

# WO<sub>3</sub>スパッタ膜のエレクトロクロミズム

兼子 宏子\*, 寺戸 郁夫\*\*, 宮田 直之\*\*\*, 三宅 清司\*\*\*

## Electrochromism in WO<sub>3</sub> Sputtered Films

Hiroko KANEKO, Ikuo TERADO, Naoyuki MIYATA and Kiyoshi MIYAKE

### Abstract

The electrical and optical properties of electrochromic WO<sub>3</sub> amorphous films and EC display devices have been investigated.

The devices used in this study were EC cells having a SnO<sub>2</sub>:Sb-WO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte-SnO<sub>2</sub>:Sb structure.

The WO<sub>3</sub> films were prepared by rf sputtering from a sintered WO<sub>3</sub> target or vacuum evaporation. The EC characteristics of the sputtered WO<sub>3</sub> cell, such as coloration response and optical absorption spectra showed the same behavior as those of the evaporated WO<sub>3</sub> cell.

### 1. 緒 言

酸化タンゲステン薄膜のエレクトロクロミズム (EC) の応用が考えられたのは比較的新しいことであるが<sup>1)</sup>, エレクトロクロミックディスプレイ (ECD) 素子の可能性が示されたのは Faughnan 等による液体電解質を利用したエレクトロケミクロミック (ECC) セルに関する研究であった。<sup>2)</sup>

酸化タンゲステン薄膜の研究は、古くから真空蒸着法による薄膜に関し、物理学的立場から行なわれているが<sup>3)~5)</sup>, 通常、蒸発源に使用するタンゲステン化合物 (WO<sub>3</sub>) の組成は加熱蒸発によって化学量論的組成からずれ、一定の組成と性質を持つ膜を作ることは、困難とされており、このため、蒸着後に特定の熱処理が必要とされている<sup>6)</sup>。

他方、ECC セルに用いる酸化タンゲステン膜は、金属タンゲステンの熱酸化や金属タンゲステン陽極の電解酸化により作ることが試みられ、<sup>7)~8)</sup> また、最近、Au、あるいは Pt の粉末と WO<sub>3</sub> 粉末からなる酸化物のターゲットを用い、高周波スパッタ法により薄膜を製作する試みが別の目的でなされている<sup>9)</sup>。

しかしながら、いずれの方法による場合も、得られた膜で ECC セルを作るとき、セルの特性は膜の性質

によって、かなりの影響を受けるとされているが、そのことについての報告は、ほとんど、なされていない<sup>2)</sup>。本研究は ECC セルに用いる安定且つ均一な性質の酸化タンゲステン薄膜をスパッタ法により得ることを目的とし、その試みを酸化ターゲットを用いた高周波スパッタ法による膜の製作から始め、従来から試みられている真空蒸着法による膜との比較において ECC セルの特性の検討を行なったものである。スパッタ法の他の1つの方法による反応性スパッタ酸化タンゲステン膜に関する研究は現在進行中であるが、そのことについては改めて報告する。

### 2. 酸化タンゲステン膜の製作と ECC セル

#### 2. 1 酸化タンゲステン膜の製作と特性測定

##### 2. 1. 1 スパッタ膜

酸化タンゲステン膜の高周波スパッタ法による製作は次のように行なった。WO<sub>3</sub> 粉末 (純度 99.9%) を加圧成形した直径 80mm の円板状ターゲットを用い、両電極間に 13.56 MHz の高周波電圧を印加し、Ar + O<sub>2</sub> の混合ガスは 2~20% の組成で全圧力は 3 × 10<sup>-2</sup> Torr である。

膜を堆積する基板には予め、NESA膜をコートした硬質ガラス板 (26 × 10 × 0.8mm) を用い、膜の堆積中の温度を 200°C に維持した。膜厚は 1000~12000Å の範囲であり、膜厚測定は繰り返し干渉膜厚計を用いた。

\* 大学院電子工学専攻

\*\* ソニー株式会社

\*\*\* 電子工学科

酸化タンゲステン膜の電気抵抗測定用試料基板は、ECCセル用基板と同時にスパッタ膜を堆積するが、透明導電膜の代わりに、予めAl膜を基板全面に蒸着したものを用いた。したがって、酸化タンゲステン膜の膜厚測定用試料は、ECCセル用基板または電気抵抗測定用基板のいずれかと同時に製作した。

### 2. 1. 2 真空蒸着膜

酸化タンゲステン蒸着膜の製作は次のように行なった。蒸発源はスパッタ膜製作用ターゲットに使用した $WO_3$ と同じ粉末を用い、帯状 $M_o$ 板を加工したポート兼用のヒータ上にのせ、交流電流により加熱蒸発した。真空度は $1 \times 10^{-5}$  Torr程度とし、加熱温度は光学高温計により約 $1500^\circ C$ に維持した。基板と蒸発源との距離は10 cm、基板はスパッタ膜用の基板と同じものを用い、蒸着中の温度は、ヒータからの輻射熱により約 $100^\circ C$ に上昇した。

蒸着膜の厚さは $1000 \sim 6000 \text{ \AA}$ の範囲で、堆積速度は $250 \sim 600 \text{ \AA/min}$ である。膜厚の測定は、スパッタ膜と同様、繰り返し干渉膜厚計を用いた。なお、基板は蒸着に先立ち、 $300^\circ C$ 、30 minのガス出しを行ない、吸着ガスによる膜の特性への影響を避けた。

### 2. 1. 3 膜の特性測定

酸化タンゲステン膜の光学的測定は、膜自体の測定とECCセルとして測定に分かれる。堆積した膜の測定は、リファレンスとして、膜を堆積していないガラス基板を用い、ダブルビーム自記分光光度計を用い、可視から近赤外の波長範囲で行なった。

また、膜の比抵抗の測定には、先に述べたAl電極を持つ酸化タンゲステン膜の上に1 mm角の小電極を $15^\circ$ 真空蒸着し、両Al電極間を流れる電流と印加電圧の関係から比抵抗の値を求めた。印加電圧及び、電流の測定には、それぞれ、エレクトロメータを使用した。

### 2. 2 ECCセルの製作と特性測定

ECCセル製作に用いたガラス基板は、予めNESA膜がコートされているが、そのシート抵抗は $6 \sim 10 \Omega / \square$ であって、可視透過率は $65 \sim 90\%$ である。Fig. 1 (a)は透過形のECCセルの構造を示す。図に示したように、酸化タンゲステン膜に対向する電極はNESA膜を持つ透明電極であって両電極は $0.2 \text{ mm}$ 厚のプラスチックのスペーサで分けられ、その空隙には液体電解質が毛細管現象を利用して封入してある。電解質は1規定の硫酸であり、酸化タンゲステン及び対向

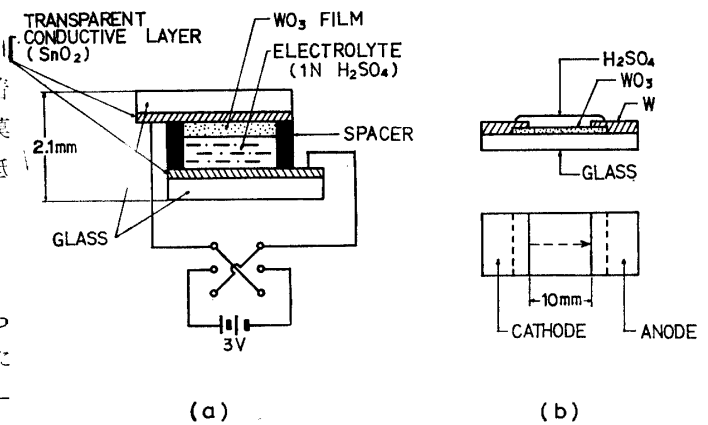


Fig. 1 Schematic diagrams of  $WO_3$  electrochromic cells

電極の有効面積は $1.5 \text{ cm}^2$ である。

Fig. 1 (d)は酸化タンゲステンの着色後の電気抵抗を測定するための試料の構造を示したものであって、図に示したように、ECCセルと同じ形状のガラス基板上の中央にマスクを用いて酸化タンゲステン膜を堆積させ、次いで、10 mmの間隔をあけ基板両端に金属タンゲステン薄膜電極をスパッタして堆積したものである。電解質は1規定硫酸を両電極をおおうよう滴下し、自然表面でセルを形成している。

Fig. 1 (a), (b)とも両電極間に電圧を印加すると、負電極側が青色に着色する。Fig. 1 (b)の場合は負電極の側からカラーフロント (color front) が次第に正電極側に移動していくのが観測できる。Fig. 1 (a)のセルの場合は電圧印加に伴う着色の進行は、自記分光光度計の試料室にセルを入れ、 $5000 \text{ \AA}$ の単色光の透過率を測定することによって測定できる。また、ECCセルの着色に伴う分光透過率の測定と、電圧印加に伴うセルを流れる電流の変化とは同時に測定し、電流はセルに直列に接続した標準抵抗 ( $1 \Omega$ )の両端の電位差をX-Yレコーダに記録して行なった。

### 3. 実験結果

#### 3. 1 スパッタ膜と蒸着膜の電気抵抗

Fig. 2は、酸素濃度2%の雰囲気中でスパッタし堆積させた膜と真空蒸着した膜の電流-電圧特性を比較して示したものである。膜厚はいずれも $6000 \text{ \AA}$ であって、 $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ V}$ の電圧範囲では、ほぼ、オームの法則に従い、比抵抗は $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ の程度であることがわかる。スパッタ膜の比抵抗は、スパッタ雰囲気中の酸素濃度に強く依存し、蒸着膜と同程度の比

抵抗が得られるのは濃度が2%で、膜厚が約4000Å以上の場合である。

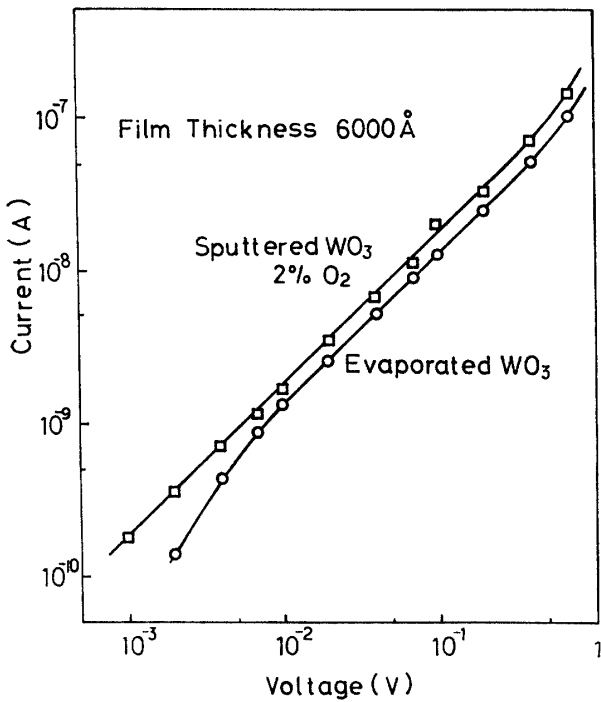


Fig. 2 Current-voltage characteristics of amorphous WO<sub>3</sub> films.

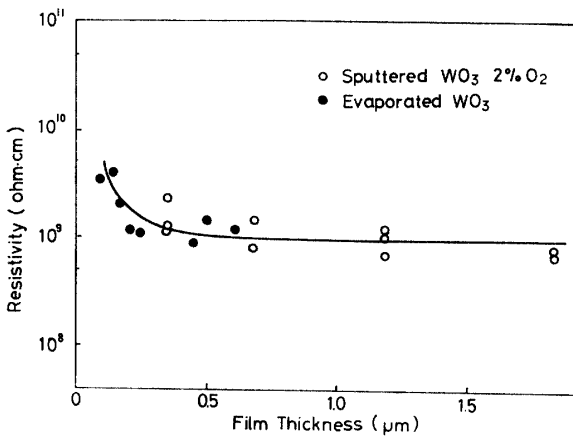


Fig. 3 Resistivity as a function of WO<sub>3</sub> film thickness.

Fig. 3は酸素濃度2%のスパッタ雰囲気中で堆積させた高周波スパッタ膜と真空蒸着膜の膜厚を比抵抗の関係を示したものである。図から判るように、膜厚が3000Å以下の膜の比抵抗は膜厚の減少と共に増加し、金属薄膜における抵抗の膜厚依存と同様の関係を示す。また、スパッタ膜の場合、雰囲気中の酸素濃度が高くなるに従い、厚い膜の場合であっても比抵抗は蒸着膜に比較し著しく高くなり、酸素濃度20%の雰囲気

中で製作した膜厚約7000Åの膜の比抵抗は、 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ となる。

他方、これら薄膜の電気伝導度の温度依存のバラツキの度合はスパッタ膜の方が蒸着膜に比較し少なく、蒸着膜のその値はある範囲にバラつく。電気伝導度の対数と絶対温度の逆数の関係から得られる熱的活性化エネルギーの値は、約200°Cから約15°Cの温度範囲で、スパッタ膜はほぼ0.35eV、蒸着膜は0.29~0.35eVの範囲にある。

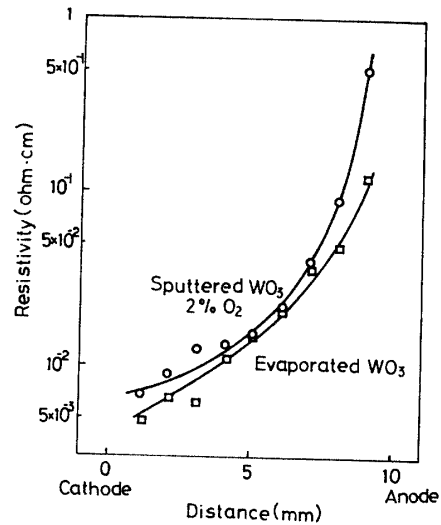


Fig. 4 Resistivity of WO<sub>3</sub> films after electro-coloration.

Fig. 4はFig. 1(b)の試料を使用し、4Vの電圧を約90分印加して膜を着色させ、4探針法によりシート抵抗を測定し、膜厚から比抵抗を求めたものである。

スパッタ膜の厚さは、いずれも4000Åであり、タングステン電極の厚さは6000Åである。また、4探針の針の間隔は0.5mmであって、両タングステン電極間を1mmおきに測定した値を図のように比抵抗に換算して示した。

電圧印加によるカラーフロントの移動は極めてゆるやかであり、負電極側の着色は濃く、正電極側の着色は薄い。また、スパッタ膜の着色の度合は蒸着膜の着色の度合より、一般に低く、図に示したように、電気伝導の度合も低い。比抵抗の値は着色の度合の強い程小さく、充分着色した後の値は $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度となった。

### 3. ECCセルの特性

#### 3.1. ECCセルの動作特性

Fig. 1(a)に示すようなECCセルの着色動作を規

定する律速段階は、(i) 酸化タンゲステン膜を通して移動する、例えば、 $H^+$  イオンの移動、(ii) 酸化タンゲステン膜と電解質との界面における電位障壁、および、(iii) 電解質中での正イオンの移動の3つが考えられている。しかし、動作特性を規定する他の1つの要因として透明電極の電気抵抗の大きさが考えられる。何故ならば、着色過程の最初の段階で酸化タンゲステンがタンゲステンブロンズに変化するため、その透明電極を通しての電子の供給が必要であるからである。

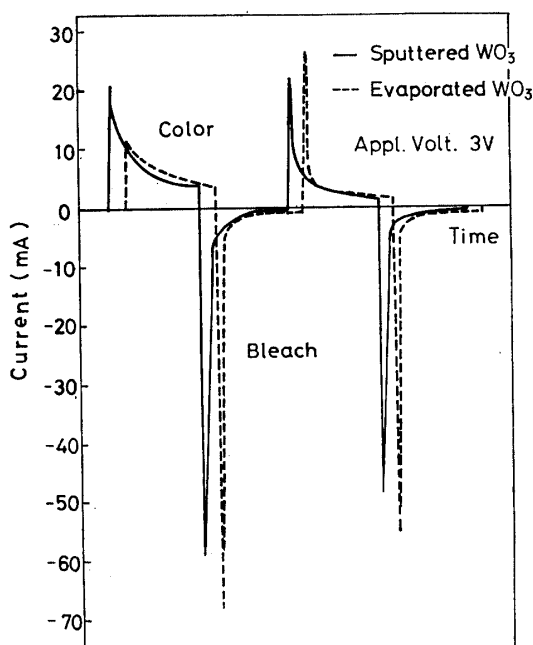


Fig. 5 Current characteristics of EC cells.

Fig. 5に示したECCセルの電流-時間特性は、両透明電極としてシート抵抗 $10\Omega/\square$ の極めて低い抵抗を持つNESA膜を使用した場合の特性を示したものであって、印加電圧は3Vである、用いた酸化タンゲステン膜の厚さは、スパッタ膜、蒸着膜とも $4000\text{\AA}$ である。図から判るように、着色過程で見られる電流波形も消色過程で見られる電流波形も極めてシャープな形状を示し、通常見られる波形とは異なる。多くの研究報告に見られる通常の電流波形はシート抵抗 $40\Omega/\square$ のNESA膜を両電極に使用した場合に得られる。なお、スパッタ膜、あるいは蒸着膜を用いたセルの波形上の差異は、図に示すように殆んど見られない。

Fig. 6は、Fig. 5に示したECCセルと同様、シート抵抗 $10\Omega/\square$ の低い抵抗を持つNESA電極上に厚さ $5000\text{\AA}$ の酸化タンゲステン蒸着膜、及びスパッタ膜を用い作られたECCセルを自記分光器中に置き、波長 $5000\text{\AA}$ の単色光に対する透過率の電圧印加に伴

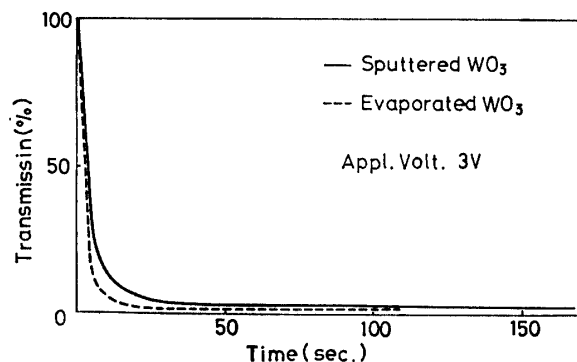


Fig. 6 The transmission of EC cells as a function of coloring time

なう減少の様子を示したものである。印加電圧は3Vであって、図に示したように、蒸着膜を用いたセルの応答速度はスパッタ膜を用いたセルの応答速度より幾分速いことがわかる。

Fig. 1(a)に示した構造のセルの透過率は電圧印加後、長時間経過すると透過率は一定値となるが、その値は印加電圧の大きさや膜厚に依存する。しかし、Fig. 6に示したように、同じ膜厚の蒸着膜、スパッタ膜からなるECCセルに同じ電圧を印加した場合、応答性に若干の差異が生じることがわかる。また、一定の透過率に達するのに要する時間にも、明らかに長短が見られる。

### 3. 2 ECCセルの分光特性

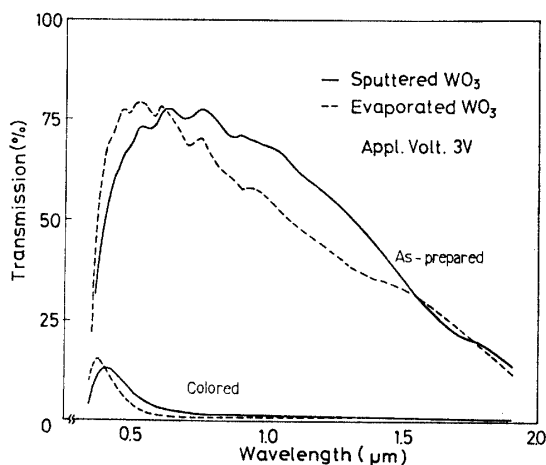


Fig. 7 Transmission spectra of  $WO_3$  films.

Fig. 7はFig. 1(a)に示す構造を持つECCセルを印加電圧3Vで60秒間着色し、着色前後の分光特性をスパッタ膜を用いたセルと蒸着膜を用いたセルと比較したものである。セルの両透明NESA電極のシー

ト抵抗は $10\Omega/\square$ で、着色前の可視光領域での透過率の低く、また、近赤外領域の長波長側で急激な透過率の減少が見られるのは NES<sub>A</sub> 膜の分光透過特性によるものである。

酸化タンゲステン膜の光学的エネルギーギャップは、スパッタ膜で、 $3.25\text{eV}$ 、蒸着膜は $2.94\sim 3.05\text{eV}$ であって、膜厚が $4000\text{\AA}$ 程度である場合は近赤外領域に至るまでの波長範囲では、透過率はほぼ一定で $85\%$ 程度である。図に示した ECC セルに用いた酸化タンゲステン膜は、スパッタ膜、蒸着膜とも $4000\text{\AA}$ であって、上に述べたように、着色前の膜の近赤外領域での透過率の低下は酸化タンゲステン膜の本来のものではない。

図から明らかなように、スパッタ膜と蒸着膜とを用いた ECC セルとでは分光特性に著しい差異がある。着色前の特性を見ると最大透過率を示す波長に約 $3000\text{\AA}$ の差があり、また、着色後の透過率の最大値を示す波長にも $100\text{\AA}$ に近い差が見られる。しかし、着色前のこれらの差は膜の製法に基づくものではあるが、着色の度合には余り差を生じていないことがわかる。

#### 4. 考 察

ガラス基板上に堆積した酸化タンゲステン蒸着薄膜は、X線による結晶解析により非晶質であることが知られている。本研究における蒸着膜、スパッタ膜ともに結晶解析の結果、非晶質であることがわかった。しかしながら、Fig. 7に示したように、膜の分光透過率の上に明らかに差異が見られ、着色前の膜の性質は、スパッタ膜と蒸着膜の間に差異があると推測される。また、着色後の分光透過率の特徴として蒸着膜に見られる $1.4\text{ eV}$ 付近の幅広いピークを持つ吸収帯も、ス

パッタ膜の場合には、僅かながら低エネルギー側に移動していることが観測される。

他方、着色の応答特性に見られるスパッタ膜を使用したセルの着色時間の遅延、あるいは、Fig. 4におけるスパッタ膜のカラーフロントの移動速度と蒸着膜のその速度の緩急の差等、スパッタ膜と蒸着膜の EC に差異があることは明らかである。しかしながら、それらの差異は膜の製法による差異に基づくものと推測されるが、着色の応答性を除くと、ECC セルの特性に著しい差異を生ずる程ではない。

現在、高周波スパッタ法による酸化タンゲステン膜と比較するため、金属タンゲステンのターゲットを用いた反応性スパッタ法による酸化タンゲステン膜の製作を行ない、その研究を進めている。より定量的な結論はその結果を待つことにしたい。

#### 参 考 文 献

- 1) S. K. Deb, *Phil. Mag.* **27**, 801 (1973).
- 2) B. W. Faughnan et al, *RCA Rev.*, **36**, 177 (1975).
- 3) P. G. Wilson, *J. Appl. Phys.* **32**, 226 (1951).
- 4) 三浦千三他, *応用物理学会誌*, **32**, 817 (1965).
- 5) 岡村和男他, *山口大学工学部報告*, **30**, 317 (1980).
- 6) K. Matsuhira and Y. Masuda, *SID*, **79 Digest**, p.78
- 7) B. Reichman and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 2133 (1979).
- 8) S. Gottesfeld and J. D. E. Mclatryre, *Appl. phys. Lett.* **33**, 208 (1978).
- 9) E. K. Sichel and J. I. Gittleman, *J. Electronic Materials*, **8**, 1 (1979).

(昭和55年10月15日受理)