可欠である。

(2)【他の物質におけるEC現象の調査】

①GaドープInN薄膜を斜め堆積し、結晶性および微細構造の基板温度依存性を調査した。その結果、基板温度が高いほど、結晶性の高い膜が堆積すること、また微細構造は、ナノ柱状晶の直径が大きくなり、柱状晶間のギャップが広くなるとともに、ナノ柱状結晶の側面が滑らかになることがわかった。さらに、Ga濃度とEC色変化波長領域の相関から、バンドギャップの拡大により色変化領域が短波長側にシフトすることが確認され(図3)、シフト量とGa添加量をバンドギャップ変化に由来する近似曲線で表すことができた。

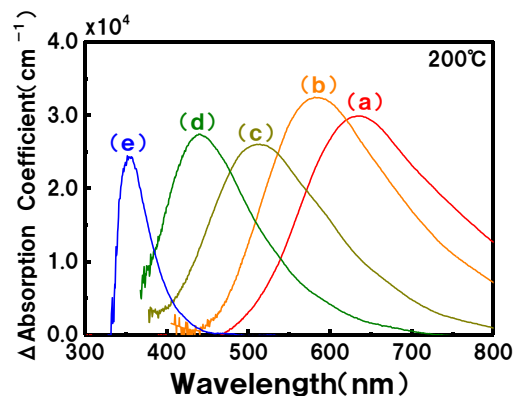


図3： $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ 薄膜の吸収係数変化スペクトル。(a) $x=0$, (b) $x=0.23$, (c) $x=0.52$, (d) $x=0.75$, (e) $x=1$ 。

②活性窒素源支援真空蒸着に斜め堆積法を適用し、離散的ナノロッド状構造を有する $\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$ 薄膜を作製した。基板温度をハロゲンヒーターにより 200°C に加熱した。少量の Sn 添加 ($x < 0.2$) の場合、著しくキャリア密度が増大し、EC 特性調査の結果、Sn 組成の増加に伴い EC 色変化波長域が短波長側へシフトすることがわかった (図 4)。 $x > 0.2$ の高 Sn 組成領域では、InN と同程度までキャリア密度が減少する一方で、EC 色変化波長領域は InN から短波長側へシフトしたまま変化しなかった。ただし、Sn 組成とともに色変化の大きさは減少した。以上の結果から、低 Sn 組成では、Sn 組成に従うキャリア密度変化に伴う光学ギャップ制御により、EC 色変化波長領域が制御可能であることが明らかとなった。一方高 Sn 組成では、InN と $\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$ でバンド構造が大きく変化することがわかった。

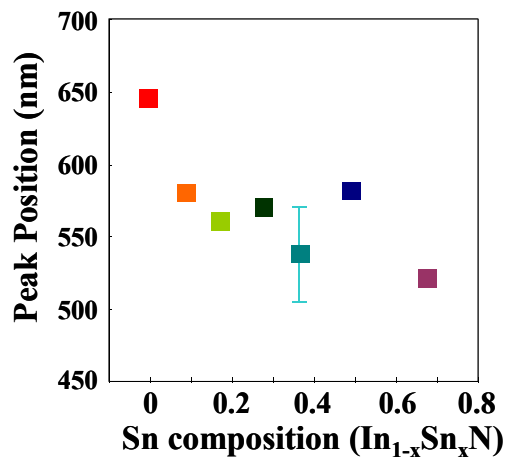


図 4 : $\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{N}$ 薄膜の最大色変化波長の Sn 濃度依存性。

③反応性スパッタリング法を用いて、基板温度 420°C において、閃亜鉛鉱型結晶構造を有する窒化スズ (SnN) 薄膜を堆積することに成功した。この SnN 膜の EC 特性を評価したところ、室温堆積によって得られるスピネル型結晶構造の窒化スズ (Sn_3N_4) と同様、近紫外～近赤外の波長領域において、透過率変化を示さなかった。

④反応性スパッタリング法を用いて、成膜圧力および成膜時基板温度を制御することにより、スピネル型 Sn_3N_4 、閃亜鉛鉱型結晶構造 SnN 、およびアモルファス $a\text{-SnN}$ 薄膜を作り分けることに成功した。それぞれの EC 特性を評価したところ、結晶性の Sn_3N_4 膜および SnN 膜は EC 現象を示さなかったが、 $a\text{-SnN}$ 膜は近紫外～近赤外の波長領域において、数%程度の透過率変化を示した。

⑤InN と同じ n 型縮退半導体である ITO 膜を

高周波マグネトロンスパッタ法によって作製し、近紫外領域において、最大 18%の透過率変化を伴う EC 現象が起こることを発見した (図 5)。

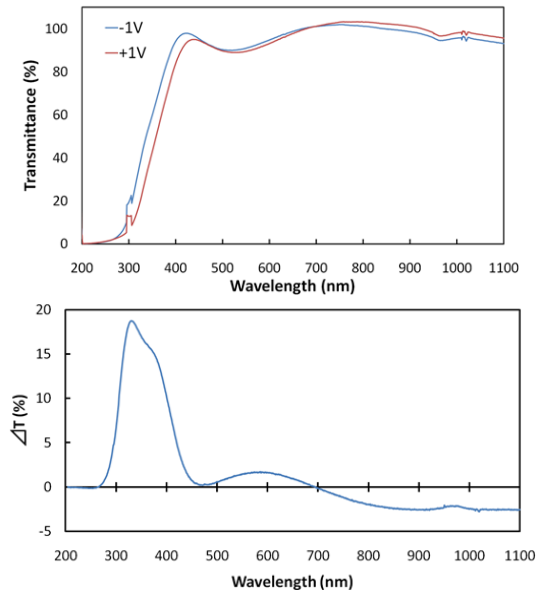


図 5 : ITO 薄膜の EC 現象 (上 : 透過率スペクトル, 下 : 差スペクトル)。

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 6 件)

- ① Yasushi Inoue, Jun Matsui, Hiroyuki Ishikawa, Hayato Tsuda and Osamu Takai, "Electrochromic phenomenon in indium-tin oxide thin films deposited by RF magnetron sputtering", Thin Solid Films, (2010) in press, 査読有
- ② Y. Inoue, H. Takeuchi, H. Ishikawa, O. Takai, "Electrochromic Properties of InN:Sn Films Deposited by Reactive Evaporation", Thin Solid Films, (Dec 2009) Volume 518, Issue 3, Pages 1001-1005, 査読有
- ③ 井上 泰志, 高井 治, 「反応性プラズマ中の斜め堆積による微絨毛構造状窒化物薄膜の形成」, 真空, (2009) 52 巻 4 号, pp.191-196, 査読有

[学会発表] (計 102 件)

- ① Yasushi Inoue and Osamu Takai, "Fabrication of isolated nanocolumnar structures in reactive plasma environment", invited, Asia-Europe Plasma Surface Engineering 2009, 2009.9.21, IA10, BEXCO, Busan, Korea
- ② Y. Inoue, J. Matsui, H. Ishikawa, H. Tsuda, O. Takai, "Novel

Electrochromic Phenomenon in ITO Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering”, Proc. The 10th Int. Symp. Sputtering & Plasma Processes (ISSP 2009), (2009.7.9) TF3-2, pp.304-306., Kanazawa Kokusai Hotel

- ③ Y. Inoue, H. Tsuda, H. Takeuchi, H. Ishiwakwa, J. Matsui, O. Takai, “EC properties of Nitride Films with Upgraded Microvillus Structures”, 9th International Symposium on Biomimetic Materials Processing. 2009.1.23, Nagoya University
- ④ Y. Inoue, H. Takeuchi, H. Ishikawa, J. Matsui, O. Takai, “Adsorbate-Induced Electrochromic Phenomenon”, IUMRS-ICA-2008, 2008.12.9, Nagoya

[その他]

ホームページ等

<http://plasma.esi.nagoya-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井上 泰志 (INOUE YASUSHI)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・

准教授

研究者番号：10252264