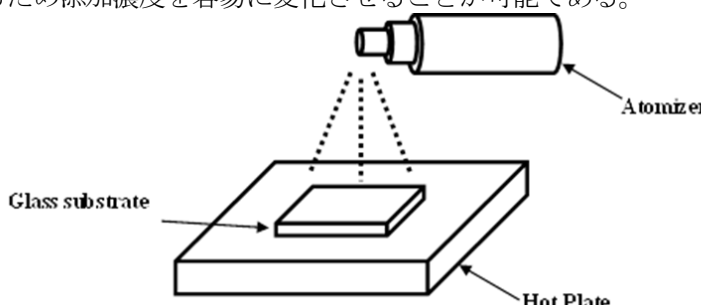
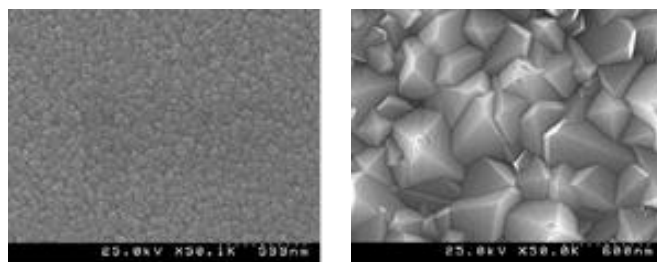


第 19 回教育研究技術支援室発表会  
研究開発技術等の概要

学校名	仙台高専広瀬キャンパス	NO. 1	
氏名	佐々木 匠	職名	技術職員
研究開発 技術等の題名	銀を用いたエレクトロケミカル素子の紹介		
<p>1. はじめに</p> <p>近代建築物において、多くの光を取り込むために開口の大きい窓の設置が増えてきており、それに伴い窓から出入りする光や熱の効率的利用が重要になってきている。そこで近年、透明から不透明に可逆的に変化する調光ガラス(スマートウィンドウ)に大きな注目が集まっている。このスマートウィンドウに関して小林ら[1]は透明、鏡、黒面の3状態に可逆的に可変する銀折出型エレクトロケミカル(EC)素子の報告をしている。このEC素子は電極として表面形状が平坦面および粗面のスズ添加酸化インジウム薄膜(Tin doped Indium Oxide, ITO)を使用している。基本状態は透明であるEC素子に電圧を加え、平坦面を有するITO薄膜に銀を析出させることで鏡に、粗面を有するITO薄膜に銀を析出させることで黒面に状態が変化する。小林らはスパッタリング法で得た平坦面を有するITO薄膜と、この表面にITO微粒子を含む分散液をスピコート法で塗布・焼成した粗面を有するITO薄膜をそれぞれ用いていた。</p> <p>本校の専攻研究[2][3]では、平坦および粗面のITO薄膜の成膜方法としてスプレーCVD(Chemical Vapor Deposition, 化学気相成長)法を用いた研究をおこなっている。この方法は従来のスパッタリング等と異なり真空系およびプラズマ発生用電源を必要とせず、焼結体では困難な薄膜の形成制御を原料溶液の組成を変化させることで実現可能としており、簡単かつ安価であるという特長がある。</p> <p>本発表では、このスプレーCVD法による平坦面および粗面を有するITO薄膜の作製法並びにこれらを用いたEC素子の紹介をおこなう。</p> <p>2. スプレーCVD法</p> <p>本発表で紹介するスプレーCVD法の模式図を図1に示す。ホットプレート上にガラス基板を配置し、直上からスプレー噴霧器によりスプレー溶液を噴霧する。噴霧されたスプレー溶液はホットプレートからの熱により気化し、ガラス基板表面に吸着する。吸着した原料は熱エネルギーを受けてマイグレーションし、やがて安定な場所に移動して留まり酸化する。これを繰り返して薄膜が形成される。</p> <p>スプレーCVD法は大気中にて成膜をおこなうため真空系が不要であり、簡単かつ安価な特徴を有している。また、原料を溶媒であるエタノールに溶解させてスプレー溶液とするため添加濃度を容易に変化させることが可能である。</p>			
			
<p>図1 スプレーCVD法の模式図</p>			

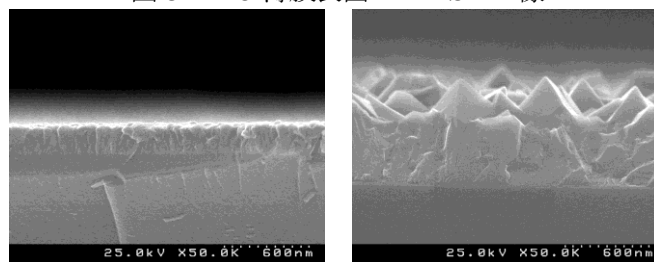
学校名	仙台高専広瀬キャンパス	氏名	佐々木 匠
<p>3. 実験準備</p> <p>EC 素子作製に必要な EC 素子用電解液と、ITO 薄膜作製に必要なスプレー溶液の調製法を以下に示す。</p> <p>3. 1 EC 素子用電解液の調製</p> <p>硝酸銀 (I) (<math>\text{AgNO}_3</math>) を原料とした EC 素子用電解液を調製した。溶質として硝酸銀 (I) 85 g、添加剤として塩化銅 (II) 二水和物 (<math>\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math>) 13 mg およびテトラブチルアンモニウムブロマイド (TBABr) 806 mg を、溶媒であるジメチルスルホキシド (DMSO) 10 mL にそれぞれ溶かし込んだ。さらに、ホストポリマーとしてポリビニルブチラール (PVB) を加えて 12 時間以上攪拌することで EC 素子用電解液とした。</p> <p>3. 2 ITO 薄膜作製用スプレー溶液の調製</p> <p>主原料である塩化インジウム (III) 四水和物 (<math>\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}</math>) と添加剤の塩化スズ (II) 二水和物 (<math>\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math>) を用いて、スズの添加濃度が 6 at.%、総金属濃度が 0.1 mol/L となるようエタノールで希釈し、12 時間以上攪拌することでスプレー溶液とした。</p> <p>4. ITO 薄膜の作製</p> <p>平坦面ならびに粗面を有する ITO 薄膜の作製法を以下に示す。</p> <p>4. 1 平坦面を有する ITO 薄膜の作製</p> <p>予め加熱したホットプレート上にガラス基板を置き、基板表面温度が 430℃となるように設定し、スプレー溶液を直上 15 cm の高さから 5 秒間隔で 200 回噴霧した。</p> <p>4. 2 粗面を有する ITO 薄膜の作製</p> <p>次に予め加熱したホットプレート上に ITO 付きガラス基板 (LT-G001 Luntec) を置き、基板表面温度が 475℃となるよう設定し、スプレー溶液を直上 30 cm の高さから 1 秒間隔で 100 回噴霧した。</p> <p>5. EC 素子の作製</p> <p>EC 素子の模式図を図 2 に示す。前述の平坦面および粗面を有する ITO 薄膜を厚さ 0.5 mm のシリコンスペーサを用いて挟み込み、その間に EC 素子用電解液を充填することで EC 素子とした。</p> <div data-bbox="363 1339 1241 1527" style="text-align: center;"> </div> <p>図 2 EC 素子の模式図</p> <p>6. 結果と考察</p> <p>図 3 に作製した ITO 薄膜表面の FE-SEM 像を、図 4 に ITO 薄膜断面の FE-SEM 像をそれぞれ示す。図 3 より結晶の平均粒径は平坦な ITO 薄膜が 71.2 nm、粗面の ITO 薄膜が 433.6 nm であった。また、図 4 より算術平均粗さを計算したところ、平坦な ITO 薄膜の粗さが 6.5 nm、粗面の ITO 薄膜の粗さが 74.6 nm であることから、両薄膜の粗さに十分な差があるため EC 素子用の電極として有効であると推測される。</p>			

学校名	仙台高専広瀬キャンパス	氏名	佐々木 匠
-----	-------------	----	-------



(a)平坦面 (b)粗面

図3 ITO 薄膜表面の FE-SEM 像



(a)平坦面 (b)粗面

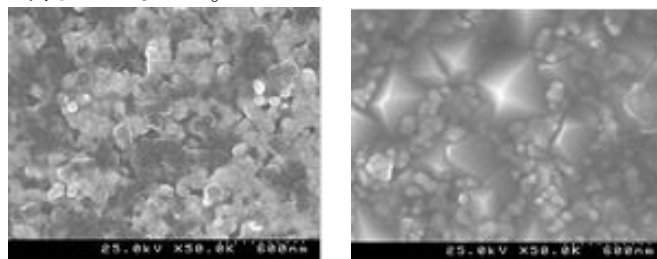
図4 ITO 薄膜断面の FE-SEM 像

次に、作製した ITO 薄膜の電気特性を表 1 に記す。平坦な ITO 薄膜の抵抗率は  $2.3 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 、移動度は  $30 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、キャリア密度は  $9.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  と良好な導電性を有していることがわかった。一方、粗面の ITO 薄膜の抵抗率は  $1.4 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 、移動度は  $35 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、キャリア密度は  $1.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  と平坦な ITO 薄膜より優れた値となっていた。

表 1 ITO 薄膜の電気特性

	抵抗率 [ $\Omega \text{ cm}$ ]	移動度 [ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ]	キャリア密度 [ $\text{cm}^{-3}$ ]
平坦な ITO 薄膜	$2.3 \times 10^{-4}$	30	$9.2 \times 10^{20}$
粗面の ITO 薄膜	$1.4 \times 10^{-4}$	35	$1.3 \times 10^{21}$

ITO 薄膜に銀を析出させた時の FE-SEM 像を図 5 に示す。平坦な ITO 薄膜に析出させた場合、銀は電極を埋め尽くすように析出している様子が確認できた。一方、粗面の ITO 薄膜に析出させた場合、粗面の ITO 薄膜を形成する ITO 結晶の谷間に析出していることが明らかとなった。



(a)平坦面 (b)粗面

図5 銀を析出させた ITO 薄膜表面の FE-SEM 像

学校名	仙台高専広瀬キャンパス	氏名	佐々木 匠
-----	-------------	----	-------

図6に粗面のITO薄膜に析出した銀粒子の粒度分布を、図7に作製したEC素子の透過率および反射率をそれぞれ示す。平坦なITO薄膜に-の端子を、粗面のITO薄膜に+の端子を接続し、電極に±2.5 Vを印加した時の透過率および反射率を測定した。

電圧を印加しない(0 V)場合、500 nm付近では透過率は40%と低い値を示しているが、長波長になるにつれて値が大きくなり、700 nm付近では80%を超える値を示した。EC素子用電解液に関してTBABrのみを除いて調製すると溶液は白濁し、塩化銅のみを除いて調製すると溶液は透明となった。このことから短波長側における透過率の低減はTBABrと塩化銅が混ざることにより何かしらの錯体を形成し、光を吸収しているのではないかと推定される。

+2.5 V印加時の反射率は700 nm付近では100%に近い値を示していた。これは銀鏡が形成されることによる光の反射であると推測される。-2.5 V印加した場合は可視光透過率(380~780 nm)がほぼ0%で、反射率も約10%であることから黒面が形成されていることが考えられる。-2.5 V印加では粗面のITO薄膜に銀粒子が析出している状態である。この場合の銀粒子は可視光の波長よりはるかに小さく、またその大きさも20~120 nmと不均一である。銀の微粒子はその粒径によってプラズモンの吸収ピークが変化することが知られている。粗面のITO薄膜に析出した銀粒子は10~100 nm大の粒子が存在していることから、可視光波長を全て吸収し、黒色を呈していると考えられる。

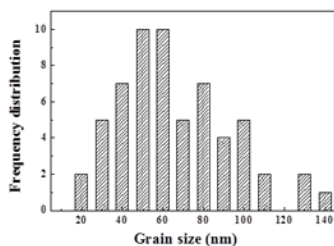


図6 粗面のITO薄膜に析出した銀の粒度分布

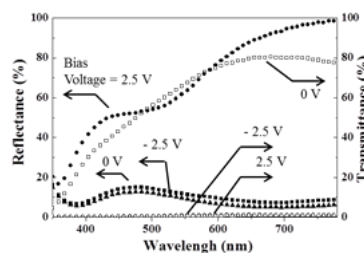


図7 EC素子の透過率および反射率

### 7. 結果、まとめ

本発表ではスプレーCVD法により平坦面および粗面を有するITO薄膜を堆積し、これらを用いてEC素子を作製する研究について紹介した。作製したEC素子は電圧の印加によって銀の析出の仕方に変化が見られ、平坦なITO薄膜に析出した場合は鏡になり、粗面のITO薄膜に析出した場合は黒面となったことから、EC素子の作製に成功したと言える。

#### 参考文献

- [1] K.Kobayashi, S.Araki, K.Nakamura, N.Kobayashi, Proc. IDW '11, pp.395-398.
- [2] R. Onodera, Y. Seki, S. Seki, K. Yamada, Y. Sawada, T. Uchida, Proc. IDW/AD '12, EPp-16L.
- [3] R. Onodera, Y. Seki, S. Seki, K. Yamada, Y. Sawada, T. Uchida, Appl. Phys. Express, 6 (2013) 026503-1/3.