

エレクトロクロミック型調光ガラスの調査研究

高橋 幸嗣^{*1)}

Research on the Electrochromic Light Control Glass

TAKAHASHI Koji^{*1)}

アンバランスドマグネトロンスパッタリング成膜装置を用いてエレクトロクロミック調光ガラスを低温成膜にて製作し、電氣的及び光学的特性をはじめとする基礎的な物性について調査した。その結果、酸化タングステン膜の膜厚が約 400 nm の時に、紫外可視光線領域における波長約 500 nm 以上で最も高い光学密度変化を示す結果を得た。

1. 緒言

エレクトロクロミック調光ガラスとは、電圧を印加することにより酸化還元反応が発生するエレクトロクロミック現象を利用し、透過率を可逆的に変化させることが可能な機能性ガラスである。調光ガラスには、太陽光線等を遮熱し省エネに寄与する効果や自動車のサンルーフ等への技術転用が期待されている。

本研究では、図 1 に示す構造となる調光ガラスの製作を試みたが、今後ポリカーボネート等の樹脂基板材料にも対応出来るよう 100℃ 以下におけるアンバランスドマグネトロンスパッタリング法による低温成膜を実施した。また、透過率が変化する層は酸化還元発色層と呼ばれ、今回は透明状態から濃青色へと可逆的に変化し、着色効率が高く還元発色となる酸化タングステン膜に着目した。そして、各層を構成する透明導電膜および電解液の電氣的特性も調査したうえで、調光ガラスを製作した際における光学的特性を調査した。

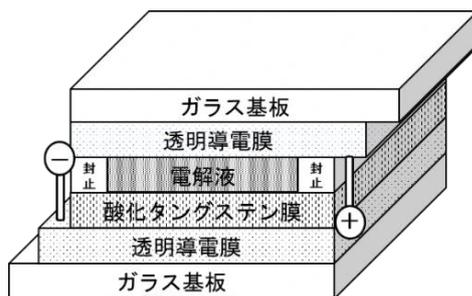


図 1 調光ガラスの構成図

2. 実験方法

2.1 透明導電膜の成膜条件および電氣的特性

透明導電膜の成膜には、酸化インジウムスズ (Indium Tin Oxide : 以下 ITO 膜) の酸化物合金ターゲット材料を用いて、(株)神戸製鋼所製アンバランスドマグネトロンスパッタ

リング成膜装置にて表 1 に示す成膜条件にて反応性スパッタリングにより成膜した。なお、基板温度は低温成膜を実施するため 100℃ 以下にて成膜し、基板にはアセトンで超音波洗浄した 76 mm×52 mm×1.3 mm のソーダ石灰ガラス板を用いた。

表 1 透明導電膜の成膜条件

成膜時間	30 min
スパッタ電力	0.1 kW
バイアス電圧	250 V
導入ガス	アルゴンおよび酸素
チャンバ内酸素導入量	0 % ~ 1.30 %
チャンバ内圧力	0.1 Pa ~ 2 Pa

また、(株)三菱化学アナリテック製低抵抗測定装置を用いて種々の条件で成膜した ITO 膜のシート抵抗値を測定した。

2.2 酸化タングステン膜の成膜条件

酸化タングステン膜の成膜には、タングステンのターゲット材料を用いて表 2 に示す成膜条件にて所定の膜厚になるまで反応性スパッタリングにより成膜した。なお、基板には 2.1 の成膜条件にて製作した ITO 膜付きガラス基板上へ 100℃ 以下にて積層した。

表 2 酸化タングステン膜の成膜条件

膜厚	約 200 nm・約 400 nm・約 600 nm
スパッタ電力	0.1 kW
バイアス電圧	0 V
導入ガス	アルゴンおよび酸素
チャンバ内酸素導入量	20 %
チャンバ内圧力	1.0 Pa

^{*1)}機械・計測・エネルギーグループ (現：情報システム課)

2.3 電解液の調製および電気的特性

電解液の調製には、表3に示す調製条件にて製作した。また、図2の治具を用いてシュルンベルジェ(糊製インピーダンスアナライザ)にて種々の条件で調製した電解液のリチウムイオンにおける電気伝導率を測定するうえ、式1を用いてモル導電率 Λ を算出した。

表3 電解液の調製条件

電解塩	過塩素酸リチウム (LiClO ₄)
モル濃度	1 M
溶媒	炭酸プロピレン (PC) および 1,2-ジメトキシエタン (DME)
PC 混合比	3.3%~100%

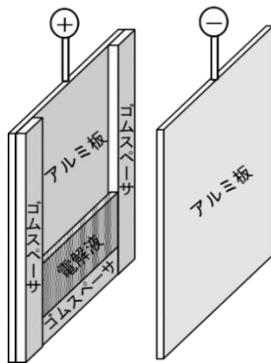


図2 インピーダンスアナライザ測定に用いた治具分解図

$$\Lambda = \rho / C \quad (1)$$

ただし、C：モル濃度(今回は1 M)

ρ ：電解液の導電率(mS/cm)

2.4 調光ガラスの製作および光学的特性

図1に示すように2.3にて調製した電解液を封止のうえ、表2で示した酸化タンゲステン膜の膜厚が異なる調光ガラスを製作し、印加電圧毎(0 V・2.5 V・3.0 V・3.5 V)における紫外可視光線領域の透過率を(株)日本分光製紫外可視分光光度計により測定した。また、測定した透過率を基に式2に示す光学密度変化 ΔOD を算出し比較検証した。

$$\Delta OD = \log_{10}(T_0 / T_1) \quad (2)$$

ただし、 T_0 ：0 V(消色時)の透過率(%)

T_1 ：3.5 V(着色時)の透過率(%)

3. 結果および考察

3.1 低温成膜による透明導電膜のシート抵抗測定結果

表1に示す条件で成膜した酸素導入量とシート抵抗値との関係を図3に示す。図3からわかるように、酸素導入量を増加させるにつれてシート抵抗値が高くなる結果となり、酸素導入量0%において最も低いシート抵抗値 $47 \Omega/\text{cm}^2$ を示した。この結果は、基板温度 350°C の高温成膜時におい

て、最適な酸素導入量を調整することにより、最も低いシート抵抗値を示した結果²⁾と異なる結果となった。この原因として、高温環境下においてはスパッタリングにおけるITO粒子が熱影響により酸素欠陥をもたらすものの、低温成膜では酸素が欠損しないため逆に酸素供給量が過多となりシート抵抗値の増加に繋がっている可能性がある。

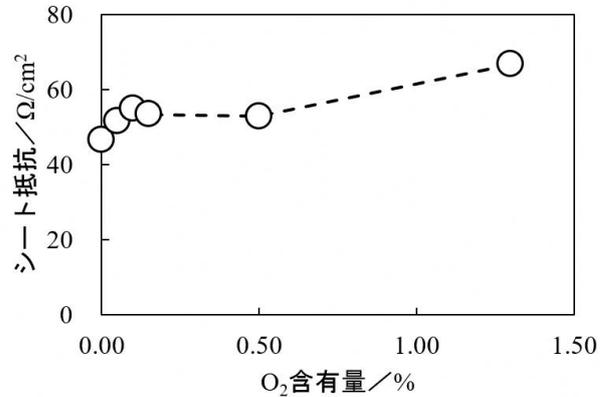


図3 酸素導入量を変化させた際のシート抵抗

次に、酸素導入量0%のアルゴンガスのみで成膜した際におけるシート抵抗値の圧力依存性を図4に示す。図4からわかるように、 $1.5 \text{ Pa} \sim 2.0 \text{ Pa}$ のシート抵抗値と 1 Pa 以下のシート抵抗値を比較すると、約 $9 \Omega/\text{cm}^2$ 低減する結果となった。また、 1 Pa 以下ではシート抵抗値はほぼ横ばいとなったため、今回は酸素導入量0%かつ 1 Pa の条件にて成膜したITO膜付きガラスを調光ガラスにて用いることとした。なお、低温成膜時のさらなるシート抵抗値の低減を実現するには、単にITO膜のみを用いるのではなく、基板とITO膜の中間層にAg膜³⁾といった透過率を維持しつつ導電性向上に寄与する別の金属材料を積層することも検討が必要である。

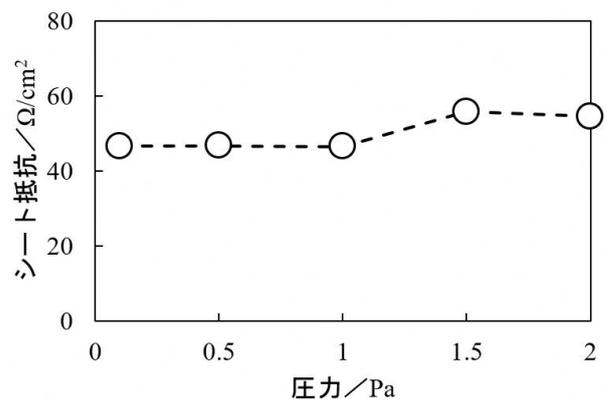


図4 チャンバ内圧力を変化させた際のシート抵抗

3.2 電解液のモル導電率測定結果

表3に示す条件で調製した電解液の炭酸プロピレン混合量とモル導電率との関係を図5に示す。図5からわかるように、炭酸プロピレン含有量が50%の時に最も高いモル導電率 10.4 mS/cm M を示した。この理由として、炭酸プロピ

レンの含有量を増加させるほど誘電率が増加し分極特性により導電率が向上する一方で、炭酸プロピレンの含有量が50%を超えてくると電解液の粘度が増加し、リチウムイオンの移動に対する粘性抵抗が増加するため、結果として導電率が低下してくると推察される。したがって、誘電率の向上に寄与する炭酸プロピレンと粘性抵抗の低減に寄与する1,2-ジメトキシエタンが等体積混合されている際に、モル導電率がピーク値を示す結果に繋がったと考えられる⁴⁾。

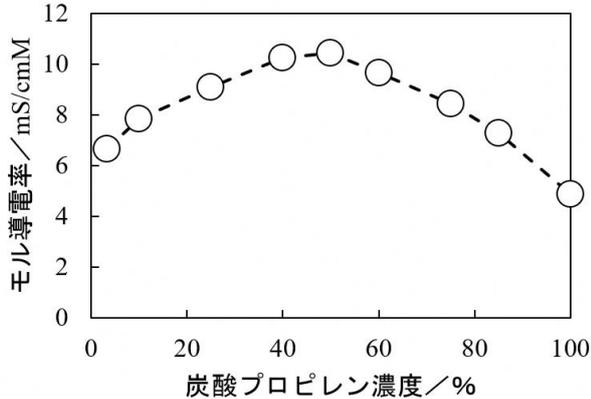


図5 炭酸プロピレン含有量を変化させた際のモル導電率

今後においては、液漏れ防止といった安全性を考慮し高い誘電率を示す五酸化タンタル薄膜⁵⁾や高分子電解質を中心とした固体電解質の検討も進めていく必要がある。

3.3 調光ガラスの電クロミック特性の測定結果

低温成膜時で最も低いシート抵抗 $43 \Omega/\text{cm}^2$ を示したITO膜付きガラス基板上に表2に示す条件で酸化タングステン膜を約 $10 \text{ nm}/\text{min}$ の速度で成膜し、印加電圧 $0\sim 3.5 \text{ V}$ 毎の透過率の変化を図6～図8に示す。酸化タングステン膜のいずれの膜厚においても、印加電圧を増加させるほど透過率の低下に繋がり透明状態から濃青色へと変化した。今回はITO膜のシート抵抗値が高いため印加電圧 2.5 V 以上で透過率が変化する結果となり、逆に 4.0 V 以上の電圧を印加すると消色時に電解液と接しているITO膜の変色が発生し濃青色から透明状態への可逆的な変化にはならない結果となった。この理由として、一定以上の電圧を印加するとITO膜の酸化が進み変色している可能性が考えられる。

また、印加電圧 2.5 V 以上の透過率の場合、波長が $420 \text{ nm} \sim 430 \text{ nm}$ を極大値として低下しており、可視光領域において青色と認識出来る波長領域と概ね一致しているため着色時に濃青色が見えていると考えられる。

なお、印加電圧 0 V の消色時において、酸化タングステン膜の膜厚を増加させるほど透過率曲線の周期が短くなっており、これは酸化タングステン膜とITO膜およびガラス基板との間で干渉が発生し、膜厚がより厚くなるほど位相差が増加しているためと推測される。

次に、図6～図8の結果を基に、最も透過率の低下を示した印加電圧 3.5 V における酸化タングステン膜の各膜厚の光学密度変化 ΔOD を図9に示す。図9の結果からわか

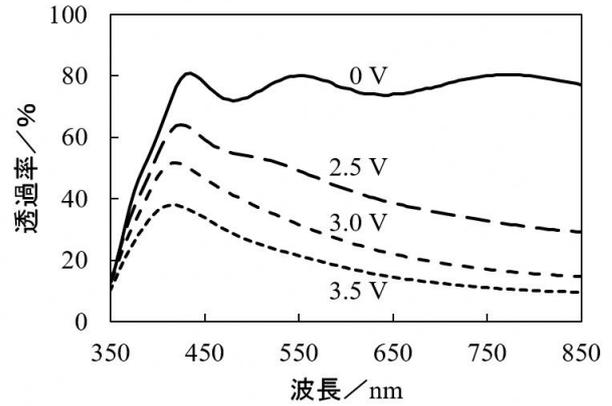


図6 印加電圧を変化させた際の透過率 (酸化タングステン膜：約 200 nm)

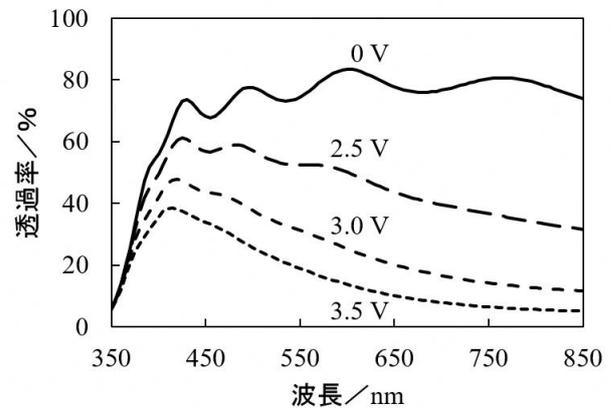


図7 印加電圧を変化させた際の透過率 (酸化タングステン膜：約 400 nm)

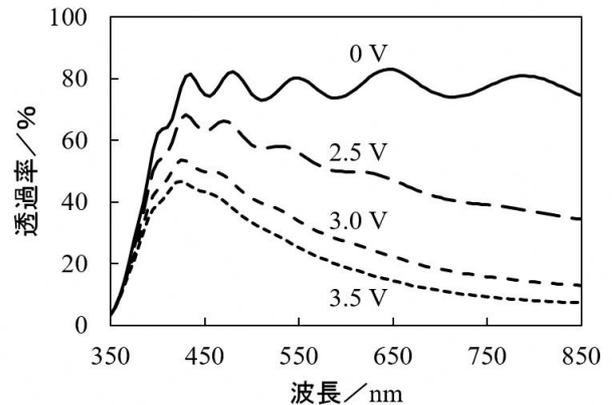


図8 印加電圧を変化させた際の透過率 (酸化タングステン膜：約 600 nm)

るように、約 500 nm 以上の波長領域において膜厚約 400 nm の条件が最も高い ΔOD を示した。これは膜厚が薄すぎず厚すぎない最適な膜厚を選択する必要があることが示唆された。なお、実用上においては、 ΔOD が 0.5 以上必要とされており、今後は対向電極側に酸化ニッケル膜等の酸化発色層を追加し、酸化タングステン膜の還元発色層を補う形となる相補型電クロミック調光ガラスを製作し、さらなる ΔOD の向上を検討する必要がある。

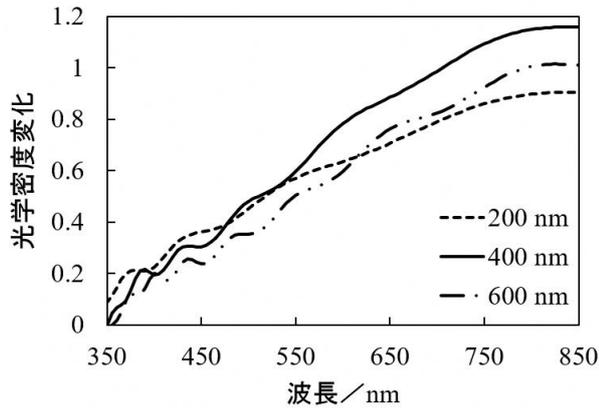


図 9 光学密度変化と波長の関係

4. 結言

アンバランスドマグネトロンスパッタ法を用いてガラス基板上に種々の条件で低温成膜したエレクトロクロミック調光ガラスの電氣的及び光学的特性に関する調査研究を実施した。その主な結果は、次のとおりである。

- (1) 100 °C 以下の低温成膜にて製作した ITO 膜について、酸素導入量 0%かつチャンバ内圧力が 1 Pa 以下において最も低いシート抵抗値 $47 \Omega/\text{cm}^2$ を示した。
- (2) 炭酸プロピレンと 1,2-ジメトキシエタンを混合させた溶媒に過塩素酸リチウムを溶解させた電解液について、炭酸プロピレンの含有量が 50% の時に最も高いモル導電率 10.4 mS/cm M を示した。今後は五酸化タンタル薄膜等を用いた固体電解質の検討も必要である。

- (3) 調光ガラスの光学的特性について、紫外可視光線領域における約 500 nm 以上の波長領域において、酸化タングステン膜の膜厚約 400 nm の条件が最も高い ΔOD を示した。今後は対向電極側に酸化ニッケル膜等の酸化発色層を追加し、酸化タングステン膜の還元発色層を補う形となる相補型エレクトロクロミック調光ガラスを製作する予定である。

本研究で使用した低抵抗測定装置、紫外可視分光光度計は、公益財団法人 JKA の「機械工業振興補助事業」により導入、設置した。また、アンバランスドマグネトロンスパッタリング成膜装置は、独立行政法人科学技術振興機構の「地域産学官 共同研究拠点整備事業」により導入、設置した。



参考文献

- 1) 永井順一，“エレクトロクロミック表示素子”，日本写真学会誌，53 巻，5 号，p.421-424，1990
- 2) 高橋幸嗣，“透明導電膜に関する調査研究”，奈良県産業振興総合センター研究報告，No44，p.21-23，2018
- 3) 石井浩貴，“酸化インジウムスズと銀の積層構造による低抵抗透明配線”，高知工科大学学士論文
- 4) 松田好晴，“有機電解液のリチウム電池への応用”，日本化学会誌（化学と工業化学），1989 巻，1 号，p.1-14，1989
- 5) 丹羽達雄，“全固体型エレクトロクロミック素子に関する研究”，名古屋大学博士論文，p.21