

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：13101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23760279

研究課題名(和文) マグネシウム系薄膜による表示デバイス開発のための基礎研究

研究課題名(英文) Fundamental research of display device prepared by Mg-based thin films

## 研究代表者

清水 英彦 (SHIMIZU, Hidehiko)

新潟大学・自然科学系・准教授

研究者番号：00313502

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、原子間に水素を取り込むMgZn<sub>2</sub>合金及び水素化時に吸熱反応を示すFeに注目し、Mg-Zn及びMg-Fe薄膜を作製し、特性の検討を行った。その結果、原子間に水素を取り込む金属又は合金は、Mgを水素化及び脱水素化する触媒として、機能しないと考えられた。一方、水素化時に吸熱反応を示す材料は、Mgを水素化するための触媒として作用すると考えられた。

次に、酸化還元特性を有する金属フタロシアニンであるMgフタロシアニン(MgPc)に注目し、その薄膜の作製及び特性の検討を行った。その結果、Mg系薄膜と組み合わせることにより、新規のエレクトロクロミックデバイスを作製できる可能性があることが分かった。

研究成果の概要(英文)：In order to examine switchable mirror effect of the Mg-Zn or Mg-Fe thin films, Mg-Zn or Mg-Fe thin films were deposited by alternate layer deposition of Mg film and Zn or Fe film by sputtering method. As a result, it was thought that the metal or alloy which hydrogen was in between atoms did not function as a catalyst for hydrogenation and dehydrogenation of the Mg. On the other hand, it is thought that metal or alloy absorbing heat in hydrogenation did function as a catalyst for hydrogenation and dehydrogenation of the Mg.

To examine a new electrochromic device, phthalocyanine magnesium (MgPc) thin films were deposited by vacuum evaporation method. As a result, Compared with the case in the air atmosphere, transmittance of the MgPc film in the dilution hydrogen gas increased. Therefore, it is thought that the preparation of new electrochromic device of switchable mirror was possible by using Mg-based thin film and MgPc thin film.

研究分野：薄膜工学，電気・電子材料

キーワード：調光ミラー マグネシウム系薄膜 パラジウム超薄膜 水素 クロミック マグネシウムフタロシアニン

### 1. 研究開始当初の背景

薄膜にした水素吸蔵合金に限度を超えて水素を吸収させた場合、水素化物を形成し、「金属 - 絶縁体 (半導体) 転移」を引き起こし、金属光沢から可視光を透過する透明な状態に変化することがある。このような特性を「調光ミラー」と呼ぶ[1]。この調光ミラー特性を示す材料の中でも、Mg-Ni 薄膜は、水素化すると最も高い可視光透過率を有する[3]。さらに、これらの膜の上に、数 nm の Pd 超薄膜を堆積した場合、数%に希釈した水素ガスや酸素ガスにより、室温において可逆的に光学的特性を変化させることができる[1]。また、Mg<sub>4</sub>Ni 膜 / Pd 膜 / Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜 / WO<sub>3</sub>+H<sub>x</sub> 膜 / ITO 膜 / ガラス基板の積層構造を作製し、±5V 程度の電圧を用いて、薄膜の膜厚方向にかかる電界の方向を変えることにより、WO<sub>3</sub> 膜層と Mg-Ni 膜層を水素イオンが移動し、透明状態と金属光沢を切り替えることができるエレクトロクロミックデバイスも作製可能であることも報告されている[5],[6]

しかし、これらの水素吸蔵合金薄膜、例えば、Mg-Ni 薄膜を作製する場合、Mg と Ni を同時スパッタする方法により作製された薄膜を検討する報告が多い。そのため、水素化する前の薄膜の微細構造と、水素化した膜の光学的特性の関係性の検討が不十分である。また、エレクトロクロミックデバイスに関する検討も不十分である。

さらに、この調光ミラーデバイスが、光の出入りをコントロールすることが可能となることから、熱の出入りもコントロールでき、ガラスなどにコーティングすることで、「調光ガラス」へ応用可能であるが、「調光ガラス」以外の検討はほとんど行われていない。

### 2. 研究の目的

本研究では、Mg 系薄膜による、これまで報告されているエレクトロクロミックデバイスの積層構造の最適化を行うとともに、新規エレクトロクロミックデバイス用 Mg 系材料及び有機材料の検討を行うことにより、Mg 系調光ミラー膜による表示素子の開発をするための基礎研究を行うことを目的としている。

### 3. 研究の方法

本研究では、4 つのマグネトロンスパッタ源を有するスパッタ装置を用いて、基板の上に Mg 薄膜と Mg ではない金属薄膜の膜厚比を変化させ、を交互に積層する方法により Mg 系薄膜を堆積し、さらにその上に Pd 超薄膜を堆積することにより、Mg 系薄膜の調光ミラー特性の検討を行った。

また、真空蒸着法により有機材料を堆積した後、その上に Pd 超薄膜を堆積することにより、Mg 系薄膜と対になる新規エレクトロクロミックデバイスを作製するための検討を行った。

主に光学的特性を評価するために、分光光

度計や、半導体レーザ及び LED を用いて透過率及びその時間変化などの検討を行った。

### 4. 研究成果

Mg 系薄膜の上に水素分離層として堆積している Pd 超薄膜に注目し、希釈水素ガス雰囲気中における Mg-Ni 薄膜の透過率及びスイッチング特性についての検討を行った。その結果、Pd 膜厚が 5nm の場合、希釈水素ガス雰囲気の圧力、2.0kgf/cm<sup>2</sup> にて、最も透過率が高くなるとともに、10 秒程度の短時間にて透過率が変化していることが分かった。これらのことから、希釈水素ガス雰囲気において Mg 系薄膜の調光ミラー特性を向上させるためには、水素分離層として、Pd をより機能させるために、Pd 膜厚を十分に調整する必要があることが分かった。次に、Mg-Ni 薄膜の上に Pd 超薄膜を堆積させたデバイスの複数回水素化及び脱水素化を行い、可視光を反射する状態と透過する状態の特性についての検討を行った。その結果、初回の水素化では、最終的な透過率は約 5% までしか上昇しなかったのに対し、2 回目以降の水素化では、透過率が約 20% 以上まで上昇することが分かった。また、4 及び 5 回目の水素化により透過率は約 25% と最も高くなっていることがわかった。一方、スイッチング速度は、スイッチング回数が増えるほど遅くなる傾向にあることが分かった。また、5 回目の水素化以降はスイッチング速度が急激に緩やかになっていることも分かった。これらのことから、この原因についても、より検討を進める必要があることが分かった。

次に、Mg を室温にて水素化するためには、Mg より低エネルギーにて水素化する材料が膜内部に必要である。一方、Mg 系水素吸蔵合金には、水素と結合する物と原子間に水素が入り込む物とがある。Mg-Ni や Mg-Cu は、水素と結合する水素吸蔵合金である。そこで、原子間に水素を取り込む Mg-Zn の薄膜の検討を行った。その結果、様々な条件にて Mg-Zn 薄膜を作製したが、全く調光ミラー特性を示さなかった。このことから、原子間に水素が入り込む Mg 系水素吸蔵合金には、Mg を水素化する触媒として機能しないことが分かった。

一方、Mg 系水素吸蔵合金は、水素を取り込ませると Mg が発熱するのに対し、Ni や Cu は吸熱し、Ti や V、希土類金属は発熱する。そこで、水素化時の添加材料の吸熱・排熱に注目し、Ni と同様に、水素化時に吸熱反応を示す Fe を添加材料として用い、Mg-Fe 薄膜の検討を行った。その結果、Mg-Fe 薄膜は、水素化時に、約 400nm より短波長側にて、透過率が上昇する傾向を示し、可視光透過率が、最大で約 20% を示した。このことから、Fe は Mg を水素化するための触媒として作用していると考えられた。従って、水素化時に吸熱反応を示す材料は、Mg を水素化するための触媒として作用すると考えられる結果

を得られた。

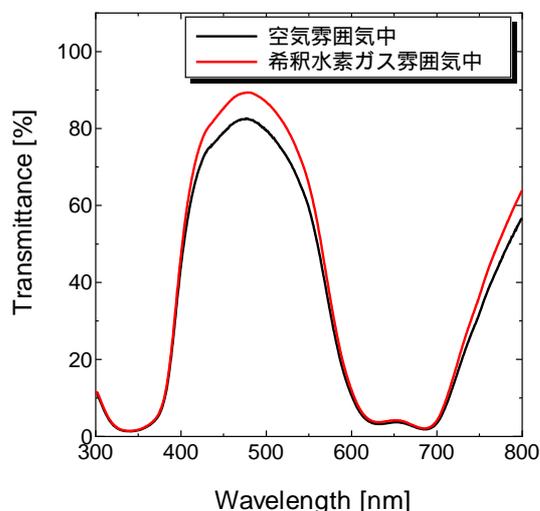


図1 雰囲気ガスによる MgPc 薄膜の透過率測定結果

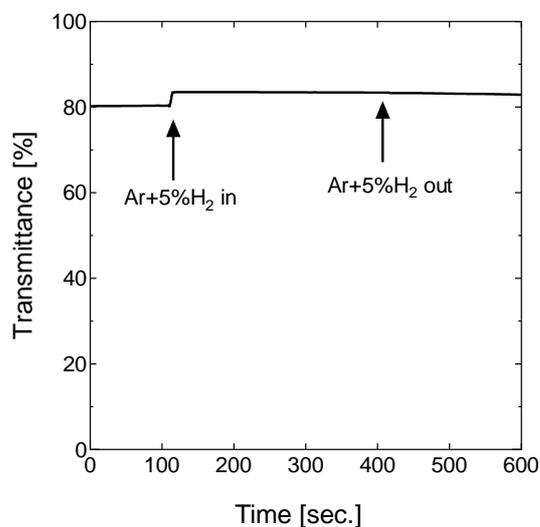


図2 雰囲気ガスによる MgPc 薄膜の波長 530nm 付近の透過率の時間変化

本研究では、Mg 系調光ミラー薄膜による新規エレクトロクロミックデバイスの検討も一つの目的である。そこで、Mg 系薄膜 / Pd 超薄膜 / 有機材料薄膜の構造を作製するため、酸化還元特性を有する金属フタロシアニンである Mg フタロシアニン (MgPc) に注目し、その薄膜の作製及び特性の検討を行った。まず、真空蒸着法により堆積した MgPC 薄膜の上に約 5nm の Pd 超薄膜を堆積した試料の希釈水素ガス中における特性の検討を行った。図1に MgPc 薄膜の透過率測定結果、図2に波長 530nm 付近の MgPc 薄膜の透過率の時間変化を示す。この結果より、希釈水素ガス雰囲気中にさす前の波長 400nm 付近から 550nm 付近の透過率が 50% から 80% 前後を示し、希釈水素ガス雰囲気中における透過率は、波長 400nm 付近から 550nm 付近において、空気中における透過率から数% から十

数%増加していることが分かる。また、希釈水素ガス雰囲気から空気に戻した場合、希釈水素ガス雰囲気にさす前の透過率の値に戻った。これらのことから、MgPC 薄膜が水素の貯蔵及び排出する特性があると考えられた。また、希釈水素ガス雰囲気にさす前後において、波長 400nm 付近から 550nm 付近の透過率が全体的に高いことも分かる。

次に、MgPC 薄膜の水素化時の電気特性を測定するために、Au 電極薄膜の上に MgPC 薄膜、Pd 超薄膜の試料を作製した。しかし、Au 電極薄膜と Pd 超薄膜が導通してしまい、電気特性を測定することができなかった。この原因を調べた結果、MgPC は板状構造であるため、真空蒸着法により作製した MgPC 薄膜には、隙間ができやすく、その部分に Pd 超薄膜堆積するため、下部電極である Au 薄膜と接触してしまうことが分かった。このことから、エレクトロクロミックデバイスを作製するためには、MgPc 薄膜と Pd 超薄膜の間にバッファ層を入れる必要があると考えられた。そこで、有機 EL 等に使用され、可視光透過率が高いフッ化リチウム (LiF) に注目し、Pd 超薄膜 / LiF 超薄膜 / MgPC 薄膜 / Au 薄膜の構造の検討を行った。その結果、希釈水素ガス雰囲気中にて透過率の値が数% から十数%増加し、Pd 超薄膜と Au 薄膜が導通することはなく、LiF 薄膜がバッファ層として有効であることが分かった。

これらのことから、MgPc 薄膜、LiF 超薄膜を用いることにより、新規の Mg 系調光ミラーエレクトロクロミックデバイスを作製できる可能性があることが分かった。

#### <引用文献>

- [1] 吉村和記, 調光ミラーガラス, Journal of the Society of Inorganic Materials, Vol. 11, pp. 489-493 (2004).
- [2] T. J. Richardson, J. L. Slack, R. D. Armitage, R. Kosteci, B. Farangis, and M. D. Rubin, Switchable mirrors based on nickel-magnesium films, Appl. Phys. Lett. Vol. 78, pp. 3047-3049 (2001).
- [3] Kazuki Tajima, Yasusei Yamada, Shanhu Bao, Masahisa Okada, and Kazuki Yoshimura, Aluminum buffer layer for high durability of all-solid-state switchable mirror based on magnesium-nickel thin film, Appl. Phys. Lett. Vol. 91, pp. 51908-51910 (2007).
- [4] Kazuki Tajima, Yasusei Yamada, and Kazuki Yoshimura, Effective Density of Tantalum Oxide Thin Film by Reactive DC Magnetron Sputtering for All-Solid-State Switchable Mirror, J. Electrochem. Soc., Vol. 154, pp. J267-J271 (2007).

## 5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計8件)

- [1] 清水英彦, 新保一成, 岩野春男, 川上貴浩, 福嶋康夫, 永田向太郎, 水素ガス雰囲気におけるフタロシアニンマグネシウム薄膜の特性, 第75回応用物理学会学術講演会, 19a-PB2-7, 2014年9月19日, 北海道大学(北海道)
- [2] 下田竜也, 跡部雅富, 小林和希, 清水英彦, 岩野春男, 川上貴浩, Mg-Fe 薄膜の調光ミラー特性の検討, 第74回応用物理学会秋季学術講演会, 17a-P16-7, 2013年9月17日, 同志社大学(京都府)
- [3] 清水英彦, 跡部雅富, 下田竜也, 小林和希, 岩野春男, 川上貴浩, Mg 薄膜への添加金属による調光ミラー特性の検討, 電子情報通信学会 電子部品・材料研究会, 信学技報, vol. 113, no. 171, CPM2013-50, pp. 57-61, 2013年8月2日, 釧路市生涯学習センター(北海道)
- [4] 下田竜也, 跡部雅富, 本多広和, 清水英彦, 岩野春男, 川上貴浩, Zn 添加による Mg 系薄膜の調光ミラー特性の検討, 平成24年度応用物理学会北陸・信越支部学術講演会, 2012年11月16日, 富山県民会館(富山市)
- [5] 跡部雅富, 津野大輔, 清水英彦, 岩野春男, 川上貴浩, 調光ミラー特性を有する Mg 系薄膜への添加材料の検討, 11a-PA2-6, 2012年9月11日, 愛媛大学(松山市)
- [6] 津野大輔, 跡部雅富, 清水英彦, 岩野春男, 川上貴浩, Mg 系薄膜の上に Pd 超薄膜を堆積した薄膜のスイッチング特性, 17a-GP6-3, 2012年3月17日, 早稲田大学(東京都)
- [7] 跡部雅富, 津野大輔, 清水英彦, 岩野春男, 川上貴浩, Pd 超薄膜による Mg 系薄膜のスイッチング特性の検討, 第21回電気学会東京支部新潟支所研究発表会, 2011年11月23日, 長岡技術科学大学(長岡市)
- [8] 津野大輔, 跡部雅富, 清水英彦, 岩野春男, 川上貴浩, Pd 超薄膜による Mg 系薄膜の調光ミラー特性の検討, 第72回応用物理学会学術講演会, 31p-D-2, 2011年8月31日, 山形大学(山形市)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

清水 英彦 (SHIMIZU, Hidehiko)

新潟大学・自然科学系・准教授

研究者番号: 00313502