

WO₃蒸着膜のエレクトロクロミズム (I)

岡村 和男*・尾崎 悟**・兼子 宏子**・宮田 直之***・三宅 清司***

Electrochromism in WO₃ Evaporated Films

Kazuo OKAMURA, Satoru OZAKI, Hiroko KANEKO, Naoyuki MIYATA and Kiyoshi MIYAKE

Abstract

The electrical and optical properties of electrochromic WO₃ amorphous films have been investigated. It was found that the coloration of WO₃ films occurred with various electrolytes (H₂SO₄, Li₂SO₄, Na₂SO₄, K₂SO₄). The coloring current at constant voltage decreases monotonically due to electrode process. The bleaching current cuts off when the charge extracted equals the charge injected, at least at moderate coloration density. The position of the broad absorption peak in colored WO₃ films was about 1.4 eV. The electronic charge injected up to the saturated transmission of WO₃ films (250Å—6550Å thick) with a H₂SO₄ electrolyte was about 2.0×10^3 C/cm³ at the voltage of 3V. A model for electrochromic effect is presented whereby the WO₃ film forms hydrogen tungsten bronze (H_xWO₃, x=0.67).

1. 緒 言

近年、腕時計、TV 受像機などの民生用エレクトロニクス機器の発達に伴い、個々の表示素子の機能が重要な役割を果たすようになった。現在、実用されている主な表示素子としては、発光ダイオード(LED)や液晶ディスプレイ(LCD)などがあるが、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の種々の欠点を有している。それらの欠点を克服する素子として、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)である。

ECDは、非発光型の素子ではあるが、比較的簡単な動作と、かなり鮮明な着色が得られ、LCDのように視角依存性がなく、駆動電圧も低い。また、消費電力は比較的少ない。さらに、不揮発性のメモリー機能を有し、素子の使用温度範囲も広い。このように、ECDは、LEDやLCDに比較して多くの優れた特長を持ち、応用範囲も広いとされているため、開発が期待されている⁴⁾。

EC材料には、無機化合物と有機化合物とがある。前者としてはWO₃やMoO₃が、後者としてはビオロゲン化合物が、それぞれ、研究開発の主な対象となつて

いる。とくに、WO₃の場合は、蒸着などの方法により薄膜にすることができ、薄膜ECDとして盛んに研究されている。薄膜ECDは、大面積の表示が可能である。

本研究は、WO₃薄膜のエレクトロクロミズムに関するもので、WO₃薄膜ECDについては、Deb¹⁾やFaughnanら²⁾によって、初めて報告され、その素子構造についても種々の考案がなされている^{3)~10)}。しかし、WO₃の着色機構は十分解明されておらず、また、表示素子としての応答性や寿命など実用上には多くの問題がある。本研究は、真空蒸着法により製作したWO₃薄膜を用い試作したECセルの諸特性を調べ、着色機構を明らかにするとともに、WO₃薄膜ECDの実用化に必要な基礎的知識を得ることを目的とした。

2. WO₃ ECセルの製作と実験条件

2.1 WO₃蒸着膜の製作

実験に用いたWO₃薄膜試料は、真空蒸着法により製作した。使用した蒸着装置の真空室内部の構造をFig.1に示す。基板には、透明導電膜(SnO₂)をコーティングしたスライドガラスを用い、その大きさは12×26×1mmである。WO₃粉末の蒸着用ヒーターには、Moプレート(15×90×0.05mm)を用いた。低電流で高温に加熱できるように、中心部(長さ30mm)を幅7mm残し切りとり、WO₃粉末をのせるためボート型

* 電子工学科受託研究生(鳴海製陶株式会社)

** 電子工学科学生

*** 電子工学科

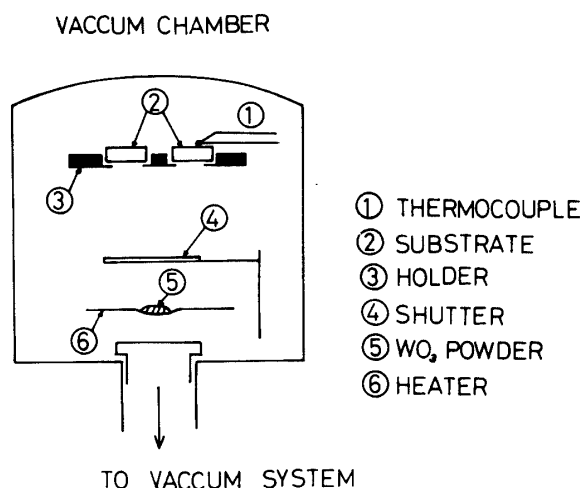


Fig.1 Schematic diagram of vacuum chamber.

に加工した。ヒーター上の粉末の温度は、光学パイロメーターで測定した結果、電流と表面温度との間に、20A で 1000°C, 30A で 1300°C, 40A で 1530°C とほぼ直線的な関係があることがわかった。また、ヒーターと基板との距離は 10cm とし、1 回の蒸着に WO₃ 粉末 0.1g を、ヒーターにうすく広げてのせた。使用した WO₃ 粉末は、純度 99.9% (関東化学株式会社製) である。

蒸着には、まず、真空室内を真空度 5×10^{-6} torr まで排気し、次いで、WO₃ 粉末のガス出しを、1000°C で 5~10 分間行なった。ガス出しが完了し、真空度が 5×10^{-6} torr に達した後、温度を除々に上昇させ、1500°C でシャッターを開ける。蒸着の際に、温度を急激に上昇させると WO₃ 粉末がふきとんでしまう恐れがある。なお、蒸着中の真空度は 1.5×10^{-5} torr 以下であった。膜の堆積速度には、かなりばらつきがあり、100~600 Å/min であった。また、実験に使用した WO₃ の膜厚は 250~6550 Å の範囲のものである。膜厚の測定は、干渉膜厚計 (SLOAN 社, ANGSTROMETER M-100) により行なった。基板は予めヒーター等で特に加熱しないが、基板の裏側に取り付けた鉄コンスタンタン熱電対による測定では、輻射熱による温度上昇は、約 100°C であることが判った。

2.2 EC セルの製作

Fig.2 に、試作した EC セル (エレクトロクロミックセル) の構造を示す。スペーサには、厚さ 0.2mm のビニールを用い、樹脂ワニスを用いて接着し、数時間、よく自然乾燥させた。電解液は、H₂SO₄, Li₂SO₄, Na₂SO₄, K₂SO₄ 水溶液とし、セルへの注入は、毛細管現象を利用した。なお、電解液には、少量 (10vol. %) の

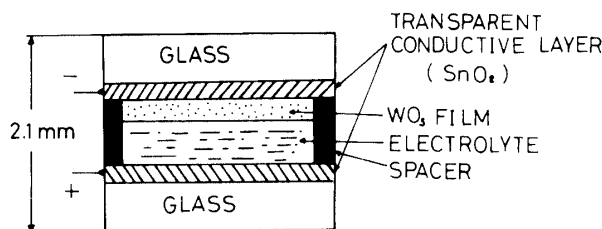


Fig.2 Schematic diagram of electrochromic cell.

グリセリン (和光純薬工業製, 95%) を混入してある。セル全体の厚さは約 2.1mm, 電解液層の厚さは 0.2mm, 着色部分の面積は約 9×20mm である。

2.3 セル特性の測定

EC セルは、定電圧電源 (高砂製作所製 GP-050-2) を用いて着色・消色の動作を行なった。着色・消色時のセルを流れる電流は、セルと直列に接続した抵抗の両端の電圧をペンレコーダ (横河製 TYPE 3077, 理化電機製 B-64-24) に記録させ測定した。また、光学的特性 (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。なお、光学密度 (Optical Density) は、透過率より計算で求めた。

$$O.D = \log (T_0/T)$$

ここで、T₀ は着色前の透過率、T は着色後の透過率である。

3. 実験結果

3.1 着色・消色繰り返し動作特性

試作した EC セルの WO₃ 膜側を負極として電圧を印加すると、WO₃ 膜は着色し、電圧を反転すると消色する。着色は、印加電圧 2V 以上の場合に観察された。Fig.3 は、10 秒間着色させ、それを消色するという一連の駆動を繰り返し行なった時の電流・時間特性を示す。電解液は、2 規定 H₂SO₄, 印加電圧は 3V 及び 4V で、WO₃ 膜厚はそれぞれ 2900 Å, 2100 Å である。図からわかるように、10 秒間の着色に対し、その消色は 4~5 秒で完了する。また、着色時において 2 回目以後の電圧印加では、1 回目と異なる形状の電流波形が観察される。この電流波形の面積から通電電荷量を求め、着色時、消色時の電荷量がほぼ等しいことがわかった。また、着色時の着色の度合 (波長 500nm における光学密度) と要した電荷量は比例関係にあることが見いだされた。

Fig.4 は、電解液に、Li₂SO₄, K₂SO₄ を用い Fig.3 と同様の繰り返し動作させた時の電流・時間特性であ

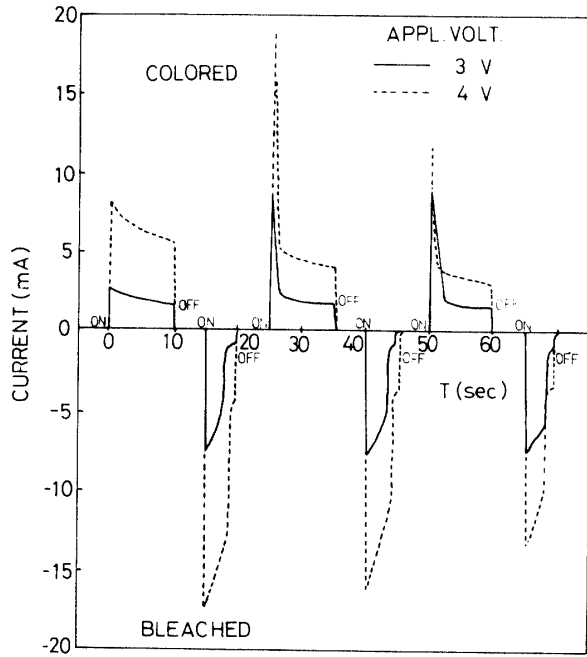


Fig. 3 Current characteristics of EC cell with H₂SO₄ electrolyte for 3V, 4V applied across the electrodes.

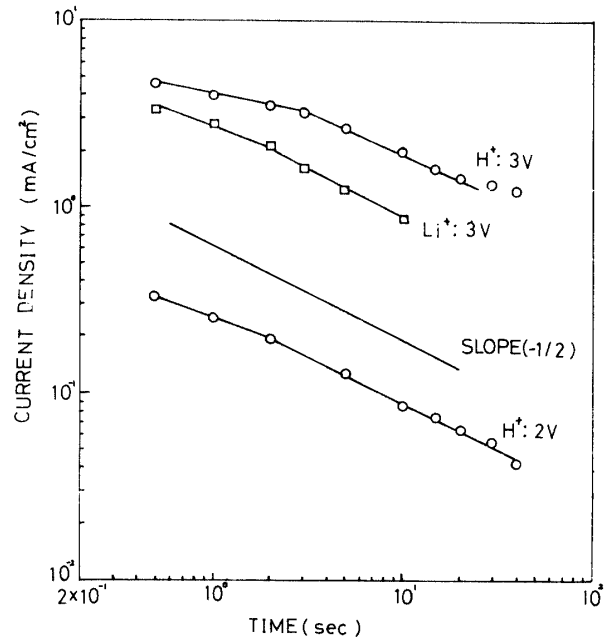


Fig. 5 Current density-time plot for the EC cell during coloration. H⁺: 2N H₂SO₄, Li: 1N Li₂SO₄ electrolyte.

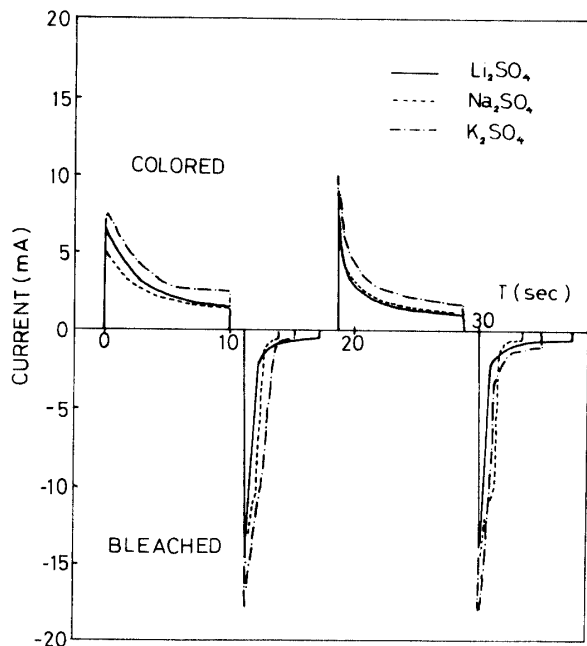


Fig. 4 Current characteristics of EC cell with various electrolyte for 3V applied.

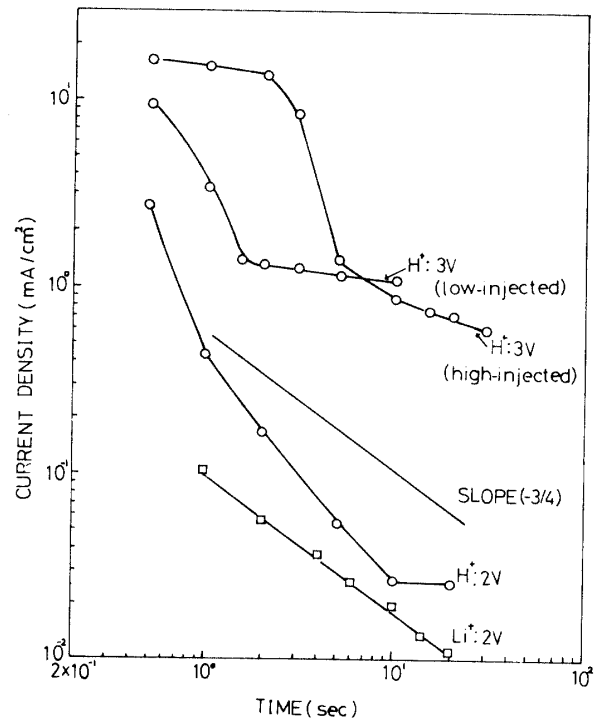


Fig. 6 Current density-time plot for the EC cell during bleach. H⁺: 1N H₂SO₄, Li⁺: 1N Li₂SO₄ electrolyte.

る。印加電圧は 3V, WO₃ の膜厚は 2900Å, 電解液は各々 1 規定である。これら 3 種の電解液のいずれを用いても, WO₃ は着色する。また, その時の電流波形も類似したものであり, 色合いもほぼ同じ青色である。

3.2 着色電流及び消色電流の時間変化

着色時, 消色時の電流密度の時間変化を測定した。

Fig. 5 は, 着色時の電流密度を時間に対してプロット

したものである。H⁺ は電解液に 2 規定 H₂SO₄ を, Li⁺ は, 電解液に 1 規定 Li₂SO₄ を用いた場合を表わす。H₂SO₄ 電解液を用いた場合は, 印加電圧 2V と 3V について, Li₂SO₄ 電解液を用いた場合は, 印加電圧

3Vについて示した。それぞれのプロットからその傾きを計算すると、ほぼ $-1/2$ になる。

他方、消色時の電流密度を時間に対しプロットした結果を Fig.6 に示す。H⁺ は 2 規定 H₂SO₄, Li⁺ は 1 規定 Li₂SO₄ を用いた場合である。H₂SO₄ を用い、印加電圧 3V とした時は、消色させる前の着色度の差、すなわち、濃く着色させてあった場合 (high-injected) とうすく着色させてあった場合 (low-injected) では、消色過程は異なり、複雑な形を示す。しかし、Li₂SO₄ 電解液を用い、印加電圧を 2V と低くした場合は、そのプロットから傾きを計算すると、 $-3/4$ になる。

3.3 光学的特性

製作した WO₃ 蒸着膜は、可視光域での平均透過率が 80% 以上でほぼ透明である。また、X線回折の結果、その構造は非晶質 (アモルファス) であることが見い出された。Fig.7 に、WO₃ の着色前と EC 着色後の分光透過率を示す。電解液に H₂SO₄ (2 規定) 及び Li₂SO₄, Na₂SO₄, K₂SO₄ (各 1 規定) を用い、印加電圧 3V で着色させた後、EC セルから WO₃ 膜基板だけを取りはずし測定したものである。リファレンス基板には、透明導電膜をコーティングしたガラス基板を用いた。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見られない。また、それぞれの分光透過率から、吸光度 (光学密度) を計算すると、吸収の極大値は約 1.4eV 付近にあり、幅の広い吸収を示すことがわかった。

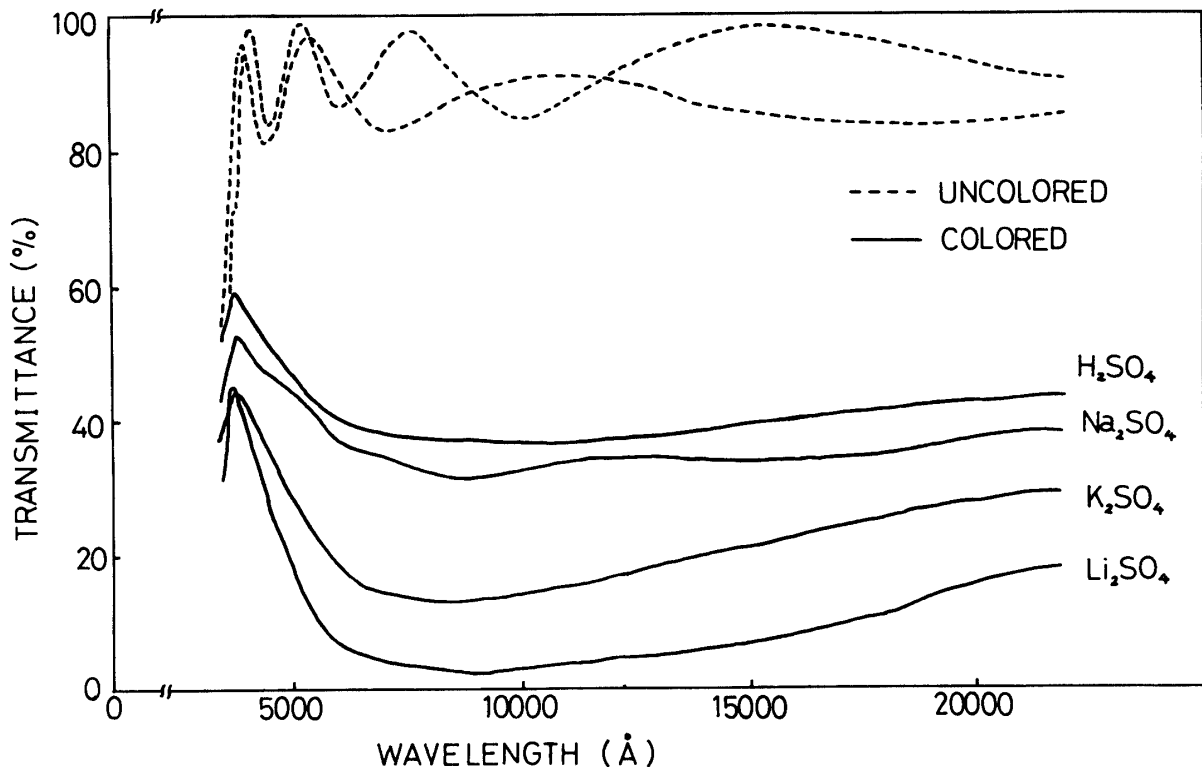


Fig.7 Spectral transmission of uncolored films and electronic-colored films.

3.4 光学的飽和着色特性

Fig.8 に印加電圧をパラメータとした時の、着色電流の変化と EC セルの透過率の変化を示す。電解液は

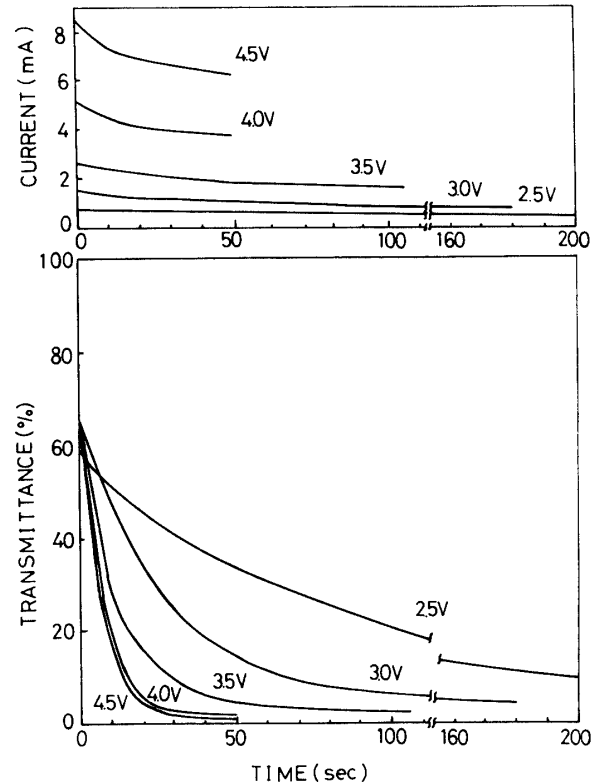


Fig.8 The coloring current and the percent transmission of films (3000Å thick) as a function of coloring time for various voltages.

2 規定 H₂SO₄, WO₃ の膜厚は約 3000Å 一定とし, 印加電圧を, 2.5V から 4.5V まで, 0.5V おきにとり着色したものである. 透過率は波長 500nm における値であり, リファレンスは用いていない. 図からわかるように, 透過率が時間とともに減少し, ある時点で飽和し一定となる. この様に, 透過率の減少が飽和した点を WO₃ の飽和着色とした. 印加電圧が 4.5V と高いときは, 電流密度は大きく, 約50秒の電圧印加後着色は飽和し, 2.5V と低い場合は, 電流密度は小さく飽和着色に達するまで 200 秒かかる.

Fig.9 は, WO₃ の膜厚をパラメータとした時の, 着色電流の変化と EC セルの透過率の変化を示す. 使用した電解液は 2 規定 H₂SO₄ であり, 印加電圧は 3V, 透過率は 500nm における値である. リファレンスは用いていない. 膜厚 250Å の非常にうすい膜の場合には, 着色は肉眼では観察され難いが, 膜厚が 3600Å, 6550Å と厚い場合は, 光をほとんど透過しないほどの濃い着色となる. また, 印加電圧 4V とした場合も同様

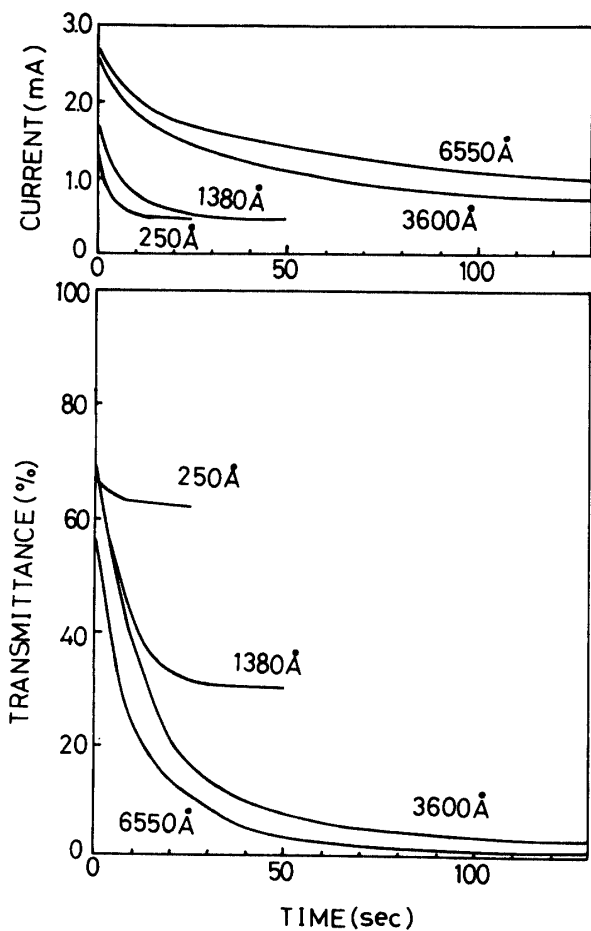


Fig.9 The coloring current and the percent transmission of films. for 3V applied across the electrodes as a function of coloring time for films with various thickness.

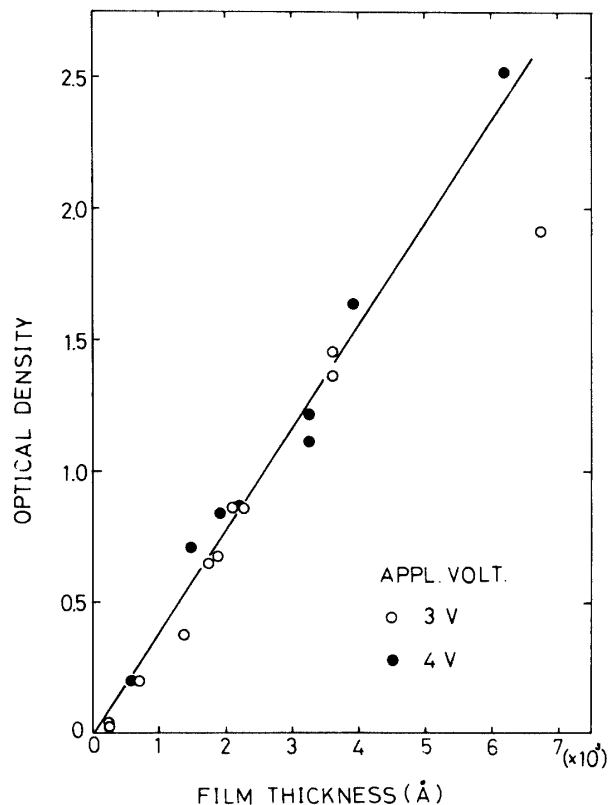


Fig.10 The optical density of colored films up to the saturated transmission as a function of film thickness

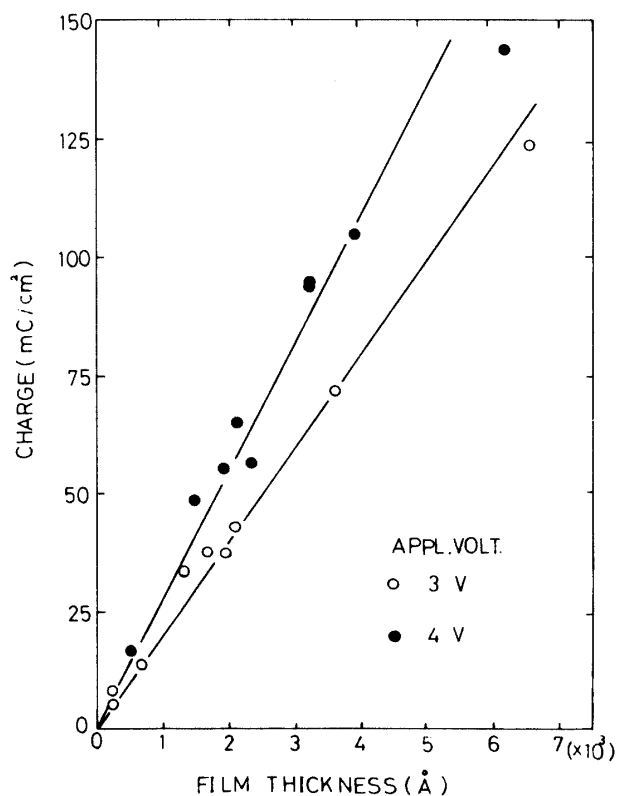


Fig.11 The total electronic charge up to the saturated transmission of WO₃ films as a function of film thickness.

の傾向が得られた。

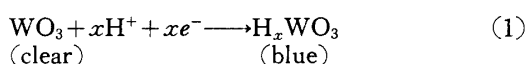
そこで、飽和着色後の透過率から光学密度を求め、 WO_3 の膜厚との関係を示したのが Fig.10 である。図からわかるように、飽和着色における膜の光学密度は、膜厚に比例し、印加電圧 3V, 4V いずれの場合もほぼ同じ関係となる。

また、電流波形の面積から飽和着色に要した電荷量を計算し、電荷量と膜厚との関係を示すと Fig.11 のようになる。図に示すように、電荷量と膜厚とは、ほぼ直線関係にあるが、印加電圧 3V と 4V では傾きが異なり、4V の場合の傾きが大きくなった。なお、この結果から、 WO_3 単位体積当り、飽和着色に要した電荷量を計算すると、印加電圧 3V の場合は、 $2 \times 10^3 \text{ c/cm}^3$ 4V の場合は、 $2.8 \times 10^3 \text{ c/cm}^3$ となる。

4. 考 察

本研究で、EC はセルの電解液に H_2SO_4 を用いた場合を主に取扱った。 H_2SO_4 電解液を用いた WO_3 膜のエレクトロクロミズムは、Faughnan らによって初めて報告された²⁾。本研究結果の WO_3 着色における光学特性や着色度が通電電荷量に比例する事実は、彼らの報告と定性的に一致している。

Faughnan らは、 WO_3 のエレクトロクロミック反応が電気化学反応であり、着色は、電子とプロトン (H^+) との WO_3 への double-injection により、着色中心 H_xWO_3 (水素タンゲストロンズ) が形成されると説明し、化学式で



のように示している。一般に電極反応において、反応速度が電極と電解質間の電荷移動で律せられる場合には、電流密度 J は

$$J = J_0 [\exp\{(1-\beta)eV/kT\} - \exp(\beta eV/kT)] \quad (2)$$

であらわされる²⁾。ここで、 J_0 は交換電流密度、 β は対称因子、 V は過電圧、 k はボルツマン定数である。 $\beta \sim 0.5$ とすると (2) 式は、時間の関数であらわされ、

$$J = Kt^{-1/2} \quad (K: \text{定数}) \quad (3)$$

となる¹⁰⁾。Fig.5 に示されるように、着色時において測定された電流密度は、(3) 式をほぼ満足する。

一方、消色反応は、(1) 式の逆反応であり、逆電圧を印加することによって、反応が促進されたいと考え、又、 WO_3 中の電子の易動度は H^+ に比べ十分大きいと考えられるため、消色速度は、 H^+ の移動による空間電荷制限電流 (J) で表わされることを示した。

$$J = (\rho^3 \epsilon \epsilon_0 \mu_p)^{1/4} V^{1/2} / (4t)^{-3/4} \quad (4)$$

ここで、 ρ は着色密度、 $\epsilon \epsilon_0$ は誘電率、 μ_p は H^+ の易

動度、 V は印加電圧、 t は時間である。本研究においては、Fig.6 に示したように、(4) 式を満足するのは、印加電圧 2V で Li_2SO_4 電解液を用いた場合のみであった。とくに、印加電圧 3V で H_2SO_4 電解液を用いた場合は、消色前の着色の度合に、依存した現象が見いだされた。従って、消色電流が、空間電荷制限電流とみなせるのは、低い印加電圧の場合で、高い印加電圧の場合はこの考え方では説明できない。

また、EC 反応 (1) を式であらわされると仮定し、 WO_3 のユニットセルが ReO_3 型の構造に類似する立方晶系と仮定し、格子定数 $a_0 = 3.781 \text{ \AA}$ とすると¹¹⁾、飽和着色時の H_xWO_3 の濃度は、印加電圧 3V の場合に、膜厚 $250 \sim 6550 \text{ \AA}$ の範囲で一定となり、 $x = 0.67$ となる。

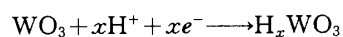
5. 結 論

本研究により得られた結論は以下の通りである。

(1) 真空蒸着法により製作した WO_3 薄膜は、可視光域での平均透過率が 80% 以上ではほぼ透明である。また、X線回折の結果、構造は非晶質 (アモルファス) であった。

(2) 試作した WO_3EC セルにおいて、 H_2SO_4 、 Li_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 電解液を用いた場合、 WO_3 膜側を負極とし電圧を印加すると、 WO_3 膜はいずれも青色に着色する。電圧を反転すると消色する。また、着色した WO_3 膜の光学的吸収帯は、吸収の極大値を約 1.4eV 付近に持つ、幅の広い吸収帯である。

(3) 電解液に H_2SO_4 を用いた場合は、 WO_3 の飽和着色度と膜厚は直線関係にある。また、飽和着色に要した電荷量は、 $250 \sim 6550 \text{ \AA}$ の膜厚範囲で一定であり、その値は、印加電圧 3V で $2.0 \times 10^3 \text{ C/cm}^3$ 、4V で $2.8 \times 10^3 \text{ C/cm}^3$ である。 WO_3 の着色機構を



であらわせると仮定し、飽和着色に要した電荷量がすべて着色に寄与したとすると、印加電圧 3V では、 $\text{H}_{0.67}\text{WO}_3$ となる。

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

参 考 文 献

- 1) S.K. Deb; Phil. Mag., 27 (1973) 801.
- 2) B.W.Faughnan et al.; RCA Review, 36 (1975) 177.
- 3) B.W. Faughnan et al.; Appl. Phys. Lett. 27 (1975) 275.

- 4) 清水勇, 井上英一; 応用物理, **47** (1978) 972
- 5) 井上英一, 他; Japan. J. Appl. Phys. **16** (1977) 2065.
- 6) 佐藤進; 応用物理, **47**, 7 (1978)
- 7) A. Di. Paola, et al.; J. Electrochem. Soc. **125** (1978) 1344.
- 8) T.J. Knowles; Appl. Phys. Lett. **31** (1977) 817
- 9) B.W. Faughnan. et al.; Appl. Phys. Lett. **31** (1977) 834.
- 10) S.K. Mohapatra; J. Electrochem. Soc. **125** (1978) 285.
- 11) P.J. Wiseman and P. G. Dickens; J. Solid State Chemistry **6** (1973) 374.

(昭和 54年 10月 15日受理)