

環境配慮型高性能性薄膜材料の作製

Preparation of environment-conscious advanced functional thin films

●
小林 政信
機械サイエンス学科 教授
坂本 幸弘
機械サイエンス学科 教授
井上 泰志
機械サイエンス学科 教授

●
Masanobu KOBAYASHI
Dept. of Mechanical Science and Engineering, Professor
Yukihiko SAKAMOTO
Dept. of Mechanical Science and Engineering, Professor
Yasushi INOUE
Dept. of Mechanical Science and Engineering, Professor

●
2013年9月20日受付

●
Received : 20 September 2013

We developed three kinds of functional thin-film materials from an environmentally conscious point of view. (1) Indium-tin oxide (ITO) films, widely utilized as transparent conductive layers, have been suffering from the depletion of indium. In order to develop alternative materials, we investigated the changes in the electrical and optical properties of ITO films by the heat treatment conditions and production conditions. (2) Boron-doped diamond films were synthesized by using mode-converted microwave plasma CVD with methane and trimethylborate as a reactant and a dopant agent, respectively. The film thickness of $6\mu\text{m}$ was obtained at the carrier gas flow rate of 3 sccm. The electrical resistivity of the boron-doped diamond films decreased with increase in carrier gas flow rate. (3) Indium nitride (InN) exhibits adsorption-induced electrochromism, which is feasible for applications to smart windows. We investigated electrochromic durability of the InN films deposited by glancing-angle reactive evaporation, and found that the degradation of the electrochromic property of the InN films is ascribable to the irreversible transformation of InN into indium hydroxide.

キーワード：透明導電膜, エレクトロクロミック, ITO, ZnO, InN, diamond, BN

1. 緒言

本研究は、第3期科学技術基本計画（平成18～22年度）の重点4分野のうち、「環境」と「ナノテク・材料」、「希少元素」の3分野を基に、平成22年度から24年度の3年間の研究プロジェクトとして起案されたものである。そして、本研究では、千葉工業大学で独自に蓄積されてきた新材料開発技術を基にしてそれらを展開し、各種の電子機器材料、磁性材料、薄膜、炭素系材料について開発に向けて研究を推進させることを主な目的としたものである。加えて、環境負荷が少ない、かつ資源循環型社会に適した材料創製技術の構築を目指したものである。

本論文は、機能性薄膜材料の開発として「インジウムフリー導電膜の研究 - 副題：新規透明伝導膜の開発」と「低環境付加炭素系機能材料の研究開発 - 副題：炭素系機能材料の開発」及び、機能性薄膜の開発に関する応用研究として「スマートウィンドウ用調光材料に関する研究 - 副題：

高効率エレクトロクロミック (EC) 材料の開発」の3つの研究課題の研究成果について報告する。

2. 透明導電膜 ITO の作製条件と熱処理の検討

2.1 はじめに

現在、テレビやパソコン、携帯電話に使用されているディスプレイには、液晶パネルや有機 EL ディスプレイといった FPD (Flat Panel Display) が主流となっている。この FPD には透明電極として ITO (酸化インジウムスズ) が多く用いられている。しかしインジウムは価格の高騰・変動、将来の埋蔵量の枯渇などが問題とされており、インジウムを使わない代替材料の研究・開発が進められている。ITO の代替として埋蔵量が多く安定した供給ができ、安価である亜鉛を用いた ZnO 薄膜の研究が盛んであり、ZnO-Al (AZO) 薄膜や ZnO-Ga (GZO) 薄膜が実現されているが、今のところ、現在の ITO 膜の優れた性質

を満足するものはできていない。

本研究では、ZnO系、TiO₂系薄膜などの新規透明電極材料について、検討・開発する準備として、ITO薄膜の作製条件が電気抵抗率や透過率に与える影響を比較・検討し、さらに熱処理による性能向上を図り、ITO薄膜の最適化を行った。

2.2 実験方法

2.2.1 ITO膜作製法

ITO膜作製にはDCマグネトロンスパッタリングを用いた。スパッタリング条件は、基板にガラス、Arガス圧：0.2Pa、到達圧力： 1.2×10^{-3} Pa以下、酸素添加量：0～10%、スパッタ投入電力：100～800W、基板加熱温度：室温～500℃で行った。また膜厚制御はシャッター開閉を時間制御で行い、膜厚：50～500nmの試料を作製した。

2.2.2 熱処理条件

作製した試料に対し真空中熱処理を行った。熱処理条件は圧力 1.0×10^{-3} Pa、熱処理温度は400℃、熱処理時間は0.5～12hである。

2.2.3 特性評価

分光光度計を用いて透過率の測定を行い、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて膜表面の状態変化を観察した。またホール効果測定装置(HMS3000)を用いて電気抵抗率、キャリア濃度、キャリア移動度を測定した。試料の結晶構造を解析するためにX線回折を行った。

2.3 結果および考察

2.3.1 ITO膜の作製条件による特性の違い

図2-1に各試料作製条件と電気抵抗率の関係を示す。酸素添加量では、3%の時に一番電気抵抗率が低く、それより多くとも少なくとも電気抵抗率は上昇している。これは、酸化物半導体の特性で、酸素欠損により自由電子が増加することが電気抵抗率の減少に寄与するが、逆に結晶を構成する酸素が抜けたため結晶性が悪くなり、これは電気抵抗率の増加に働く。そのため少なすぎず多すぎずの3%が最

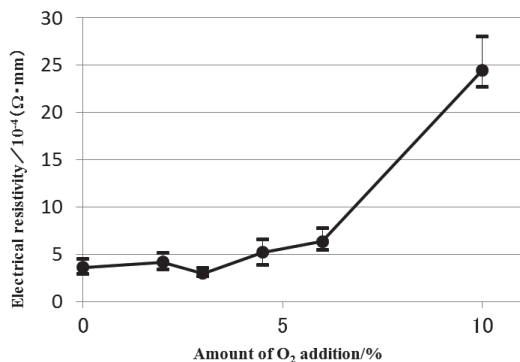


Fig.2-1 Changes in electrical resistivity by ITO film preparation conditions (Amount of O₂ addition)

適になったと思われる。酸素添加量が10%になると、X線回折ピークは強く、(211)と(222)のみと極めて結晶性が良かったが、電気抵抗率は大きい。

2.3.2 ITO膜熱処理による特性の違い

図2-2にはスパッタ時の基板加熱温度による電気抵抗率の違いおよびそれが熱処理でどう変化するかを、図2-3はスパッタ時の投入電力による電気抵抗率の違いおよびそれが熱処理でどう変化するかを示す。

スパッタ時の基板加熱温度については、200℃が最もよく、それより低くとも高くとも電気抵抗が増している。これは、成膜時に加熱をすることで結晶性の向上が起きるが、温度が高すぎると結晶構造等に影響を及ぼすため、特に高温の500℃で電気抵抗が増加したと考えられる。

スパッタ時の投入電力が400Wの場合に電気抵抗率が最小になった。800W、200W、100Wの場合でも400Wに比べ電気抵抗率がかなり大きい。

ほとんどすべての場合に、熱処理で電気抵抗率が減少する結果になった。これは、熱処理をすることによって結晶性が向上したためと考えられ、X線回折結果からもピーク強度の増加と半値幅の減少として観察された。以上のことから熱処理はとても有用であると言える。しかしながら、熱処理を4時間以上にしても、電気抵抗率減少にさほど大

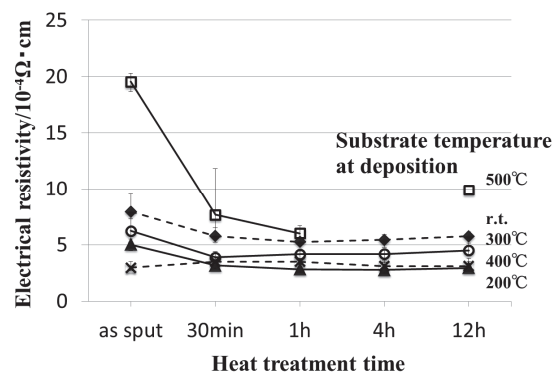


Fig.2-2 Changes in electrical resistivity by 400℃ heat treatment. (Substrate temperature at ITO deposition)

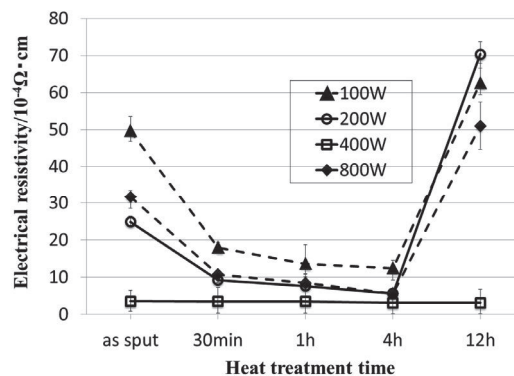


Fig.2-3 Changes in electrical resistivity by 400℃ heat treatment (ITO sputtering input power)

きな効果がなく、試料によっては電気抵抗率が増加してしまいうものもあった。ゆえに、熱処理はおおむね1時間程度で十分であると考えられる。

2.3.3 光学特性

どの成膜条件でも透過率は約80% ($\lambda = 546.1\text{nm}$)を示し、 $\lambda = 435.8\text{nm}$, 700.0nm でも同程度であった。透過率は電気抵抗率ほど成膜条件の影響を受けないことがわかった。また真空熱処理30min~1hによって透過率は増加するが、それ以上の時間の熱処理では透過率の減少をおこす。

2.4 まとめ

1時間以内の真空中熱処理によってITO膜の電気抵抗率を減らすことができ、この熱処理はきわめて有用である。ITO膜の電気抵抗率の低下は、結晶性の向上による電子移動度の向上と酸素抜けによる電子の増加によっておこる。しかし長時間熱処理ではむしろ電気抵抗率が増加する。

3. 炭素系機能材料の開発

「低抵抗 B ドープダイヤモンドの合成」

3.1 はじめに

ダイヤモンドは天然の物質中で最高の硬度、高い熱伝導率、赤外から紫外までの広い透過領域などの優れた特性を有している。また、電気的特性としては、通常 $10^{16}\Omega \cdot \text{cm}$ 程度の体積抵抗率を示す良好な絶縁体だが、ホウ素などの不純物をドーピングすることで電気伝導性を付与して半導体化することができ、不純物の濃度を変化させることで電気伝導度の調整が可能である^{1) 2)}。

電気伝導性を付与されたダイヤモンドは、電位窓が広い、バックグラウンド電流がきわめて小さく、化学的に安定で地球上のどのような溶液にも不溶であるなど電気化学的に優れた特性を有しており、電解合成・生体関連物質・環境汚染物質測定用の電極としての応用が期待されている^{3) 4)}。

一般的に、B ドープダイヤモンドのドーパントとしてはジボラン (B_2H_6) やトリメチルホウ素 $\{\text{B}(\text{CH}_3)_3\}$ が用い

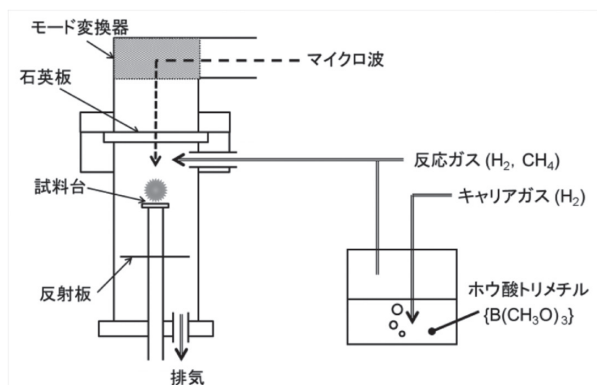


Fig.3-1 Schematic diagram of the mode-converted microwave plasma CVD deposition system.

Table3-1 Deposition conditions.

基板		Si		
H ₂ 流量	(SCCM)	100		
CH ₄ 流量	(SCCM)	5	10	15
キャリアガス流量	(SCCM)	1~2	1~4	1~6
合成圧力	(kPa)	20		
マイクロ波出力	(kW)	1.0		
合成時間	(h)	3		

られるが、これらのガスは有毒であり、引火性・爆発性を有しているため特別な設備が必要となる。対して、比較的 안전한ホウ酸トリメチル $\{\text{B}(\text{OCH}_3)_3\}$ は、液体であるがバブリングすることでホウ素源をチャンバー内に供給可能であり、ホウ素と炭素の比率は溶液の組成で制御できる⁵⁾。

坂本らは、ホウ酸トリメチルをホウ素源として、NIRIM (National Institute for Research in Inorganic Materials: 無機材質研究所) 型マイクロ波プラズマCVD装置を用いてBドープダイヤモンドの合成を検討した結果、 $3.1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率を有するBドープダイヤモンドが得られた⁶⁾。しかし、工業的応用のためにはさらに低い抵抗率、且つ成膜速度の高速化が求められる。

一方、坂本らは高出力での成膜が可能で、上部からマイクロ波を導入するモード変換型マイクロ波プラズマCVD装置を用いた $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-O}_2$ 系反応ガスによるダイヤモンド合成において、高 CH_4 流量では適切な量の O_2 添加により成膜速度の向上が可能であることを明らかにしている⁷⁾。

そこで本章では、モード変換型マイクロ波プラズマCVDによるBドープダイヤモンドの合成における電気的特性に及ぼす反応ガス流量の影響について検討した。

3.2 実験装置および方法

Bドープダイヤモンドの合成にはモード変換型マイクロ波プラズマCVD装置を用いた。図3-1にモード変換型マイクロ波プラズマCVD装置の概略図を示す。電源には、発信周波数: 2.45GHz , 最大マイクロ波出力: 3kW の電源を用いた。合成は、減圧されたチャンバー内に反応ガスを供給し、モード変換器を介して上部からマイクロ波を導入し、プラズマを発生させて合成を行った。

表3-1に合成条件を示す。基板はダイヤモンドパウダーによるスクラッチ処理および超音波洗浄を施したSi基板を用いた。反応ガスは $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 系を用い、 CH_4 流量: 5, 10, 15SCCM, H_2 流量: 100SCCM, キャリアガス流量: 1~6SCCMとし、合成圧力: 20kPa , マイクロ波出力: 1.0kW , 合成時間を3hと固定して行った。ドーピングはメタノール (CH_3OH) にホウ酸 (H_3BO_3) を溶かしたホウ酸トリメチルを、 H_2 をキャリアガスとしてバブリングを行い、チャンバー内に導入して行った。

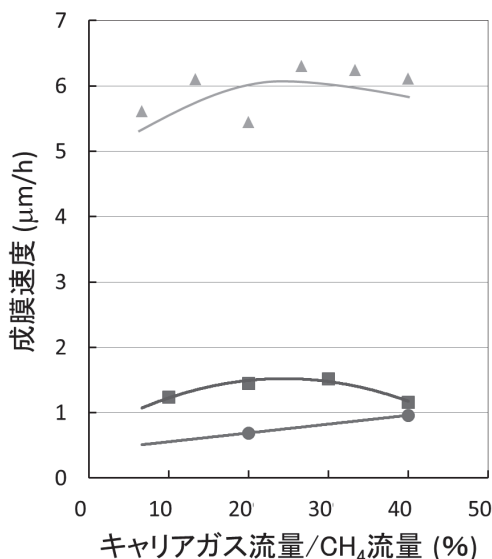


Fig.3-2 Relationships between carrier gas / CH₄ gas flow rates and deposition rate.

また、生成物の評価は、SEM (Scanning Electron Microscope : 走査型電子顕微鏡) による表面および断面観察、ラマン分光法による質の評価および四探針法による体積抵抗率の測定を行った。

3.3 結果および考察

3.3.1 成膜速度

図3-2にキャリアガス流量 / CH₄ 流量と成膜速度の関係を示す。成膜速度は断面SEM像より算出した。CH₄ 流量 ; 5SCCM(a) ではキャリアガス流量の増加とともに成膜速度は向上し、キャリアガス流量 ; 2SCCMにおいて成膜速度 ; 1.0 μm/h が得られた。CH₄ 流量 ; 10SCCM(b) ではキャリアガス流量 ; 3SCCM まで成膜速度の向上が認められ、最も高いもので成膜速度 ; 1.5 μm/h が得られたが、その後キャリアガス流量 4SCCM では成膜速度は低下した。CH₄ 流量 ; 15SCCM(c) ではキャリアガス流量 ; 4SCCM まで増加の傾向が認められ、最も高いもので成膜速度 ; 6.3 μm/h が得られたが、以降は飽和し、成膜速度の向上は認められなかった。

以上より、CH₄ 流量の増加に伴い成膜速度の向上が認められたが、キャリアガス流量 / CH₄ 流量が30%を超えると成膜速度は低下または飽和した。これは気相中の炭素源濃度が上昇するため成膜速度は向上するが、キャリアガス流量を増加させることでホウ素源であるホウ酸トリメチルに含まれる酸素の供給量が増え、酸素添加が過剰となり、ダイヤモンド自体もエッチングされるため、成膜速度が低下したと考えられる。

3.3.2 ラマンスペクトル

図3-3に各CH₄ 流量で異なるキャリアガス流量により合成した生成物のラマンスペクトルを示す。CH₄ 流量 ;

5SCCM(i) ではいずれの条件でも 500cm⁻¹, 1230cm⁻¹ にブロードなバンドが認められ、1300cm⁻¹ にピークが認められる。CH₄ 流量 ; 10SCCM(ii) ではいずれの条件でも 500cm⁻¹, 1230cm⁻¹ にブロードなバンドが認められ、キャリア ; 1SCCM(a) では 1300cm⁻¹ にピークが認められるが、キャリア ; 4SCCM(c) では 1260cm⁻¹ にピークがシフトし、ピーク強度が低下していることが認められる。また、いずれもアモルファスカーボンに起因するピークはほとんど認められない。CH₄ 流量 ; 15SCCM ではいずれの条件でも 500cm⁻¹, 1230cm⁻¹ にブロードなバンドが認められ、1320cm⁻¹ にピークが認められる。またキャリア ; 1SCCM(a) では 1320cm⁻¹ のピークはシャープだが、キャリア ; 6SCCM(c) ではピーク強度が低下しブロードになっている

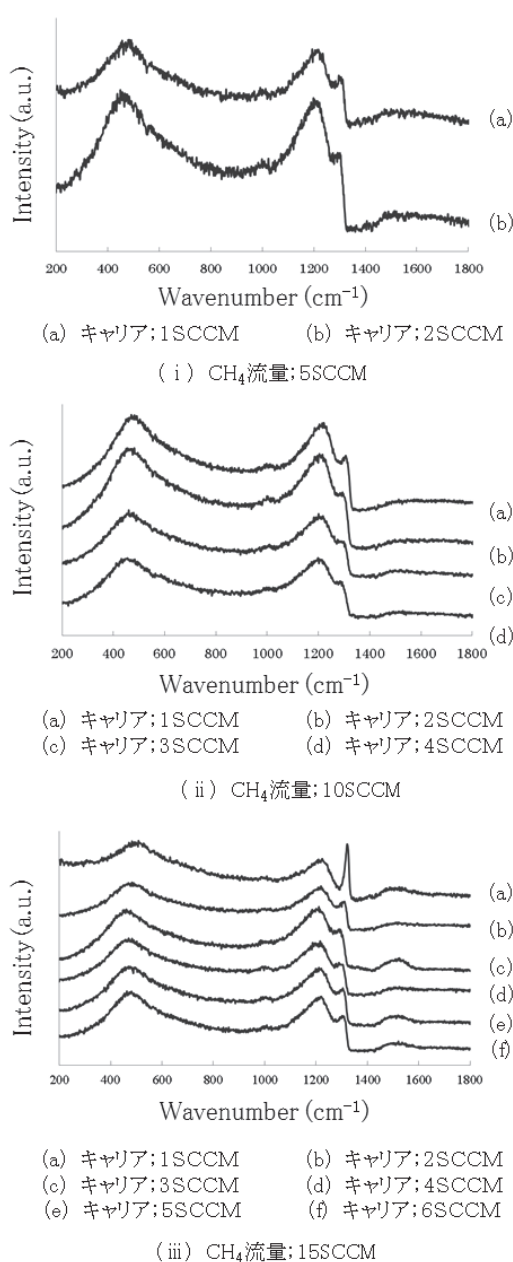


Fig.3-3 Raman spectra of the synthesized materials with various CH₄ and carrier gas flow rates.

ことが認められる。

以上より、いずれの条件からも 500cm^{-1} 、 1230cm^{-1} にブロードなバンドが認められ、 1333cm^{-1} のダイヤモンドに起因するピークの低波数側へのシフトおよびピーク強度の低下が認められることから、高濃度でホウ素がドーピングされていることが考えられる⁸⁾。

3.3.3 体積抵抗率

図 3-4 にキャリアガス流量と体積抵抗率の関係を示す。CH₄ 流量；5SCCM ではキャリアガス流量の増加に伴い体積抵抗率の低下が認められ、キャリアガス流量；2SCCM の時に最も低い $3.2 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ が得られた。CH₄ 流量；10SCCM ではキャリアガス流量；2SCCM までは低下が認められたが以降は飽和し、最も低いところで $1.9 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ が得られた。CH₄ 流量；15SCCM ではキャリアガス流量；5SCCM まで体積抵抗率の低下が認められ、最も低い試料で $9.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ が得られた。

以上より、キャリアガス流量の増加に伴うホウ素含有量の増加により体積抵抗率を低下させる事が可能だが、膜中のホウ素含有量の飽和によりキャリアガス流量を増加させ続けても体積抵抗率の著しい低下は得られなくなると考えられる。また、CH₄ 流量の増加に伴う生成物の成膜速度の増加によりホウ素の取り込み量が増加し、体積抵抗率が低下していると考えられる。

3.4 まとめ

マイクロ波プラズマ CVD による B ドープダイヤモンドの電気的特性に及ぼす反応ガス流量の影響について検討した結果、CH₄ 流量；5SCCM においてはキャリアガス流

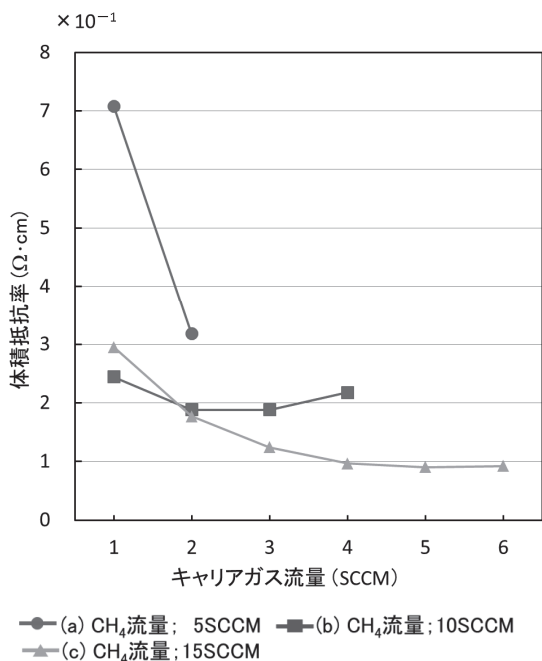


Fig.3-4 Relationships between carrier gas flow rate and volume resistivity.

量を増加させることで体積抵抗率の低下が認められたが、CH₄ 流量；10、15SCCM においては 3SCCM で飽和した。成膜速度については、キャリアガス流量を増加させることでホウ素源であるホウ酸トリメチルに含まれる酸素の供給量が増え、酸素添加が過剰となるとダイヤモンド自体もエッチングされるため、低下したと考えられる。

4. 高効率エレクトロクロミック材料の開発

4.1. はじめに

エレクトロクロミック (EC) 現象とは、電荷を注入することによって、材料の色が可逆的に変化する現象のことである。電氣的に色が可逆的に変化させる特性を利用して、光透過率を制御できるスマートウィンドウや自動車の防眩ミラーなど、いわゆる「調光デバイス」として、すでに実用化されている。特にスマートウィンドウは、家屋内の照度や、内外の熱貫流を自律的に制御し、照明および空調に要するエネルギーの低減につながることから、近い将来の普及が期待されている。しかし従来の EC 材料では、色変化の原理として、固体内イオン移動を必要とするため、特に大面積のデバイスにおける、色変化応答性の低さが、実用上の大きな課題となっている。

一方、井上らはこれまで、材料表面の吸着物交代に由来する EC (AiEC) 現象を、窒化インジウム (InN) やインジウム・スズ酸化物 (ITO) において発見した⁹⁻¹¹⁾。固体内イオン移動を必要とする従来の EC 材料と比較して、飛躍的に色変化応答性の向上が期待できる。さらに、反応性プラズマプロセスに斜め堆積法¹²⁾を適用し、InN 薄膜を微絨毛状構造化することによって表面積を拡大し、AiEC 現象に伴う色変化量を大幅に増大することに成功した¹³⁾。しかし、色変化に必要な分極の繰返しに対して、微絨毛構造化がどのような影響を与えるかについて、これまで研究報告例がない。そこで本研究では、微絨毛構造化 InN 薄膜の EC 繰返し耐久性に関する調査を行った。

4.2. 研究方法

4.2.1 InN 膜作製法

微絨毛構造化 InN 薄膜は、活性窒素ラジカル源支援真空蒸着法に斜め堆積法を適用することによって作製した。図 4-1 に、本研究で用いた成膜装置の概略図を示す。成膜装

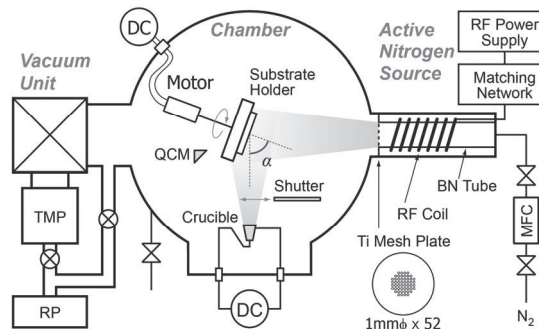


Fig.4-1 Schematic diagram of the deposition system.

置内を真空排気後、窒素ラジカル源に純 N₂ を導入し、rf 電力 300W を投入して窒素プラズマを生成した。窒素ラジカル源は、成膜室と Ti メッシュ板によって隔てられており、窒素ラジカル源内で生成した原子状 N ラジカルは、Ti メッシュを通して基板に照射された。さらに抵抗加熱蒸発源から In を蒸発させ、原子状 N と蒸発 In の同時照射によって InN 薄膜を形成した。基板には、ITO コートガラスを用い、蒸発源からの In 流束に対し、基板ホルダーを 85 度に傾斜させた。INC 構造を形成するため、基板ホルダーを 6 rpm で自転させた。なお比較のため、基板ホルダーの傾斜を 60 度とし、INC 構造を有さない InN 薄膜の堆積も行った。以降、85 度傾斜で堆積した INC 構造化 InN 膜を「微絨毛膜」、60 度傾斜で堆積した INC 構造のない InN 膜を「均一膜」と称する。

4.2.2 構造評価方法

堆積膜の微細構造、結晶性をそれぞれ走査電子顕微鏡 (SEM) および X 線回折装置 (XRD) により評価した。また、堆積膜の重量をウルトラマイクロ電子天秤によって測定した。

4.2.3 EC 評価方法

堆積膜の EC 特性については、分光光度計を用いて、光透過率スペクトルの変化を測定した。評価手順は次のとおりである。石英ガラス製の窓を設けた透明アクリル製セルを 2 つ準備し、一方を試料セル、もう一方を参照セルとして使用した。図 4-2 に示すように、試料セル内に 0.5 M の Na₂SO₄ 水溶液を入れ、短冊状に切り出した InN 薄膜試料を液面に垂直に挿入した。InN 薄膜試料電位は、ポテンショスタットおよび関数発生器を用いて制御した。一方、参照セルには Na₂SO₄ 水溶液のみを入れた。すなわち、得られる透過率は、基板として用いたガラスおよび ITO 薄膜の影響を含んだ情報となる。

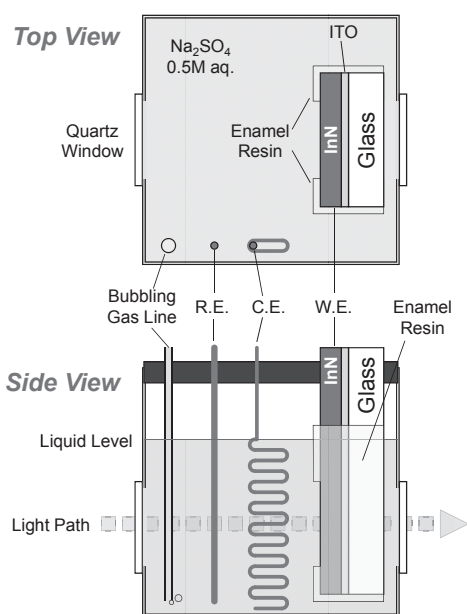


Fig.4-2 Schematic diagram of the EC measurement system.

4.3 結果および考察

4.3.1 作製膜の構造

図 4-3 に、均一膜および微絨毛膜の SEM 画像を示す。微絨毛膜では、ITO コート基板上に、斜め堆積特有の INC 構造が形成されていることが、明瞭に観察できる。図 4-3(b) の画像から、平均の柱状晶太さおよび間隔を概算すると、それぞれ約 200 nm、約 20 nm であった。堆積膜の重量から空隙率を見積もると、均一膜、微絨毛膜それぞれ 42%、75% であった。図 4-4 に、均一膜および微絨毛膜の X 線回折プロファイルを示す。どちらの薄膜試料もウルツ鉱型 InN の結晶構造を有しているが、均一膜では低次ピークの強度比が粉末データに近いのに対し、微絨毛膜では 002 および 110 ピークがほとんど現れておらず、配向性に違いがあることがわかった。

4.3.2 EC 特性

図 4-5 に、分極電位変化に対する微絨毛膜の光透過率スペクトル変化を示す。+0.4 ~ -1.6 V の分極電位範囲では、電位が高く (低く) なるにしたがって光透過率が減少 (増加) し、これは可逆的な変化であった。+0.6 V 以上、または -1.6 V 以下の分極電位では、それぞれ光透過率が増加、または減少するという、上記の光透過率変化とは逆の傾向を示すとともに、可逆性が失われた。この結果は、過電圧印加による InN 自体の不可逆な化学的変質を意味している。そこで、繰返し実験では、アノード電位として +0.2 V、カソード電位として -1.4 V を分極電位に設定した。

4.3.3 EC 繰返し特性

最大の ΔT が得られた波長に測定波長を固定し、6 s 周期 (アノード電位に 3 s 間、カソード電位に 3 s 間) で繰返し分極実験を行った結果、得られた光透過率の変化を図 4-6 に示す。均一膜では、透過率が徐々に上昇する傾

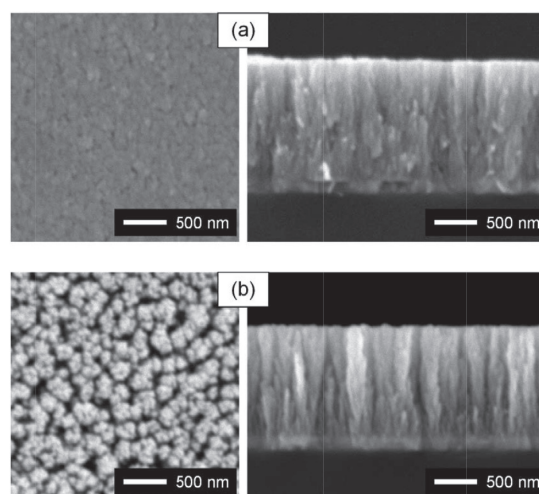


Fig. 4-3 Surface & cross-sectional SEM images of the as-deposited InN films with (a) uniform and (b) microvillus structures.

向があるものの、 4.5×10^4 回まではほぼ定常的に、明状態と暗状態の繰返しが実現している。その後、明状態・暗状態ともに、透過率が低下する傾向を示し、特に明状態側の方がその傾向が強いため、透過率変化幅が狭くなり、 5.7×10^4 回で寿命、すなわち ΔT が初期の半分となった。一方、微絨毛膜では、繰返し初期においては均一膜と同様に、透過率が全体として徐々に上昇する傾向を示した。しかし、繰返し回数が 1.0×10^4 回を超えた辺りから、アノード分極時の暗状態側で急激に透過率が高くなり、 2.1×10^4 回で寿命となった。

寿命に達した後の試料について、微細構造および結晶性を調査した。図 4-7 に、繰返し試験後の試料の表面および断面 SEM 画像を示す。均一膜では、表面に微細な析出物が確認できる。膜の内部は、ほとんど微細構造の変化は観察されない。一方、微絨毛膜では、断面画像において明瞭に観察できるように、基板の ITO 層付近までびっしりと微粒子が析出し、柱状構造間の空隙は、ほぼ完全に消失した状態となっている。図 4-8 に、繰返し試験後

の試料の XRD プロファイルを示す。図 4-4 には見られなかった新たな回折ピークが複数出現しており、解析の結果、 $\text{In}(\text{OH})_3$ の回折パターンと一致することがわかった。均一膜では、 $\text{In}(\text{OH})_3$ のごく弱い回折ピークが出現するこ

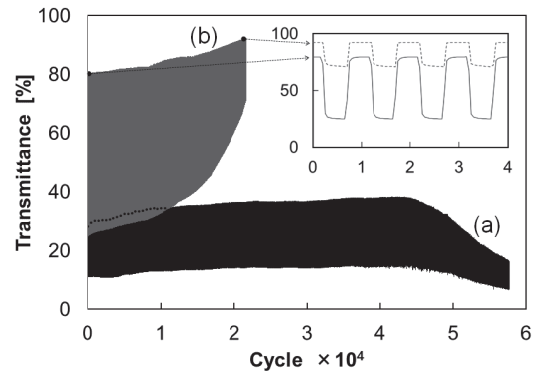


Fig.4-6 Cyclic durability of the InN films with uniform (a) and microvillus (b) structures. The inset shows the transmittance change at the first and last 4 cycles.

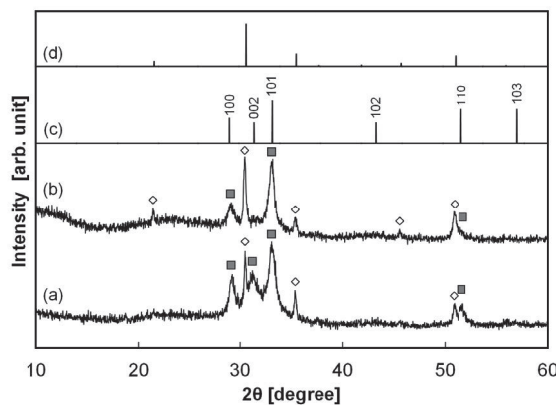


Fig.4-4 XRD profiles of the as-deposited InN films with (a) uniform and (b) microvillus structures. The pattern (c) and (d) are drawn based on the powder diffraction data of InN and In_2O_3 , respectively.

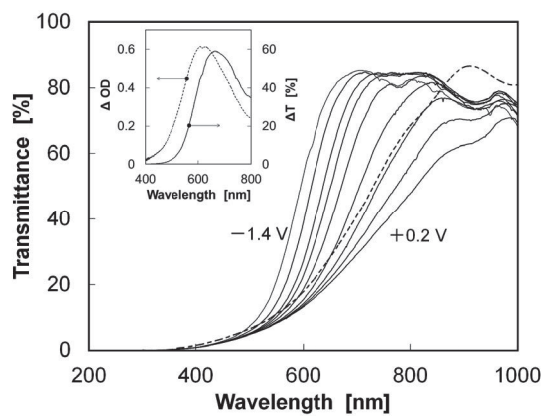


Fig.4-5 Potential dependence of the transmittance spectrum of the microvillus-structured InN film. The inset shows the difference spectra of transmittance and optical density between those at the potential of -1.4 V and +0.2 V.

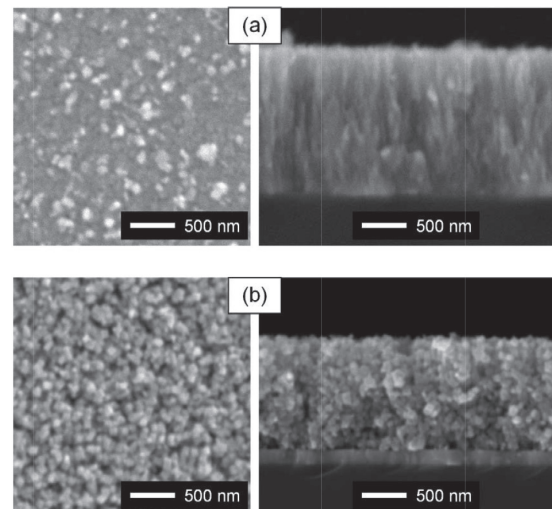


Fig.4.7 Surface and cross-sectional SEM images of the InN films with (a) uniform and (b) microvillus structures after cyclic EC test.

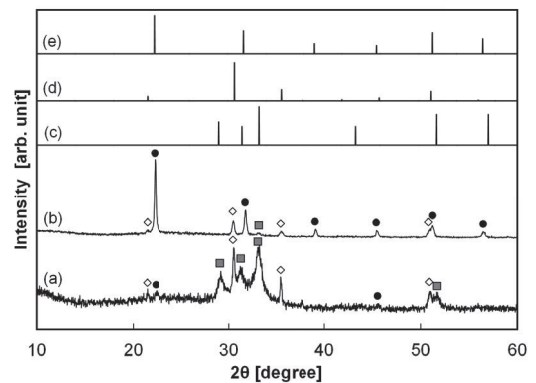


Fig.4.8 XRD profiles of the InN films with (a) uniform and (b) microvillus structures after cyclic EC test. The pattern (c), (d) and (e) are drawn based on the powder diffraction data of InN, In_2O_3 and $\text{In}(\text{OH})_3$, respectively.

とを除けば、XRD プロファイルに大きな変化はない。一方、微絨毛膜では、InN に起因する回折ピークがほとんど消失し、代わって In(OH)₃ の非常に強い回折ピークが、ほぼ粉末パターンと同様の強度比で現れている。

以上の実験結果を総合すると、InN 薄膜に対する分極の繰返しに伴う AiEC 特性の劣化は、InN が In(OH)₃ へ不可逆的に変質することによって惹き起こされる、とすることが最も合理的であると考えられる。

4.4. まとめ

斜め堆積法を適用した活性窒素ラジカル源支援真空蒸着法によって作製した微絨毛状 InN 薄膜の、EC 特性および繰返し色変化に対する耐久特性を評価した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) In 流束に対する基板の角度が 85° の角度で、平均径 200 nm、平均空隙 20 nm の微絨毛状の微細構造を有する InN 膜が堆積した。
- (2) 微絨毛膜の EC 特性として、最大 ΔT : 58 %@680 nm、を得た。また、色変化は明→暗、暗→明どちらも 0.1 s のオーダーで終了した。
- (3) 色変化の繰返し耐久試験の結果、均一膜では 5.7×10^4 回、微絨毛膜では 2.1×10^4 回で寿命となった。
- (4) 色変化繰返しに伴う InN 膜の劣化現象は、InN が In(OH)₃ に不可逆的に変質することが原因である。

5. 結言

本研究では、環境配慮型の新しい機能性薄膜材料の生成を目的として、3つの研究テーマを並行して行った。そして、数多くの基礎的な成果や新しい知見が得られ、これらは有益なシーズ的価値や研究の発展性を有するものと確信する。今後、これらの成果を展開し実用化を目指して研究を継続的に進めていく予定である。

謝辞

本研究の一部は、平成 22～24 年度文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成事業「環境配慮型高機能材料の開発」の支援を受けて遂行された。

参考文献

- 1) 瀬高信雄, 難波義捷, 松永正久, 若槻雅男; 人造ダイヤモンド技術ハンドブック, 株式会社サイエンスフォーラム, (1989) 320.
- 2) Einaga YASUAKI, Fujishima AKIRA, *Denki Kagaku* 77, 4, 3 (2009) 341 (in Japanese).
- 3) Einaga YASUAKI, Takeshi KONDO, Yoshinori NISHIKI: *New diamond, Japan new diamond foruml.*, 27, 1 (2011) 31 (in Japanese).
- 4) Kensuke HONDA, Akira FUJISHIMA, *New diamond, Japan new diamond foruml.*, 18, 3 (2002) 17 (in Japanese).
- 5) Takeshi KONDO, Chiaki TERASHIMA, Kensuke HONDA, Akira FUJISHIMA, *The Journal of the Surface Finishing Society of Japan* 53, 11 (2002) 734 (in Japanese).

- 6) 柴野悠基, 坂本幸弘: 日本材料科学会主催平成 22 年度学術講演大会講演予稿集 (2010) 70.
- 7) Yoshihito TAKAMI, Yukihiko SAKAMOTO, Matsufumi TAKAYA, *Journal of the Japan Society of Grinding Engineers* 51, 12 (2007) 735 (in Japanese).
- 8) K.Ushizawa, K.Watanabe, T.Ando,I.Sakaguchi, M.N-Gamo, Y.Sato, H.Kanda : *Diamond and Related Materials*,7 (1998) 1719.
- 9) O. Takai, *Proc. S.I.D.*, 25, 305-308 (1984).
- 10) N. Asai, Y. Inoue, H. Sugimura and O. Takai, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 2365-2369 (1999).
- 11) Y. Inoue, J. Matsui, H. Ishikawa, H. Tsuda and O. Takai, *Thin Solid Films*, 518, S6-S9 (2010).
- 12) K. Robbie, M. J. Brett, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 15, 1460-1465 (1997) .
- 13) Y. Inoue, A. Yamaguchi, T. Fujihara, J. Yamazaki and O. Takai, *J. Electrochem. Soc.*, 154, J212-J216 (2007).