

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 27 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390098

研究課題名(和文)蓄電機能を発現する金属酸化薄膜のプラズマプロセス技術の確立

研究課題名(英文)Development of plasma processing methods for the metallic oxide thin films having an electricity storage function

研究代表者

内野 喜一郎(UCHINO, Kiichiro)

九州大学・総合理工学研究院・教授

研究者番号：10160285

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：スズとマグネシウムあるいは亜鉛(Zn)とシリコンなど複合金属酸化薄膜においては、フォトクロミズム(PC)やエレクトロクロミズムが発現する。その金属酸化薄膜をプラズマプロセスで作製する技術の開発を行った。手法として、パルスレーザー堆積(PLD)法とプラズマCVD法を用いた。PLD法では、30mm角基板全面にPC薄膜を再現性よく作製することができた。プラズマCVD法では、酸化亜鉛(ZnO)だけでPC膜が得られることを見出した。このZnOのPC膜について、X線吸収による結晶構造の調査を行い、PC転移に伴ってZnの価数とZn-O間の距離が変化することなどが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Metallic oxide thin-films made of zinc oxide and silicon oxide, for example, exhibit photochromism (PC) and electrochromism. This study developed the method to fabricate such thin films using plasma processing. Two methods were used. One was the pulsed laser deposition (PLD) method and another was the plasma CVD method. By the PLD method, PC thin films were successfully fabricated on the whole surface of the 30 mm square substrate. For the CVD method, we found that the PC-transformation can be exhibited only by the zinc oxide (ZnO) thin film. The crystal structure of the ZnO PC thin films were examined by the x-ray absorption at the Zn-K edge. It is confirmed that the ionic valence around Zn atoms is changed as a result of the PC-transformation.

研究分野：プラズマ理工学

キーワード：フォトクロミズム プラズマCVD PLD 金属酸化薄膜 X線吸収微細構造 蓄電機能

1. 研究開始当初の背景

スズ (Sn) とマグネシウム (Mg) あるいは亜鉛 (Zn) とシリコン (Si) といったありふれた元素の組合せによる複合金属酸化物において、紫外線照射による着色と加熱による消色が可逆的に生じるフォトクロミック現象(PC)が起こることが報告されている⁽¹⁾。同時に、この膜に電圧を印加することで消着色が起こるエレクトロクロミズム(EC)が起こることも示され、ディスプレイや蓄電池への応用が考えられている。前述のように、原料が豊富に存在する元素であるから、蓄電池として実用化されれば、社会的にインパクトが大きい。しかし現状では、この複合金属酸化物膜は、ペースト焼成法により作製されており、低コスト化、大量生産のためには、ドライプロセスによる製膜技術の開発が望まれる。

引用文献

- (1) 中澤明、篠田傳：ITE Technical report Vol.31, No.9, pp.13-16 (2007)

2. 研究の目的

上記の PC を発現する複合金属酸化物膜をプラズマプロセスで高速、均一かつ大面積に製膜する技術の開発を行う。さらに、同膜で EC 発現を試み、蓄電池としての応用を探る。これら目的を達成する過程では、PC や EC を発現するメカニズムを解明が求められ、膜の構造を調査する必要がある。

3. 研究の方法

本研究では、プラズマプロセスにより複合金属酸化物膜を作成ため、2 種類の方法を用いた。一つは、超高周波 (VHF) を電源とした容量結合型プラズマ源を用いたプラズマ CVD 法であり、将来的な高速製膜、大面積化が有望な方法である。もう一つは、レーザーアブレーションプラズマにより、固体材料をターゲットとして薄膜を作製するパルスレーザー堆積 (PLD) 法である。この方法では、ターゲット材料の粒子組成比を予め設定できるので、薄膜の粒子組成を容易に制御することができる。

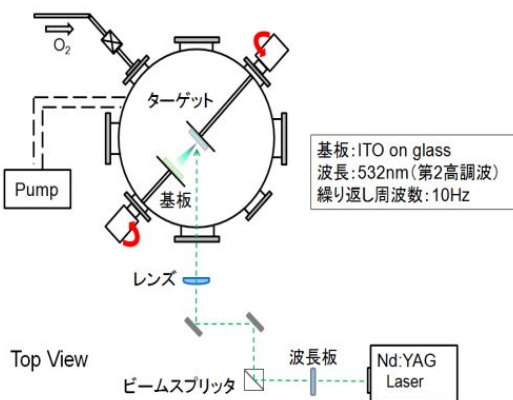


図 1 PLD 装置概要図

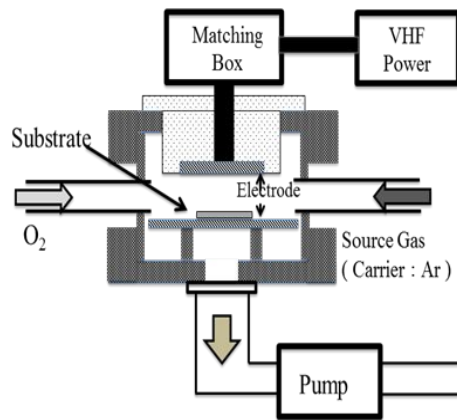


図 2 CVD 装置概要図

図 1 に PLD の装置の概要を示す。真空に引いたチャンバ内に雰囲気ガスとして酸素を導入し、Nd:YAG レーザーの第二高調波(波長 532 nm)をレンズで集光してターゲットに照射した。基板はガラスの上に導電性の ITO 薄膜が形成されたものを使用した。ターゲットの使用効率をあげ、均一な膜を作製するため、ターゲットと基板をともに回転させながら成膜した。図 2 に VHF プラズマ CVD の装置の概要を示す。VHF 電源の周波数は、80 MHz とした。原料には常温で液体のジエチル亜鉛とヘキサメチルジシロキサンにアルゴンガスを流入し、パブリングによって気化させチャンバに導入している。2 つの装置とも、ガス圧力は 10 ~ 100 Pa 程度で運転した。

4. 研究成果

(1) 製膜と PC 発現

PLD 法で作製した膜と VHF プラズマ CVD 法によって作製した膜に紫外線を照射した結果を図 3 に示す。PLD 法による成膜では紫外線照射により 30 mm 角の基板の全面に一樣な PC の発現が確認できた。ターゲットには SnO₂ と MgO の 20 μm 程度の微粒子をある割合で混合し焼成したものをを用いている。

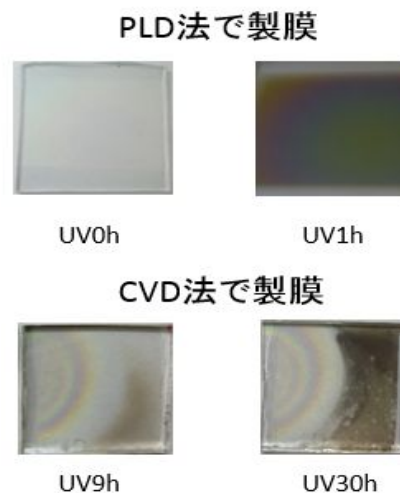


図 3 製膜と紫外線照射

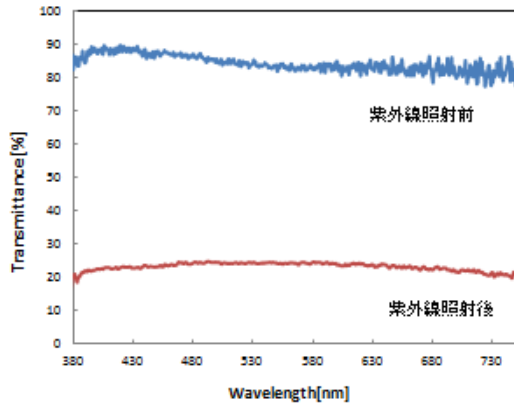


図4 光の透過特性

SnO_2 と MgO の比率として、1:10 から 10:1 まで 7 種類のターゲットを用意して、最適な組成比を調べた。結果は、1:1 が最も黒化し易いことがわかった。図3のPLD膜は、この組成のものである。膜厚は 50 ~ 100 nm 程度であった。このPLD膜の製膜したままで紫外線照射する前の膜(図3左上図)と紫外線照射で黒化したもの(図3右上図)の可視光の透過率の変化を図4に示す。紫外線照射によって透過率が 25 %程度まで低下したことがわかる。この黒化したPLD膜を 250 °C で 30 分加熱することによる消色および紫外線を再照射することによる再着色も確認された。

CVD法では、上記のように亜鉛を含む有機金属(ジエチル亜鉛)の蒸気とシリコンを含む有機金属(ヘキサメチルジシロキサン)の蒸気をアルゴンガスに混入させてチャンバ内に導入している。すなわち、CVD法では、Zn-Si-O系の複合金属酸化膜を形成している。(スズやマグネシウムを含む有機金属液では、必要な蒸気圧が得られなかった。)最初の年は、2種類のガスを別々のガラス管を通して基板に向けて導入していたが、基板上で2つのガスが交わる場所に局所的にPC転移が確認されるが、再現性に乏しく、またPC転移する面積もわずかであった。2年目からは、チャンバ外で予め2つを混合し、一つのガラス管で 30mm 程度の距離で基板に吹き付ける方法を試した。混合ガスに先立っては、まず、Zn だけを含むガスと Si だけを含むガスのそれぞれで、ZnO および SiO_2 の単膜の堆積実験も行った。この予備実験の結果によると、ZnO は基板上で中心が最も膜厚が厚く、周辺に向かって膜厚が減少した。それに対して、 SiO_2 の膜厚は、中心よりも離れた位置にピークが現れ、膜厚の絶対値も ZnO より 10 分の 1 程度にしかならないことがわかった。すなわち、ZnO と SiO_2 で基板への付着挙動が異なることを示す結果であった。次に、2つの有機金属ガスをチャンバの外で混合し、Zn-Si-O 薄膜を堆積させた。その結果、ZnO と SiO_2 のナノ粒子の組成比が 10:1 程度となる部分にリング状に紫外線照射により PC が

発現した。この組成比が必然であるかどうかを確認するため、PLD法でも、ZnO と Si の比が 10:1 のターゲットを用いて薄膜の形成を行った。その結果、PLD法により Zn-Si-O 薄膜で初めて PC の発現を得た。(ZnO と Si の比が 1:1 のターゲットでは、PC 転移は起きなかった。)これらの過程で、作製した ZnO 単膜に紫外線照射を行ってみた。その結果、紫外線照射に長い時間はかかるが、PC 転移が確認された。図3の左下図と右下図はそうにして作成した ZnO 単体の PC 膜である。左側のリング状の干渉縞が見えている部分は膜が厚く PC 転移は起こらないが、右側の膜が薄い部分に PC 転移が起きている。Si の代わりに、有機金属ガス中の炭素原子が不純物として混入したことが関わっていると推測される。ZnO 単膜で PC を得るのは、紫外線照射に時間がかかるが、比較的再現性がよいのがメリットである。

PLD法で 30mm 角以上の面積で、再現性よく PC 膜が得られることから、蓄電性能を調べるべく PC 膜(100 nm 厚)の上に、絶縁膜(100 nm 厚)とアルミ電極を形成し、 ± 1 V の三角波電圧を加えた。その結果、PC 膜から電子が抜ける方向の電圧を印加したときは、電圧の上昇時に下降時よりも 2 倍以上大きな電流が流れるという履歴現象がみられた。このことは、電荷の出入りを示唆するものであるが、絶縁膜の絶縁破壊が容易に起こり、明確な蓄電を確認することができなかった。原子間力顕微鏡により表面観察を行った結果、PLD膜表面には 1 μm オーダーの微粒子がのっており、これが絶縁破壊の原因と考えられる。

(2) ZnO 結晶構造の調査

CVD法で作製した ZnO 単膜の PC 転移に伴う結晶構造の変化を、シンクロトロン光を用いた X 線吸収微細構造解析により調べた。分析の対象として、ZnO の標準試料、製膜したままの膜(As-grown 膜)、紫外線照射後の PC 膜、PC 膜を 570K まで加熱して消色した膜(non-PC 膜)、さらには、PLD法で作った Zn-Si-O の PC 膜と non-PC 膜などを用意した。図5に標準試料と PC 膜の Zn-K 吸収端近傍の X 線スペクトルのデータを例として示す。

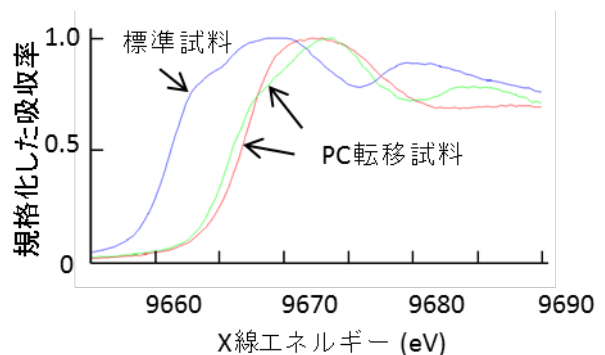


図5 Zn-K吸収端近傍のX線吸収スペクトル

同図より、吸収端エネルギーは、標準試料より PC 膜は 5 eV ほど高エネルギー側にシフトしている。このことから、Zn の価数は、PC 転移によって変化していることが明らかとなった。ZnO 結晶では、亜鉛 (Zn) に最も近い原子は酸素 (O) であるが、Zn-O の原子間距離は、ZnO 標準試料と比べて、CVD による PC 膜で明らかに伸びていることも明らかとなった。non-PC 膜でも、ZnO 標準試料より原子間距離と吸収端エネルギーは増加しているが、PC 膜に比べるとその変化は小さいことがわかった。PLD 法による膜でも同様の結果であった。これらは、まだ解析の途中であり、さらに追加の調査を計画している。

梶山 博司 (KAJIYAMA, Hiroshi)
徳島文理大学・理工学部・教授
研究者番号：80422434

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 1 件)

- (1) S. Inoue, T. Kawamoto, Y. Matsumura, K. Tomita, K. Uchino, K. Takata, and H. Kajiyama, Synthesis of photochromic nanoparticles and determination of the mechanism of photochromism, AIP Advances, 査読有, Vol. 6, 2016, 055214, DOI: 10.1063/1.4952424

[学会発表](計 3 件)

- (1) 松井聡紀, 井上修平, 川本貴弘, 松村幸彦, 高田啓二, 富田健太郎, 内野喜一郎, 梶山博司, フォトクロミック金属酸化物ナノ粒子の特性, 第 53 回日本電伝熱シンポジウム, 大阪府立国際会議場, 2016 年 5 月 24 日 ~ 26 日
- (2) 刀祢聖子, 久保山真, 川本貴裕, 井上修平, 内野喜一郎, フォトミック金属酸化膜作製のためのプラズマプロセス, プラズマ・核融合学会九州・沖縄・山口支部第 19 回支部大会, 熊本大学, 2015 年 12 月 19 日 ~ 20 日
- (3) 井上修平, 川本貴弘, 松村幸彦, 高田啓二, 富田健太郎, 内野喜一郎, 梶山博司, 亜鉛シリコン酸化物の粒径及び組成とフォトクロミズム発現の関係, 第 52 回日本伝熱シンポジウム, 福岡国際会議場, 2015 年 6 月 3 日 ~ 5 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内野 喜一郎 (UCHINO, Kiichiro)
九州大学・大学院総合理工学研究院・教授
研究者番号：10160285

(2) 研究分担者

高田 啓二 (TAKATA, Keiji)
関西大学・システム理工学部・教授
研究者番号：50416939