

WO₃ 蒸着膜のエレクトロクロミズム (IV)

兼子宏子*・宮田直之**・三宅清司**・末富信行***

Electrochromism in WO₃ Evaporated Films

Hiroko KANEKO, Naoyuki MIYATA, Kiyoshi MIYAKE
and Nobuyuki SUEDOMI

Abstract

The characteristics of WO₃-ECC display devices consisting of a SnO₂:Sb-WO₃-liquid electrolyte-SnO₂:Sb structure were investigated.

The SnO₂:Sb films (sheet resistance of 6-35 Ω/□) were prepared by chemical spray deposition method at a substrate temperature of 600°C, and the WO₃ films were prepared by thermal evaporation at a pressure below 3 × 10⁻⁵ Torr. The liquid electrolytes (containing 10 vol. % glycerol) used were 1N H₂SO₄, 1N MgCl₂, 1N CdCl₂, 1N SnCl₄ and saturated InCl₃ aqueous solution.

For any liquid electrolyte, a blue color appears in the area of WO₃ film with the counter electrode positively biased. The optical transmission spectrum of colored WO₃ films shows a broad bottom around 9500 Å. The injected charge per unit volume in films has a constant value for the ECC cells with saturated coloration under an applied voltage of 2.5 V. For the electrolyte of 1N H₂SO₄, 1N MgCl₂, 1N CdCl₂, 1N SnCl₄ and sat. InCl₃, the constant value were 1.12 × 10³ C/cm³, 1.26 × 10³ C/cm³, 0.79 × 10³ C/cm³, 1.08 × 10³ C/cm³ and 0.8 × 10³ C/cm³, respectively. From the assumption of double injection of cations and electrons, tungsten bronze M_xWO₃ were found to be H_{0.88}WO₃, Mg_{0.21}WO₃, Cd_{0.14}WO₃, Sn_{0.09}WO₃ and In_{0.09}WO₃, respectively.

Bleaching of the ECC cells was also described.

1. 緒 言

近年、エレクトロニクスの発展に伴い、表示素子が重要な役割りを果たすようになってきた。その用途は、時計、電卓、家電、端末表示など、多岐に渡っている。現在、発光ダイオード(LED)や液晶ディスプレイ(LCD)などが既に実用化されているが、これらの表示素子は、消費電力が大きいことや表示鮮明度が不足であることなど種々の問題点を有している。

これらに変わる表示素子として最近注目されてきたのが、エレクトロクロミック表示素子(ECD)¹⁾である。ECDは、エレクトロクロミズム(EC)を利用し、表示素子に応用しようとするものであり、ECとは、電気的作用による物質の可逆的な着色現象を一般に示す。ECDは、太陽光の下でも十分鮮明な色彩表示が

でき、視角依存性が少ない。動作は簡単で、消費電力も比較的少なく、不揮発性のメモリ機能を有しており、動作温度範囲も広いなど多くの利点を有している。しかしその動作が、電気化学反応に基づくために、応答速度、信頼性、寿命などの点で実用化には幾つかの問題点を残している。

ECを示す物質としては、無機化合物(例えばWO₃)、有機化合物(例えばピオロゲン化合物)、錯化合物(例えば稀金属フタロシアニン)²⁾など数多く知られているが、本研究は、無機化合物EC材料としてWO₃を用いたものである。WO₃は、蒸着法やスパッタ法により比較的容易に薄膜化しうるので大面積の表示も可能である。

WO₃薄膜を用いたECDは、はじめ、Ded³⁾やFaughnan⁴⁾等により、報告がなされ、その動作機構に関して種々の考察がなされてきた。⁵⁾⁻¹⁰⁾しかしその着色及び消色機構は、いまだ十分に解明されていない。本研究は、真空蒸着法により製作したWO₃薄膜を用

* 大学院電子工学専攻

** 電子工学科

*** 電子工学科研究生

いた EC セルに種々の電解液を用いた時の着色機構を明らかにすると共に、ECD の実用化に必要な基礎知識を得ることを目的とした。

2. 実験条件

2.1 WO₃ 蒸着膜の製作

本研究で使用した WO₃ 薄膜は、 3×10^{-5} Torr 以下の真空中で WO₃ 粉末を 1400~1500°C に加熱し昇華させ、透明導電膜をコートしたガラス基板上に推積させて製作したものである。透明導電膜は、主として、化学スプレー法により製作したネサ膜を用いた。基板には、スライドガラス又はパイレックスガラス (12×26×1 mm) を用いた。WO₃ 蒸着膜の面積は、10×20 mm である。

使用した蒸着装置の真空室内部の構造を Fig. 1 に示す。WO₃ 粉末の加熱用ヒータとして Mo プレート (15×90×0.05 mm) を用い、低電圧で高温に加熱できるように中央部 (長さ 30 mm) を幅 7 mm を残し切りとり、さらに WO₃ 粉末をのせるためにボート状に加工した。1回の蒸着に用いる WO₃ の量は、100 mg とし、加工したヒータ上に均一に広げてのせた。ヒータと基板の距離は、10 cm とし、一度に4枚の基板をセットした。蒸着中ヒータからの輻射熱のため基板は、最高 50°C 程度まで温度が上昇する。

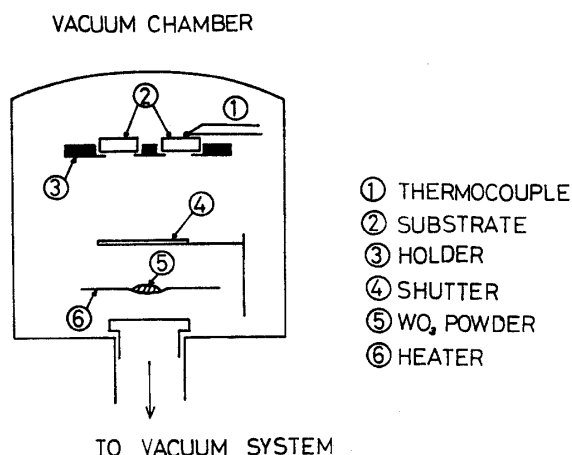


Fig. 1 Schematic diagram of vacuum chamber.

真空室内を 5×10^{-6} Torr まで排気した後、ヒータを 1100°C に加熱し、WO₃ 粉末のガス出しを真空度が再び 5×10^{-6} Torr になるまで行なった。ガス出し終了後ヒータ温度を除々に上昇させ 1400°C でシャッターを開け、さらに温度を 1500°C まで上げて基板上に WO₃ を推積させる。本研究において推積速度は、100~

500 Å/min であった。WO₃ 膜の膜厚測定は、多重干渉膜厚計 (SLOAN 社, ANGSTROMETER M-100) を用いて行なった。

2.2 EC セルの製作

本研究で使用した液体電解質透過型 EC セルの構造を Fig. 2 に示す。これは、スペーサにビニール (厚さ 0.2 mm) を用い、2枚の基板で電解液をはさみ込んだ構造であり、セルの大きさは、12×26×2.1 mm である。スペーサは、ポリレタン樹脂ワニスを用いて接着し、約 50°C に加熱し乾燥させた。電解液には、グ

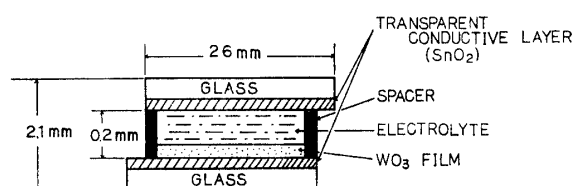


Fig. 2 Schematic diagram of an electrochromic cell.

リセリン (和光純薬工業製, 純度95%) 10 Vol. % を添加した 1 規定 H₂SO₄, MgCl₂, CdCl₂, SuCl₄ 及び InCl₃ 飽和水溶液を用いた。

2.3 EC セル特性の測定

EC セル特性の測定回路概略図を Fig. 3 に示す。EC セルの駆動は、定電圧電源 (高砂製作所製 GP-050-2) を用いて行なった。EC セルに流れる電流は、セルと

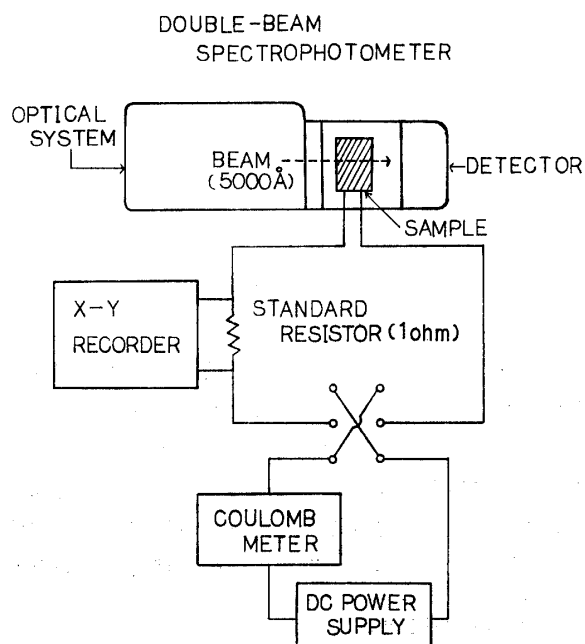


Fig. 3 Schematic diagram of drive circuit.

直列に接続した 1Ω の標準抵抗の両端の電圧をペンレコーダ (理化電機製 B-64-24 又は横河電機製 TYPE 3036) で測定し, 回路に流れた電荷量は, クーロンメータ (北斗電工 HF-201) で測定した. 又, 透過率の測定は, 2ビーム自記分光光度計 (日立323型) を使用した.

3. 実験結果

3.1 WO₃ 膜の着色前後の分光透過率

電解液に 1 規定 H₂SO₄, MgCl₂, CdCl₂, SnCl₄ 及び InCl₃ 飽和水溶液を用いた時の WO₃ 膜の着色前後の分光透過率を Fig. 4 に示す. WO₃ 膜厚 3600 Å, 印加電圧 2.5 V, 着色電荷量は 30 mc である. EC セルから着色した WO₃ 基板だけを取りはずし, リファンレンスにスライドガラスを用いて測定した. WO₃ 側電極には, シート抵抗 240 Ω/□ の ITO 膜を用いた. いずれの電解液を用いた場合も着色後の分光透過率にあまり違いはみられず, 青色に着色し, 吸収を示すボトムの位置は, 波長約 9500 Å (1.31 eV) 付近である. また 30 mc を与えるのに要した時間は, H₂SO₄ の場合 39 秒, MgCl₂ の場合 89 秒, CdCl₂ の場合 93 秒, InCl₃ の場合 75 秒, SnCl₄ の場合 57 秒である.

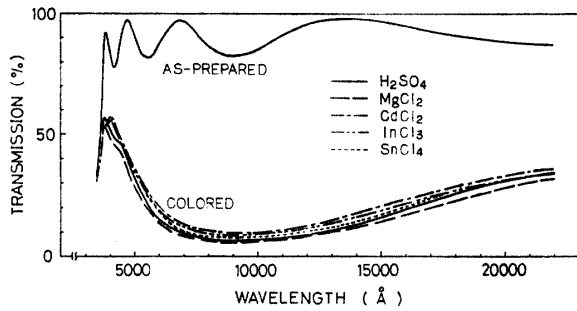


Fig. 4 Spectral transmission of as-prepared films and electrochromic-colored films.

Fig. 5 に WO₃ 膜の着色過程における分光透過率の変化を示す. WO₃ 膜厚 12000 Å, 電解液 1 規定 H₂SO₄, WO₃ 側電極シート抵抗 2300 Ω/□ である. 対向電極に STEEL を用い, 印加電圧 2.5 V で着色させ, WO₃ 基板の分光透過率を測定した. 測定後さらに着色させ再び測定を行なった. この操作を繰り返し, 同一試料で測定した. 着色電荷量が少ない時は, 着色前の膜の干渉ピークがあらわれているが, 着色が濃くなるに従って次第に干渉ピークは消えてくる. また分光透過率で吸収を示すボトムの位置は, 波長約 9500 Å (1.31 eV) 付近にあり, 着色の度合により, その位置の変化は認

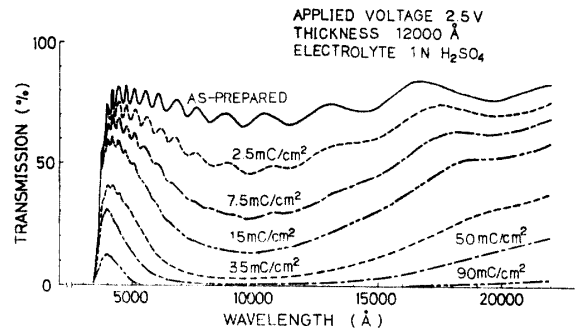


Fig. 5 Transmission spectra of a WO₃ electrochromic cell.

められない.

3.2 飽和着色特性

WO₃ 膜の着色の度合がすすむにつれて透過率は低下し, 電流値も減少する. しかしある時点まで着色がすすむと飽和し, 透過率の低下は認められず, 電流値も一定となる. この時点をもって着色が完了したとし, 飽和着色という.

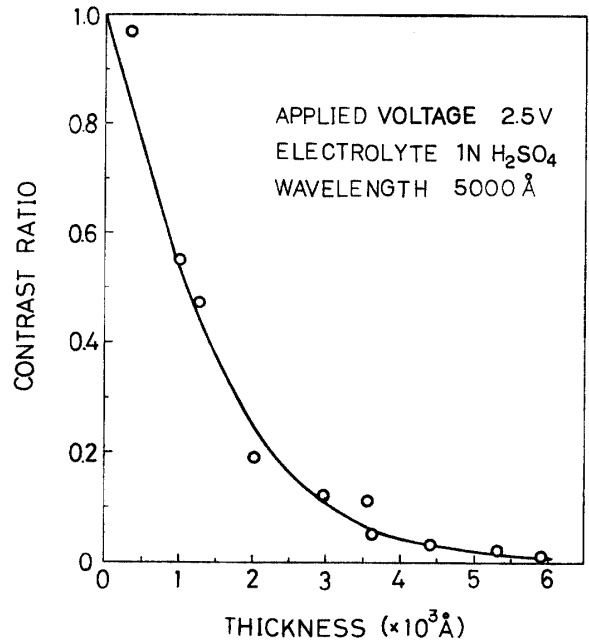


Fig. 6 Contrast ratio vs. thickness of WO₃ films.

Fig. 6 に異なる膜厚のセルにおける飽和着色時の着色度 (Contrast Ratio) と WO₃ 膜厚との関係を示す. 電解液は 1 規定 H₂SO₄, 印加電 2.5 V, 測定波長 5000 Å である. 着色度は, 着色後の透過率を着色前の透過率で割ったものである. これより WO₃ 膜が厚いほど濃く着色することがわかる. また本研究に使用したすべての電解液についても同じ傾向が認められた. さらに光学密度で表わすと膜厚に比例することが見出された.

飽和着色に要した電荷量を求め、 WO_3 膜厚との関係を示したものが Fig. 7 である。図に示すように、電荷量と膜厚は、比例関係にあるが、電解液によりその傾きは異なっている、 WO_3 の着色は、膜内に均一であると考え、 WO_3 膜単位体積当り飽和着色に要する電荷量と膜厚の関係で示したのが Fig. 8 である。これより WO_3 膜単位体積当り飽和着色に要する電荷

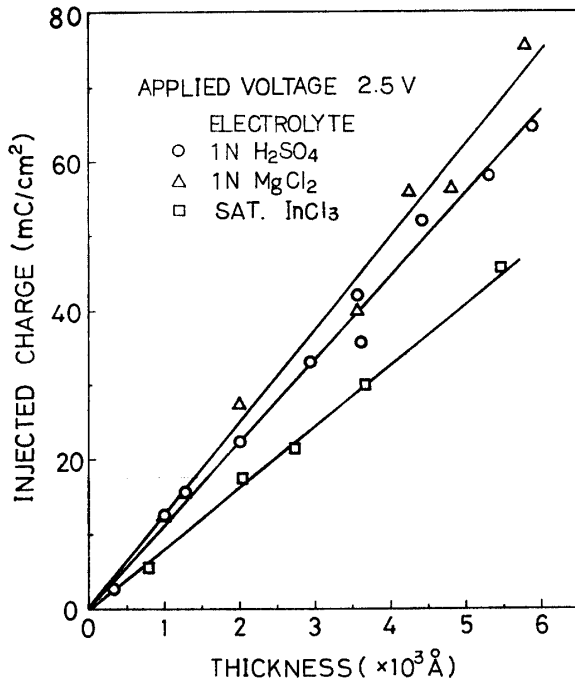


Fig. 7 Injected charge per unit surface area vs. thickness of WO_3 films.

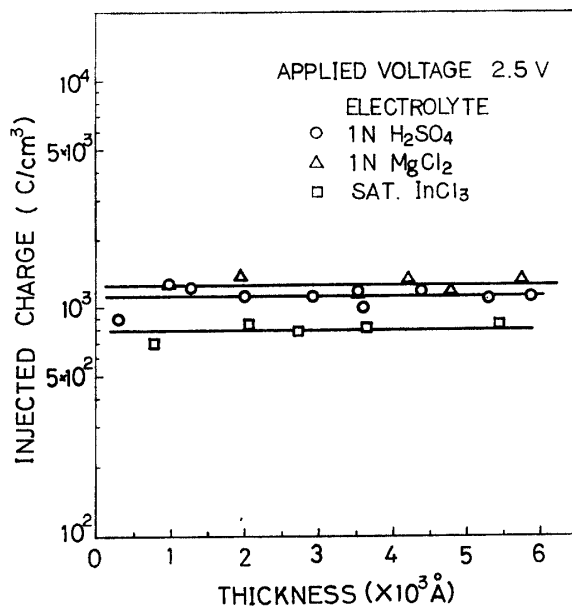


Fig. 8 Injected charge per unit volume vs. thickness of WO_3 films.

量は、 WO_3 膜厚には依存せず、ほぼ一定となりその値は、1 規定 H_2SO_4 の場合 $1.12 \times 10^3 \text{ c/cm}^3$, $MgCl_2$ の場合 $1.26 \times 10^3 \text{ c/cm}^3$, 飽和 $InCl_3$ の場合 $0.8 \times 10^3 \text{ c/cm}^3$ となる。また $CdCl_2$, $SnCl_4$ についても同様の実験を行なうと、 $CdCl_2$ の場合 $0.79 \times 10^3 \text{ c/cm}^3$, $SnCl_4$ の場合 $1.08 \times 10^3 \text{ c/cm}^3$ となる。

3.3 消色特性

Fig. 9 に着色時の電荷量を 10 mc, 30 mc, 50 mc とし、異なる着色度のセルを消色した時の透過率変化と

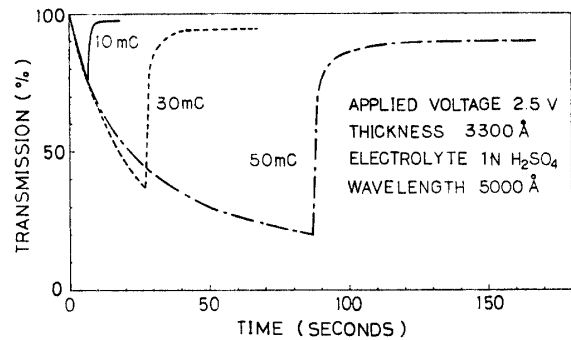


Fig. 9 Transmission characteristics of a WO_3 EC cell.

時間との関係を示す。 WO_3 膜の膜厚 3300 Å, 電解液は、1 規定 H_2SO_4 , 着色時、消色時とも印加電圧は、2.5V である。電極シート抵抗 (ネサ膜) は、 $39 \Omega/\square$ で、波長 5000 Å 一定で測定した。透過率は、着色前を100%に換算して示している。着色時の透過率は、10 mc, 30 mc, 50 mc, の場合それぞれ75.3%, 36.6%, 20.0%であり、消色完了後の透過率は、97.6%, 94.4%, 90%である。消色を行なっても、透過率は、着色前までには回復しない。また着色電荷量が少ないほど消色後の透過率が高い。消色が完了するのに要する時間は、着色電荷量が少ないほど短いが、透過率の著しい回復は、消色開始後5~10秒の間に起こり、その時の消色の速度には差が認められない。消色時の

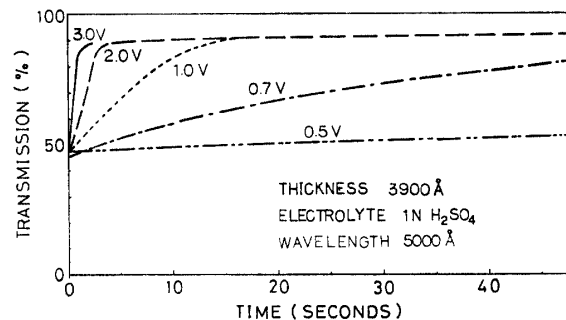


Fig. 10 Transmission vs. bleaching time.

電荷量は、着色電荷量よりも少なく、10 mc の時 9 mc、30 mc の時 27 mc、50 mc の時 43 mc である。次に異なる印加電圧で消色を行なった時の透過率変化と時間との関係を Fig. 10 に示す。電解液は、1 規定 H₂SO₄、電極-ト抵抗 30 Ω/□、測定波長 5000 Å 一定である。着色前の透過率を100%とし、印加電圧 2.5 V で透過率が45~50%になるまで着色し、異なる電圧で消色を行なった。消色の速さは、印加電圧が高いほど速く、0.5 V、0.7 V では、180秒経過した後も消色は完了しなかった。消色電圧 1.0 V の場合約15秒、2.0 V の場合約5秒まで透過率の著しい回復がみられ、その後もわずかに透過率は回復するがほぼ一定となる。消色電圧 3.0 V ではさらに速くなるが、気泡の発生が認められた。また消色完了後の透過率は、印加電圧の違いによらず約90%と同じである。

異なる電解液を用いた時の着色及び消色時の透過率の変化を Fig. 11 に示す。WO₃ の膜厚 4000 Å、着色電荷量 30 mc、着色及び消色時の印加電圧は、2.5 V である。電極のシート抵抗は、30 Ω/□で、測定波長 5000 Å 一定で行なった。透過率は、着色前を100%に換算し

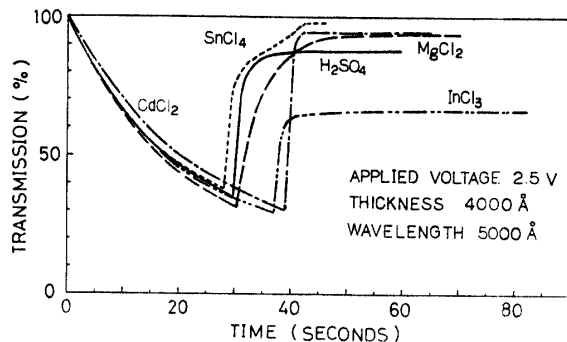


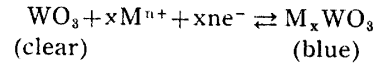
Fig. 11 Device characteristics of a WO₃ EC cell.

て示している。着色に要した時間は、SnCl₄ が最も短かく約28秒、次いで、H₂SO₄ が29.5秒、MgCl₂ が30.5秒、InCl₃ が37秒、CdCl₂ が39秒で、その時の透過率はそれぞれ38%、35%、31%、29%、30%である。また消色時の応答は、CdCl₂ が最も速く、次いで、H₂SO₄、SnCl₄、InCl₃、MgCl₂ の順となる。消色完了時の透過率は、SnCl₄ が最も高く98%であり、次に CdCl₂ の95%、MgCl₂ の94%、H₂SO₄ の94%で大きな差はないが、InCl₃ の場合のみ透過率は極端に低く66%である。

4. 考 察

Faughnan 等によれば、WO₃ 膜内での着色は、電子

と正イオンとの WO₃ 膜へのダブルインジェクションにより着色中心のタングステンブロンズ (M_xWO₃) が形成されることにより起こると説明されている。これは、電気化学反応であり、反応式で表わすと

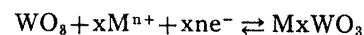


で示される。本研究において電子は電極から、正イオンは電解液から注入されると考えられる。WO₃ 蒸着膜は、アモルファスであるが、形成されたと考えられる着色中心のタングステンブロンズは、WO₃ の単位格子が ReO₃ 型の結晶構造に類似する立方晶系と仮定し、格子定数 a₀=3.781 Å とする。また WO₃ 薄膜において単位体積当たり飽和着色に要する電荷量は、WO₃ 膜厚に依存せず一定であるから、タングステンブロンズが、WO₃ 膜内に均一に分布していると仮定すると、本研究において印加電圧 2.5 V で形成されたと考えられる着色中心のタングステンブロンズは、H_{0.38}WO₃、Mg_{0.21}WO₃、Cd_{0.14}WO₃、In_{0.09}WO₃、Sn_{0.09}WO₃ であることがわかった。各電解液における正イオンのイオン半径の大きさと、形成されるタングステンブロンズとの間には、関連性は認められない。印加電圧 3.0 V の場合は、H_{0.41}WO₃ であることが報告されており、本研究による結果と異なっている。X の値は、印加電圧に依存するものと考えられる。

5. 結 論

本研究により次のような結論が得られた。

- (1) 電解液に1規定 H₂SO₄、MgCl₂、CdCl₂、SnCl₄ 及び InCl₃ 飽和水溶液を用いた時、WO₃ 側を負極とし、電圧を印加すると、WO₃ 膜は青色に着色し、逆方向の電圧を印加すると消色する。また着色した膜の吸収を示すボトム的位置は、波長 9500 Å (1.31 eV) 付近にあり、電解液による違いは認められなかった。さらに着色度の違いによる、吸収を示すボトムの波長の差は見い出せなかった。
- (2) WO₃ 膜の単位体積当たりの飽和着色に要する電荷量は、いずれの電解液においても膜厚には依存せず一定であり、印加電圧 2.5 V において、その値は、H₂SO₄ の場合 1.12×10³ c/cm³、MgCl₂ の場合 1.26×10³ c/cm³、CdCl₂ の場合 0.79×10³ c/cm³、InCl₃ の場合 0.8×10³ c/cm³、SnCl₄ の場合 1.08×10³ c/cm³ となる。また WO₃ の着色を



で表わされると仮定し着色中心を求めると、

$H_{0.88}WO_3$, $Mg_{0.21}WO_3$, $Cd_{0.14}WO_3$, $In_{0.09}WO_3$, $Sn_{0.09}WO_3$ である。

- (3) 消色時の速度は、着色度には依存せず、消色時の印加電圧により決まり、印加電圧が高くなるほど速くなる。また、透過率は、着色前の値までは回復せず、消色時の電荷量は、着色時の電荷量より少ない。消色後の透過率は、着色度に依存し、濃く着色するほど、透過率の回復度は悪くなる。

終りに、本研究を行なうにあたり、協力、または、援助を載いた関係各位に深甚の感識の意を表したい。

参 考 文 献

- 1) 清水 勇, 井上英一: 応用物理学会誌, **47**, 972 (1978)
- 2) 矢口正親: 電子通信学会誌, **62**, 807 (1979)
- 3) S.K. Deb: *Phil. Mag.*, **27**, 801 (1973)
- 4) B.W. Faughnan, et al.: *RCA Review*, **36**, 177 (1975)
- 5) S.K. Mohapatra: *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 284 (1975)
- 6) B.W. Faughnan, et al.: *Appl. Phys. Lett.*, **27**, 275 (1975)
- 7) P.J. Wiseman, P.G. Dickens: *J. Solid State Chemistry*, **6**, 374 (1973)
- 8) R.S. Crandall, B.W. Faughnan: *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 95 (1976)
- 9) S.K. Deb, J.A. Chopoorian: *J. Appl. Phys.*, **37**, 4818 (1966)
- 10) A. Di. Paola, et al.: *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1344 (1978)

(昭和56年4月15日 受理)