# 斜入射スパッタリング法により作製した $WO_3$ 薄膜の EC 特性

# EC Properties of $WO_3$ Films Fabricated by Glancing-angle Sputtering

(B) 堀越悠爾 [1], (M2) 中山佳之 [1], ○井上泰志 [1], 高井治 [2]

Chiba Inst. Technol. [1], Kanto-gakuin Univ. [2],

Yuji Horikoshi[1], Yoshiyuki Nakayama[1], ◦Yasushi Inoue[1], Osamu Takai[2]

E-mail: inoue.yasushi@it-chiba.ac.jp

## 1. はじめに

エレクトロクロミック現象(EC)とは，電荷を注入することにより，可逆的に材料の色が変化する現象である．代表的な EC 材料として，外部からのカチオンの出入りに伴う原子価間電荷移動に基づいて色変化を起こす，酸化タングステン($WO_3$)が挙げられる．現状ではイオンの移動速度が低いため，色変化応答速度が遅いことが実用上の課題となっている．本研究では，斜入射堆積(Glancing angle deposition : GLAD)を適用したスパッタリング法を用いて微細な空隙を有する $WO_3$ 膜を作製し，空隙導入が EC 特性に及ぼす影響を調査することを目的とする．

## 2. 方法

$WO_3$ 薄膜試料は，高周波マグネトロンスパッタリング装置用いて，ITO コートガラス基板上に成膜した．斜入射堆積を行う際は，基板面をターゲット法線に対して 85 度傾けて設置して成膜し(GLAD 膜)，比較のため，一般的な成膜法（基板面をターゲット法線に対して垂直に設置）により堆積した試料（Normal 膜）も作製した．XRD により結晶性を評価し，SEM を用いてこれらの膜の微細構造観察を行った．EC 特性は，飽和 $LiClO_4$-アセトニトリル溶液中で，ポテンショスタットを用いて試料の分極を行い，分光光度計を用いて透過率を測定することにより評価した．

## 3. 結果および考察

XRD 測定の結果，いずれの試料においても，基板の ITO に由来するピーク以外に回折線が検出されなかったことから，作製膜はすべてアモルファスであることがわかった．Fig. 1 に示すように，GLAD 膜には地割れ構造が確認された．一方，Normal 膜ではこの構造が見られなかった．斜入射堆積時は運動エネルギーの高い反跳粒子の入射が減少し，圧縮応力が低下するため，膜固有の引張応力が強く働いた結果，膜が収縮して自己組織的に地割れ構造が生じたと考えられる．Fig. 2 に，GLAD 膜におけるカソード分極時（着色），アノード分極時（脱色）の透過率スペクトルを示す．このスペクトル変化に要する応答時間は，GLAD 膜は Normal 膜と比べて大幅に短縮されることがわかった．これは，地割れ構造によって膜深部へのアクセス可能なイオンチャネルが多数形成されたため，膜内部から外部へのカチオン排出が容易になったことに由来すると考えられる．

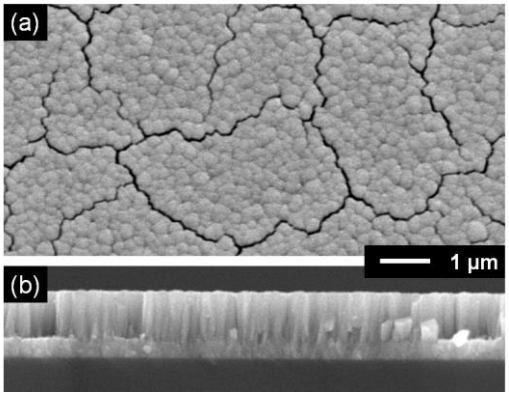


Fig. 1 (a) Surface and (b) cross-sectional SEM images of the GLAD film.

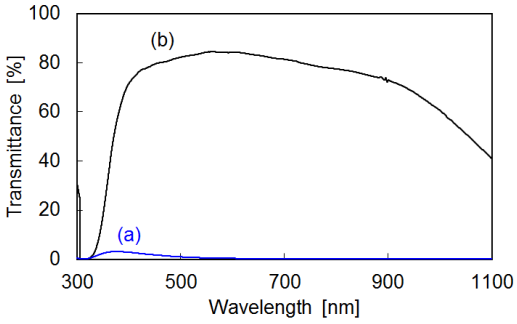


Fig. 2 Optical transmittance spectra of the GLAD film at (a) cathodic (colored) and (b) anodic (bleached) polarizations.