

新しいエレクトロクロミック薄膜の作製に関する基礎的研究

The fundamental study in the preparation of new electrochromic thin film

研究代表者 静岡大学工学部物質工学科 助教授

高橋 直行

Associate Professor, Department of Materials Science and Technology, Faculty of Engineering, Shizuoka University.

Naoyuki TAKAHASHI

Preparation of SnN_x films has been studied by an atmospheric pressure chemical vapor deposition using SnCl_2 and NH_3 as starting materials. The films were deposited on to quartz substrate at growth temperatures of 550-675 °C with the growth rates of 0.1-2.5 $\mu\text{m/h}$. The X-ray diffractogram showed a typical pattern of SnN_x with a hexagonal structure. The band-gap was estimated to be 2.05 eV from their transmission spectra. The electron probe X-ray microanalysis showed that the N/Sn ratio of the as-deposited films was 0.73-1.10, which was dependent upon the growth temperature. The films were conductive and have resistivities of 0.3-10 Ωcm . The electrochromism was observed when ± 1.0 V (SCE) of potentials were applied to the SnN_x films in reference to standard calomel electrode in the 1.0 N Na_2SO_4 electrolyte solution. The transmittance of the films was reversible with respect to the applied potential.

1. 研究目的

電流や電界を外部刺激として、物質が可逆的に色や光透過度を変化させるエレクトロクロミック現象は、現在、ディスプレイ、センサー、調光デバイス、メモリーへの応用が研究されている。エレクトロクロミック素子としては、主に WO_3 に代表されるように金属酸化物薄膜が中心であり、その着・消色状態の色の変化がデバイスとして応用されている。しかしながら、連続的に色が変わる無機エレクトロクロミック素子の研究はほとんどされていない。連続的に色が変わる無機エレクトロクロミック素子の開発は、新たなディスプレイや調光デバイスへの応用が期待される。

本研究では、従来応用されてきた金属酸

化物ではなく、窒化スズ (SnN) に注目し、窒化スズの新しい薄膜作製方法と連続的な色彩変化が可能なエレクトロクロミック素子の開発について検討した。

2. 研究経過

2. 1. 実験方法

図 1 に本研究において独自に開発した大気圧気相成長装置 (AP-HCVD) の概略図を示す。スズ原料として SnCl_2 、窒素原料として NH_3 、キャリアガスとして H_2 を用いた。これらの原料ガスを反応管中の基板の置かれている成長部に供給することにより窒化スズ薄膜の作製を行った。実験条件を Table 1 に示す。作製した薄膜について X 線回折により構造解析を、SEM、AFM

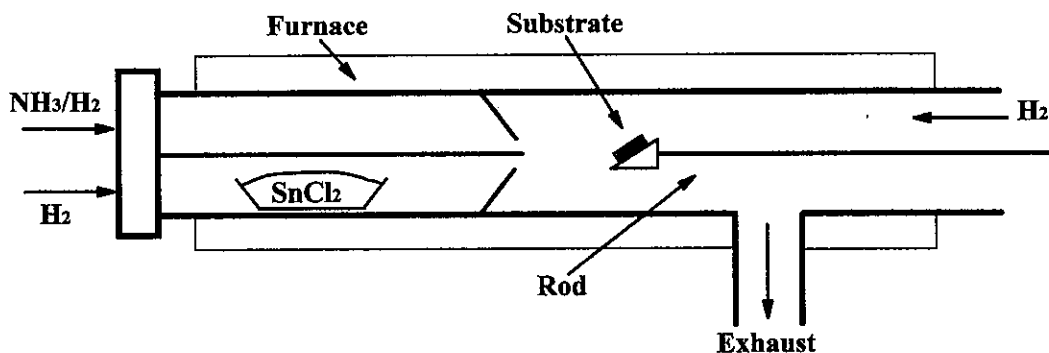


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus used in this work.

により表面観察を、EPMA により組成分析を行った。また、四端子法、サイクリックボルタメトリーにより物性評価を行った。

2. 2. 結果および考察

図 2 に作製した窒化ス薄膜の典型的な X 線回折パターンを示す。回折パターンより六方晶構造を有する SnN_x であることがわかる。回折ピークより格子定数を算出した結果、 $a=3.68\text{\AA}$ 、 $c=5.28\text{\AA}$ となった。この値は、これまで報告されている SnN_x のバルク値とほぼ同様な値であった。また、 $\beta\text{-Sn}$ 、 SnO は検出されなかった。SEM、AFM により作製した SnN_x 薄膜の表面形態を観察した結果、その平均二乗粗さは 0.4nm であり、非常に平坦であることが確認された。この結果より、我々が独自に開発し安価で簡単な AP-HCVD により薄膜の作製が可能であることがわかった。

図 3 に成長速度の温度依存性を示す。成長温度 550°C から 675°C において成長速度は、 $0.1\mu\text{m/h}$ から $2.5\mu\text{m/h}$ に増加した。この成長速度は、スパッタリング法により作製された SnN_x 薄膜の成長速度に比べて 50 倍近く速い値であった。これらの結果より、 $\text{SnCl}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2$ 系を用いる AP-HCVD は、速

Table 1. Typical growth conditions.

Substrate	quartz, ITO
SnCl_2 partial pressure	5.1×10^{-6} atm
NH_3 partial pressure	2.5×10^{-1} atm
SnCl_2 source temperature	250°C
Total flow rate	800 sccm
Growth temperature	$550\text{-}700^\circ\text{C}$
Duration of deposition	1 h

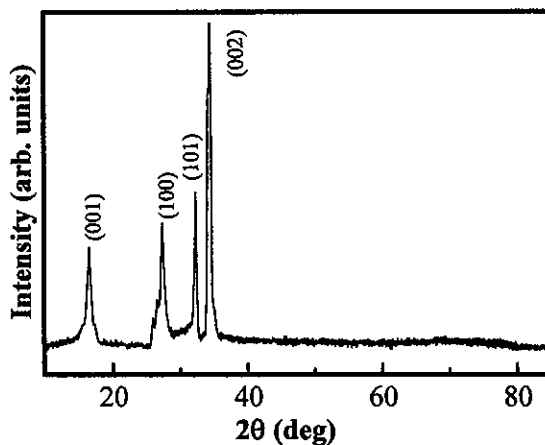


Fig. 2. XRD pattern of the thin nitride film deposited on quartz substrate.

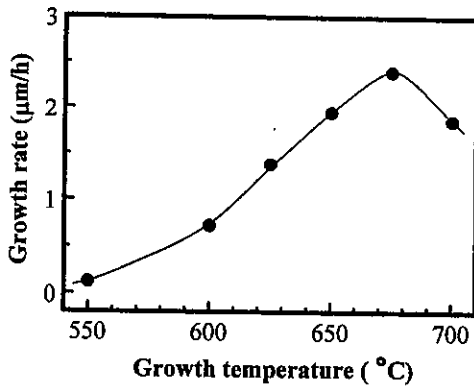


Fig. 3. Growth rate of SnN_x as-deposited films as a function of the growth temperature.

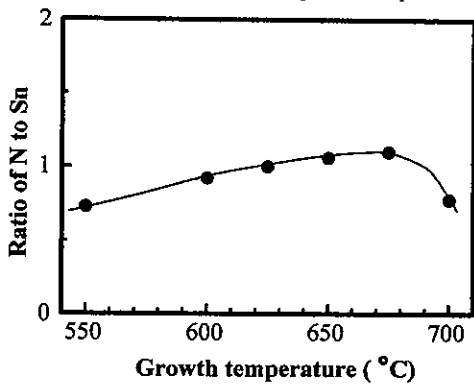


Fig. 5. Atomic ratio of N to Sn in the film as a function of the growth temperature.

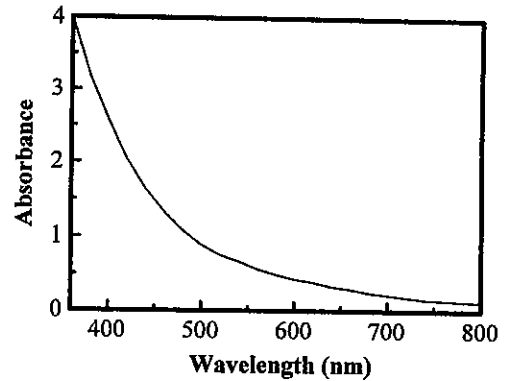


Fig. 4. Adsorption spectrum for the of SnN_x film deposited on quartz at 675°C .

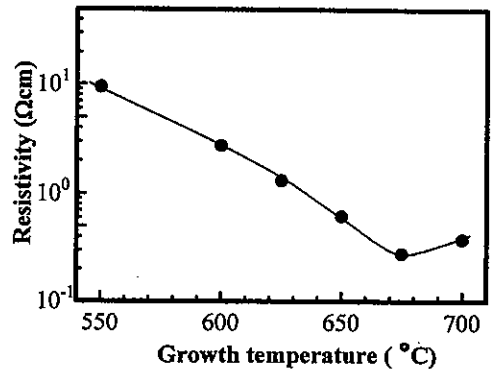


Fig. 6. Electric resistivity of the SnN_x film as a function of the growth temperature.

い成長を有する SnN_x 薄膜の作製に有効であるといえる。

図 4 に SnN_x 薄膜の吸収スペクトルを示す。400nm 以下において弱い吸収が観察された。吸収係数 α 、光子エネルギー $h\nu$ からバンドギャップを算出した結果、2.05eV の値が得られた。この結果より、本研究で作製した SnN_x 薄膜は半導体的機能を有していると考えられる。

図 5 に成長温度にともなう SnN_x 薄膜の組成変化を示す。成長温度 550°C から 675°C において N/Sn は 0.73-1.10 へ増加した。しかしながら、700°C においては 0.75 の値を

示した。この結果は、700°C 以上の高温において薄膜中の N が脱離したことを示している。

図 6 に成長温度にともなう SnN_x 薄膜の抵抗値の変化を示す。成長温度の増加にともない抵抗値は減少し、675°C において最小値 0.3 Ωcm を示した。この値は、これまで他の方法で作製された SnN_x 薄膜の抵抗値よりも低い値であった。この結果、本方法により低抵抗の SnN_x 薄膜が得られることが明らかとなった。

図 7 に 550°C で ITO 基板上に作製した SnN_x 薄膜のサイクリックボルタモグラムを

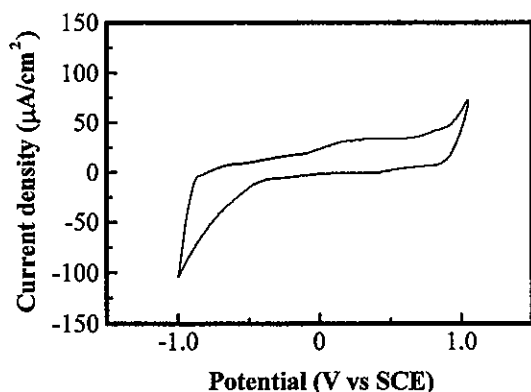


Fig. 7. Cyclic voltammogram of the SnN_x film deposited on ITO/quartz substrate at 550° C.

示す。薄膜は-0.6Vにおいて急激に還元され、また+0.7Vにおいて急激に酸化された。図8にカソード(-1.0V)とアノード(+1.0V)間におけるSnN_x薄膜の透過率変化を示す。透過率の変化は約520nm付近で最大値10%の変化を示した。この結果より、本研究において作製したSnN_x薄膜はエレクトロクロミック特性を有していることが明らかとなった。

3. 研究成果

安価で、簡単な独自の大気圧気相成長法(AP-HCVD)により、大気圧下での作製は困難とされるSnN_x薄膜の作製に成功した。また、作製したSnN_x薄膜は半導体的特性のみならず、エレクトロクロミック特性を有していることが明らかとなった。

4. 今後の課題と発展

本研究においてSnN_x薄膜の新しい作製法を確立し、そのエレクトロクロミック特性を明らかにしたものの、連続的に色彩が変化するエレクトロクロミック素子の開発

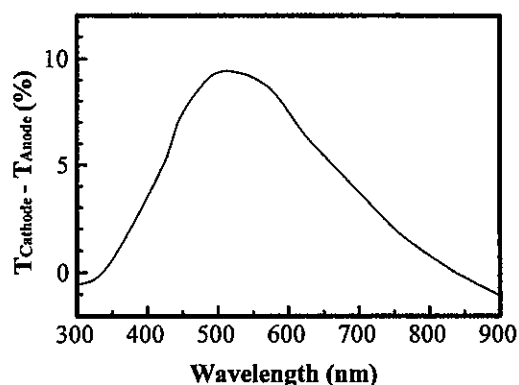


Fig. 8. Difference of transmittance of the SnN_x film under cathod (-1.0 V) and anode (+1.0 V) potentials.

までには至っていない。今後、InNおよびGaNとの混晶化によりバンドギャップを制御することで、連続的に色彩が変化するエレクトロクロミック素子を開発を試みる。更にディスプレイ、調光デバイスへの開発に寄与して行きたい。

5. 発表論文リスト

1. Growth of Tin Nitride Thin Films by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition Using Halide Source. N. Takahashi, K. Terada and T. Nakamura, *J. Mater. Sci. Lett.*, 2000, (in-press)
2. Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Tin Nitride Thin Film Using Halide Source. N. Takahashi, K. Terada and T. Nakamura, *J. Mater. Chem.*, (投稿中)
3. Characterization of Tin Nitride Thin Film Prepared by Atmospheric Pressure Halide Chemical Vapor Deposition. N. Takahashi, K. Terada and T. Nakamura, *3rd Materials Chemistry Discussion Inorganic Solids Properties and Possibilities.* (投稿準備中)