

## WO<sub>3</sub> 蒸着膜のエレクトロクロミズム (II)

兼子 宏子\*・宮田 直之\*\*・三宅 清司\*\*

Electrochromism in WO<sub>3</sub> Evaporated Films

Hiroko KANEKO, Naoyuki MIYATA and Kiyoshi MIYAKE

### Abstract

This investigation was made on the electrochromic mechanism in liquid-EC cell systems.

WO<sub>3</sub> films were prepared by thermal evaporation in vacuum below  $1 \times 10^{-5}$  Torr on a SnO<sub>2</sub>:Sb coated glass substrate. The deposition rate of the films was in the range of 250–600 Å/min. X-ray analysis indicated the films to be amorphous.

In an electrochromic cell containing H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte, the color of WO<sub>3</sub> film changes from transparent to blue by applying an electric field. The response of coloration and bleaching greatly depended upon the sheet resistance of both transparent electrodes, and the spacing between WO<sub>3</sub> film and counter electrode.

Upon the application of 2–3 Volt across the EC cell, it was found that under the following experimental conditions the cell current shows  $t^{-1/2}$  dependence (Butler-Volmer's law) in coloring process and  $t^{-3/4}$  dependence (Faughnan's law) in the bleaching process: the thickness of films was in the range of 2000–3000 Å, and sheet resistance of transparent electrodes was below 10 ohm/□, and WO<sub>3</sub> film-counter electrode spacing was below 0.2 mm.

### 1. 緒 言

エレクトロニクス機器が、腕時計から TV 画面に至るまで、我々の生活に不可欠となった現在、民生応用分野における表示素子の役割の重要性が注目されてきた。しかし、表示素子の用途は多岐にわたり素子機能への要請も種々さまざまである。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。しかし、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欠点を有しており、いろいろな表示方法について工夫と努力が重ねられている。

そこで、量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、エレクトロクロミズム (EC) を利用し、表示素子に應用しようとするものであり、EC とは、物質に電圧を印加する

ことにより、酸化・還元反応を生じ、物質が可逆的に着色する現象を一般に示す。

ECD は非発光型の表示素子であるが、鮮明な色彩表示ができ、視角依存性がなく、動作温度範囲も広く、大形表示が可能であるなど、他の表示素子にはみられない数多くの特長を持っており、応用範囲も広いとされている。しかし、ECD は化学反応をその動作原理としている為、応答速度、信頼性、寿命の点で、実用化には、なお多くの問題を残している。

ECD に関しては、多くの材料について研究がなされており、現在は、無機化合物 (例えば WO<sub>3</sub>) と有機化合物 (例えばビオロゲン化合物) が、研究開発の対象となっている。

本研究は、ECD 材料に WO<sub>3</sub> を用いた液体電解質型セルの場合のエレクトロクロミズムに関するものである。WO<sub>3</sub> 薄膜を用いた ECD は Deb や Faughnan らによって初めて報告され<sup>1),2)</sup> そのセル構造についても種々の考察がなされている。<sup>4)~10)</sup> しかし、WO<sub>3</sub> の着色・消色機構は、いまだ解明されていない。本研究は、真空蒸着法により製作した EC セルの着色消色

\* 大学院 電子工学専攻

\*\* 電子工学科

機構を明らかにするとともに、WO<sub>3</sub> 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. 実験条件

2.1 WO<sub>3</sub> 蒸着膜の製作

本研究で使用した WO<sub>3</sub> 薄膜は、 $1 \times 10^{-5}$  Torr 以下の真空中で WO<sub>3</sub> 粉末を 1,500~1,600°C に加熱し蒸発させ、透明導電膜をコートしたガラス基板の上に、堆積速度 250~600 Å/min. で堆積させて製作したものである。

本研究で使用した蒸着装置の真空室内部の構造を Fig. 1 に示す。蒸着用ヒータには、M<sub>0</sub> プレート (15×90×0.05 mm) を、低電圧で高温に加熱できるように、中央部を長さ 30 mm に渡り幅 7 mm 残し切り取り、さらに WO<sub>3</sub> 粉末をのせる為にボート状に加工したものを用いた。加工したヒータ上に WO<sub>3</sub> 粉末 (純度 99.9%, 関東化学株式会社製) 100 mg を薄く広げてのせた。基板は透明導電膜 (ネサ膜) をコーティングしたスライドガラス (12×26×1 mm) を用い、ヒータとの距離 10 cm の位置にセットした。

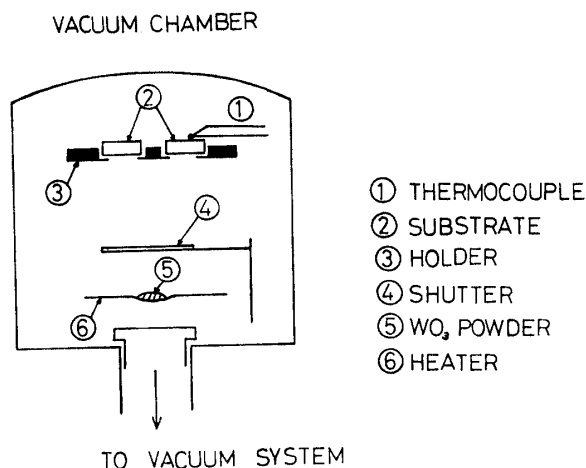


Fig. 1 Schematic diagram of vacuum chamber.

真空室内を真空度  $3 \times 10^{-6}$  Torr まで排気した後、5~10分間ヒータを 1,000°C に加熱し、蒸着を行なう前に、WO<sub>3</sub> 粉末のガス出しを行なった。ガス出しが完了し、再び真空室内の真空度が  $3 \times 10^{-6}$  Torr に達した後、ヒータの温度を徐々に上昇させる。この時、急激に温度を上昇させると、WO<sub>3</sub> 粉末の突沸現象が起きる恐れがある。ヒータ温度 1,500°C でシャッターを開け、1,500°C 一定で蒸着を行なった。蒸着中、特に基板加熱は行なわれないが、最高 100°C 程度の輻射熱による基板の温度上昇がおきる。膜厚の測定は、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

試作した液体電解質型 EC セルの構造を Fig. 2 に示す。透明導電膜の間に WO<sub>3</sub> 薄膜と電解液をはさんだ簡単な構造である。スペーサには、ビニールシートを用い、ポリウレタン樹脂ワニスを用いて接着し、自然乾燥させた。電解液には、グリセリン (純度 95%, 和光純薬工業製) 10 vol.% を混入した 1 規定硫酸を用い、セルへの液の注入は、毛細管現象を利用した。セル全体の厚さは 2.1 mm, 着色部分の面積は 9×20 mm である。

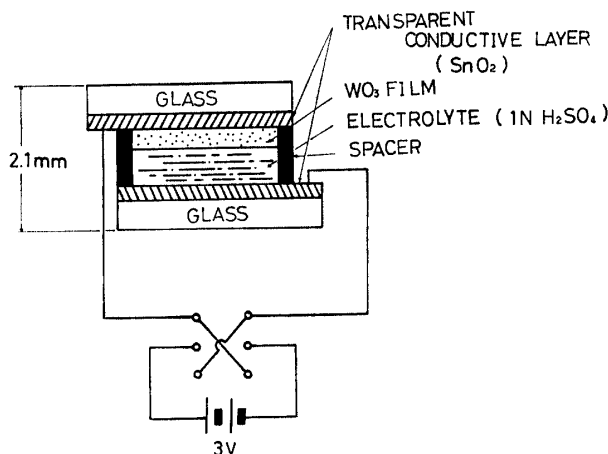


Fig. 2 Schematic diagram of an electrochromic cell.

2.3 EC セル特性の測定

定電圧電源 (高砂製作所製 GP-050-2) を用いて、EC セルの着色・消色動作を行なった。着色・消色時の EC セルを流れる電流は、セルと直列に接続した抵抗 (標準抵抗 1 Ω) の両端の電圧をペンレコーダ (横河製 TYPE 3077) に記録させ測定した。又、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。透過率の測定に用いたリファレンスは電解液の注入されていないセルである。

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 WO<sub>3</sub> 側電極を負極として電圧を印加すると、WO<sub>3</sub> 膜は着色し、電圧を反転すると消色する。着色・消色時間を共に 15 秒とし、着色・消色の一連の駆動を繰り返し行なった時の電流時間特性及び応答特性を Fig. 3 に示す。使用した EC セルの構造

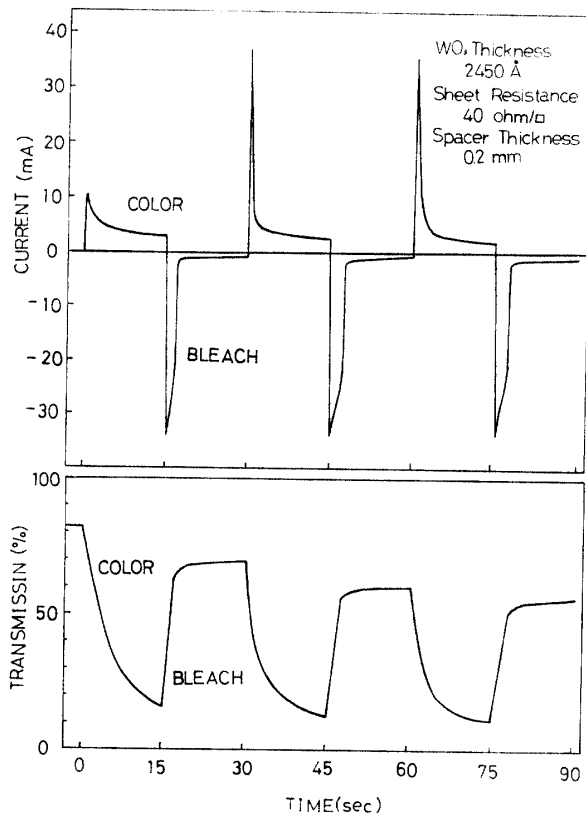


Fig. 3 Device characteristics of an EC cell.

は、WO<sub>3</sub> 膜厚 2,450 Å, 両電極のシート抵抗 40 Ω/□, スペースの厚さ 0.2 mm である。印加電圧は、着色・消色共に 3 V とし、透過率の測定は分光器による波長 5,000 Å の光を用いた。リファレンスは用いていない。

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。なお、2 回目以後の着色、及び消色電流波形においてピーク状電流が流れている時間をピーク時、ほぼ一定の電流が流れている時間を定常時と区別し、電流時間特性と応答特性を比較すると、消色過程では、電流がピーク時から定常時へ移る時点で、ほぼ、消色は完了することがわかる。これに対し、着色過程では、ピーク時で着色は完了せず、定常時でも着色は進んでいる。すなわち、着色時間 15 秒では、着色は飽和せず、又、15 秒着色後直ちに消色を行っても、着色前の透過率にはもどらない。

Fig. 3 に示す 1 回目の着色、消色過程の電流波形特性を電流密度と時間の関係に書きなおした図が、Fig. 4 である。それぞれのプロットから電流密度の時間  $t$  に対する傾きを計算すると、着色時は  $-1/3$ 、消色時は  $-1/6$  となる。

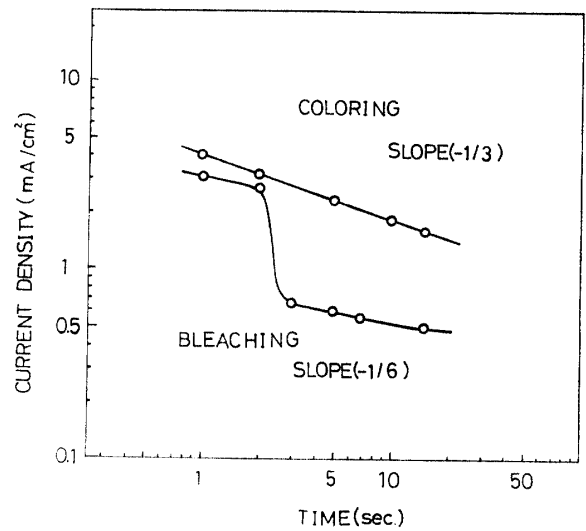


Fig. 4 Current density-time plot for the EC cell during coloration and bleaching.

### 3.2 EC セルの特性に与える諸因子の影響

#### 3.2.1 EC セルの電流時間特性に及ぼす電解層の影響

Fig. 5 は、セルの電解層の厚さをパラメータとした着色・消色繰り返し電流波形を示したもので、WO<sub>3</sub> 膜厚を 5,200 Å, 両電極シート抵抗を 6~10 Ω/□ の一定値とし、スペースの厚さを 0.8 mm と 0.2 mm とし

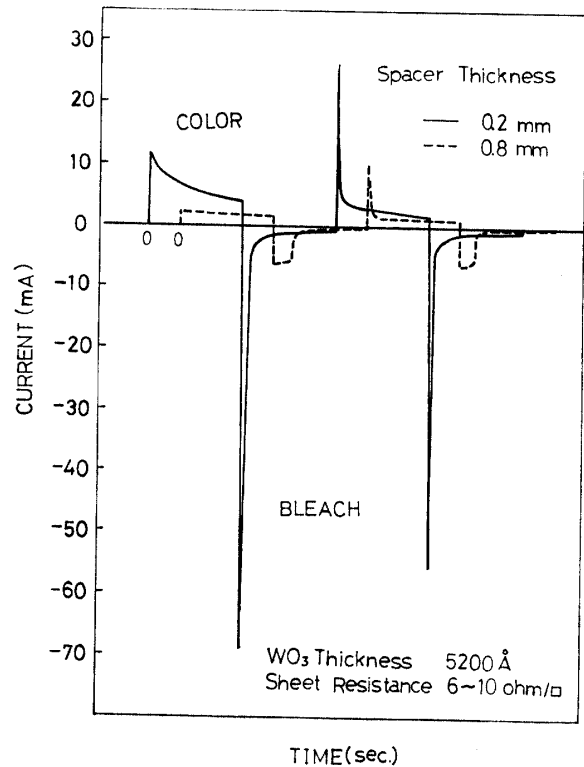


Fig. 5 Current characteristics of EC cells with various spacer thickness.

たセルを用いて得られた結果である。この EC セルに加えた電圧は 3 V, 着色・消色時間共に 15 秒で繰り返しを行なった時に得られた電流波形を, 波形の差異を区別する為にずらして示している。

図から判るように, 着色時では, 電流波形自体はスペーサの厚さによらず同じであるが, スペーサの厚さ 0.8 mm のセルの電流は 0.2 mm の場合に比べ, ほぼ半分以下の値である。これに対し, 消色時では, 電流波形及び電流値とも非常に異なっており, 15 秒着色させ, 直ちに電圧を逆転し消色を行なうと, ピーク時において, スペーサの厚さ 0.2 mm のセルでは 55 mA 以上の鋭いピーク電流が流れるが, 0.8 mm のセルではピークは現われず, 6.5 mA 程度の電流が 2~3 秒程度流れる。

### 3.2.2 EC セルの電流時間特性に及ぼす透明電極のシート抵抗の影響

WO<sub>3</sub> 側電極シート抵抗をパラメータとして着色・消色繰り返し電流波形 Fig. 6 に示す。図は, WO<sub>3</sub> 膜厚 4,300 Å, スペーサの厚さ 0.2 mm, 対向電極のシート抵抗 40 Ω/□ の一定値を持ち, WO<sub>3</sub> 側電極のシート抵抗を 25 Ω/□, 75 Ω/□, 995 Ω/□ とした各セルを用い, 印加電圧 3 V, 着色・消色時間共に 15 秒で, 着色・消色繰り返し電流波形を測定した結果を示したものである。

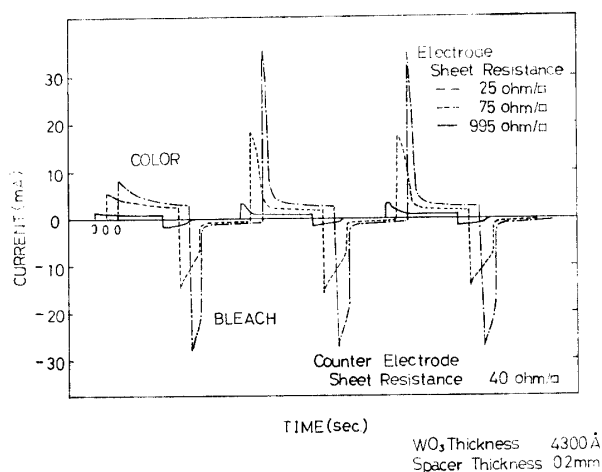


Fig. 6 Current characteristics of EC cells with various sheet resistance of contact electrode.

電極シート抵抗が高くなるに従い, 着色・消色のピーク時, 定常時ともセルに流れる電流は小さくなり, 特にピーク時において鋭いピーク電流は流れず, 先のなまったピーク状の電流が流れる。WO<sub>3</sub> 側電極シート抵抗 25 Ω/□ の電流値に比べ, 75 Ω/□ の電流値は約 1/2, 995 Ω/□ の電流値は約 1/19 である。

対向電極のシート抵抗をパラメータとした着色・消色繰り返し電流波形を Fig. 7 に示す。図は, WO<sub>3</sub> 膜厚 4,300 Å, スペーサの厚さ 0.2 mm, WO<sub>3</sub> 側電極シート抵抗 40 Ω/□ を一定とし, 対向電極シート抵抗 20 Ω/□, 145 Ω/□, 1.25 KΩ/□ のセルを用い, 印加電圧 3 V, 着色・消色時間共に 15 秒で, 着色・消色繰り返し電流波形を測定した結果である。

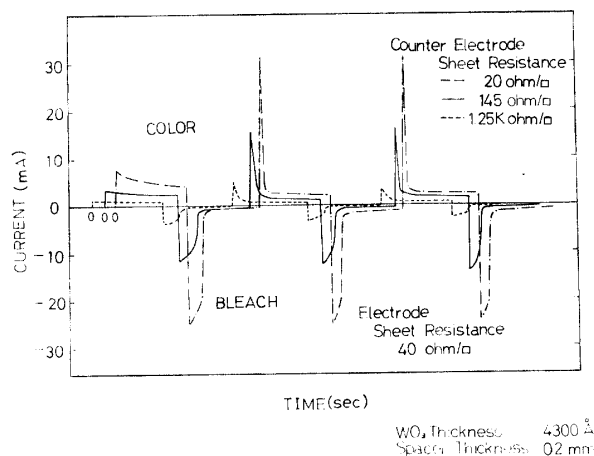


Fig. 7 Current characteristics of EC cells with various sheet resistance of counter electrode.

WO<sub>3</sub> 側電極シート抵抗をパラメータとした電流波形と同様, シート抵抗が高いと, 着色・消色のピーク時, 定常時とも EC セルに流れる電流は小さくなる。対向電極シート抵抗 20 Ω/□ の電流値に比べ, 145 Ω/□ の電流値は約 1/2, 1.25 KΩ/□ の電流値は約 1/6 である。

### 3.2.3 EC セルの特性に及ぼす WO<sub>3</sub> 膜厚の影響

WO<sub>3</sub> 膜厚をパラメータとした着色・消色繰り返し電流波形を Fig. 8 に示す。図は, スペーサの厚さ 0.2 mm, 両電極シート抵抗 6~10 Ω/□ 一定で, WO<sub>3</sub> 膜厚 2,150 Å, 5,000 Å のセルを用い, 印加電圧 3 V, 着色・消色時間共に 15 秒で, 着色・消色繰り返し電流波形を測定した結果を示したものである。

着色・消色時共に EC セルに流れる電流値は膜厚の異なる場合でも, ほぼ同じであるが, 1 回目着色の電流波形は異なっており, WO<sub>3</sub> 膜厚の薄い方が, 電圧を印加した瞬間の電流値と着色時間 15 秒後の電流値の差が大きい。

WO<sub>3</sub> 膜厚 2,150 Å のセルの 1 回目の着色・消色過程電流波形を用い, 電流密度と時間の関係をプロットしたものが, Fig. 9 である。図に示した電流密度の時間  $t$  に対する傾きを計算すると, 着色時は  $-1/2$ , 消色時は  $-3/4$  となる。



する傾きが, Faughnan の提案による  $t$  の  $-3/4$  乗則に従うと考えられている。しかしながら, 本研究結果により, 印加電圧 3V でこの 2 つの法則を満足する為には, EC セルが, 電解層の厚さ 0.2 mm 以下, 両電極シート抵抗  $10 \Omega/\square$  以下,  $WO_3$  膜厚 2,000~3,000 Å の時のみに限られることが明らかにされた。従って, Faughnan 等の考え方では, 律速段階を充分説明することは難しいと考えられる。

## 5. 結 論

本研究により得られた結果は次の通りである。

- (1) 電流密度の時間  $t$  に対する傾きが, 着色過程に対する Butler-Volmer の  $t$  の  $-1/2$  乗則, 消色過程に対する Faughnan の  $t$  の  $-3/4$  乗則の理論を満足するのは, 印加電圧を 3V 程度とした時, 電解層の厚さ 0.2 mm 以下, 両電極シート抵抗  $10 \Omega/\square$  以下,  $WO_3$  膜厚 2,000~3,000 Å の EC セルに限られることが判った。
- (2) EC セルの条件が同じであれば,  $WO_3$  膜厚の厚い EC セルほど濃く着色するが, 着色が飽和する

に要する時間は膜厚に関係せず, ほぼ一定である。

終りに, 本研究を行なうにあたり, 多大の御援助を戴いた関係者各位に心からの感謝の意を表したい。

## 参 考 文 献

- 1) S. K. Deb: *Phil. Mag*, **27**, 801 (1973)
- 2) B. W. Faughnan, et al.: *RCA Review*, **36**, 177 (1975)
- 3) 清水 勇, 井上英一: *応用物理学会誌*, **47**, 972 (1978)
- 4) 岡村和男: *山口大学工学部研究報告*, **30**, 317 (1980)
- 5) J. F. Owen and K. J. Teegarden: *Physical Review B*, **18**, 3827 (1978)
- 6) J. Blanc and D. L. Staebler: *Physical Review B*, **4**, 3548 (1971)
- 7) I. F. Chang and W. E. Howard: **ED-20**, 749 (1975)
- 8) S. K. Mohapatra: *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 284 (1978)
- 9) B. W. Faughnan, et al.: *Appl. Phys. Lett*, **27**, 275 (1975)
- 10) I. F. Chang, et al.: *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 955 (1975)

(昭和 55 年 4 月 15 日 受理)