

WO₃ 蒸着膜のエレクトロクロミズム (Ⅲ)

尾崎 悟*, 兼子 宏子**, 宮田 直之***, 三宅 清司***

Electrochromism in WO₃ Evaporated Films

Satoru OZAKI, Hiroko KANEKO, Naoyuki MIYATA
and Kiyoshi MIYAKE

Abstract

The performance characteristics of EC display devices were investigated. The devices used in this study were EC cells having a SnO₂:Sb-WO₃-liquid electrolyte-SnO₂:Sb structure.

The WO₃ films were prepared on SnO₂:Sb coated glass substrate by thermal evaporation at pressure below 1.5×10^{-5} Torr. The thickness of the WO₃ films were in the range of 2000–3900 Å. The liquid electrolytes used were H₂SO₄, Li₂SO₄, Na₂SO₄ and K₂SO₄.

For any liquid electrolyte, a blue color appeared for EC devices with transparent electrode negatively biased. The optical transmission spectrum of the WO₃ films showed a peak at around 3800 Å and a broad bottom peaked around 9000 Å. Coloration current response of the liquid EC cells showed a $t^{-1/2}$ dependence of current, and bleaching current response of the EC cells did a $t^{-3/4}$ dependence of current under the condition of dc applied voltage below 2 V across the EC cells. Under the dynamic condition, corrosion of the counter electrode were with the forward biased (bleaching) greater than with the reverse biased (coloration).

1. 緒 言

現在、実用化されている主な表示素子には、発光ダイオード (LED)、液晶ディスプレイ (LCD) 等々がある。しかし、これらの表示素子は、表示の鮮明度が充分でなく、駆動電圧が高い。また、消費電力が大きいなど、種々の欠点があり、これらの欠点を克服するために、新材料の開発などに多くの努力が払われている⁽¹⁾⁽²⁾。

このような観点から、最近、注目されているのが、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、すなわち、電圧を印加することにより、物質が着色する現象を利用し、表示素子に応用しようとするものである。クロミズムは、非常に古くから知られており、メッキ PH 指示薬の呈色反応などは、この現象の一例である。

ECD は、非発光型の表示素子であり、電気化学反応により着色する。ECD は、その材料により種々の色が得られる (青、紫、赤紫、赤など) が、普通は、青色か紫色である⁽³⁾。

他方、この素子は、従来の表示素子に比べて、コントラストが高く、視角依存性もない。また、揮発性のメモリー機能を有し、駆動電圧が低く、消費電力も比較的小さい。さらに、使用できる温度範囲が広いなど優れた特性を持つため、広い応用範囲が考えられている。

現在、数多くの EC 材料が研究されているが、その多くは、有機ビオロゲン化合物 (液体) と酸化タンゲステン (WO₃, 固体) とに向けられている。また、無機材料を用いた ECD の電解液としては、通常、硫酸水溶液に限られており、化学的腐食に関して難点がある。これらの問題を解決するために H⁺ 以外のプラスイオンを用いることが試みられ始めている⁽⁴⁾。

WO₃ のエレクトロクロミズムについては、WO₃ 薄膜を用いた ECD が Deb⁽⁵⁾ や Faughnan⁽⁶⁾⁽⁷⁾ とによっ

* 三洋電機株式会社

** 大学院電子工学専攻

*** 電子工学科

すでに報告され、その素子構造についても種々の考察がなされている。しかし WO_3 の着色機構に関しては、いまだ不明な点が多く、また、表示素子としての応答速度及び寿命などに関する実用面では、まだ多くの問題点を残している。

本研究は、EC 材料として WO_3 膜を用い、真空蒸着によって、 WO_3 薄膜を製作し、電解液としては、マイナスイオンを主として、 SO_4^{2-} 、プラスイオンには、 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ を選び、応用的な立場から ECD の特性を調べたものである。

2. 実験条件

2-1 WO_3 蒸着膜の製作

実験に用いた WO_3 膜は、真空蒸着法により製作した基板には、NESA 透明導電膜をコーティングしたスライドガラス ($12 \times 26 \times 1$ mm) を用いた。また、ヒーターと基板の距離は、10 cm とし、1回の蒸着に WO_3 粉末 (純度99.9%) 0.1g を、ヒーターに薄く広げてのせた。

蒸着は、ベルジャー内を 5×10^{-6} Torr 以下に排気し、約 1000°C から徐々に温度を上昇させて5~10分間 WO_3 粉末のガス出しを行なった後、シャッターを開けて蒸着を行なった。その時の温度は、 1500°C ~ 1600°C であった実験に使用した。 WO_3 の膜厚は、2000~3900Å のものである。膜厚は、干渉膜厚計 (SLOAN, M-100) により測定した。また、基板は特に加熱していないが、 WO_3 蒸着用ヒーターからの輻射熱により温度が上昇し、鉄コンスタンタン熱電対による測定では、約 100°C を示した。

2-2 EC セルの製作と特性の測定

Fig. 1 に、製作した EC セルの構造を示す。スペーサを用いて接着し、数時間自然乾燥した EC セルの厚さは、2.1 mm である。電解液のセルへの注入は、毛細管現象を利用し、電解液は、少量 (10 vol%) のグリセリン (95%) を含むものである。

EC セルは、定電圧電源を用いて着色及び消色を行

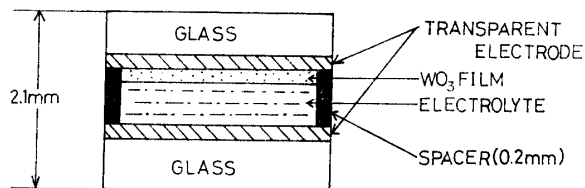


Fig. 1 A structure of an electrochromic cell.

なった。セルを流れる電流は、セルと直列に接続した 1Ω の抵抗の両端の電圧をペンレコーダに記録させた。また光学特性は、ダブルビーム自記分光光度計により測定した。

2-3 対向電極の耐食性の実験条件

セルの静止状態における耐食性の実験においては、各種スプレー透明導電膜を電解液に所定の時間つけた後に取り出し、蒸留水とアセトンにより洗浄した。その後、ドライヤーの冷風により約5分間乾燥させた。ここで用いた透明導電膜は、NESA 膜、CTO (カドミウムスズ酸化物) 膜である。各透明導電膜のシート抵抗の変化量は、四探針法により測定した。また動作状態における対向電極の腐食は、ファンクションジェネレーター (TEKTRONIX FG50) により駆動させ、以下のような方法により行なった。

i) まず同時に蒸着した WO_3 膜を用い、ほぼ等しいシート抵抗を持つ対向電極を用いて4つの EC セルを製作した。

ii) セルに電解液を注入した後に、電解液注入口にワニスを塗り、ドライヤーにより冷風で5~10分程度乾かす。

iii) ファンクションジェネレーターによりセルを駆動させ XY レコーダーにより駆動中の電流波形を観察し、所定の電流密度になるように、出力電圧、正負の出力比を調整した。

iv) 一定時間駆動した後、EC セルより対向電極を取りはずし蒸留水とアセトンにより洗浄し、クリーンベンチ内で1時間以上乾かした。

v) クリーンベンチより取り出した後、四探針法によりシート抵抗を測定した。

3 結果

3-1 電流時間特性と分光透過率

電解液として硫酸リチウム、硫酸ナトリウム (各2規定) を用いて消色及び着色を繰り返した時の電流と時間の関係を Fig. 2 に示す。着色は10秒間、消色は、肉眼で色が消えたと思われる時点でスイッチを切った。その様子は、どの電解液についてもほぼ同様である。消色電流は、1, 2回目ともにほぼ同じであるが、着色電流は、2回目にみられるようなピーク電流が、1回目には観察されない。また、着色及び消色に要した電荷量は、ほぼ同じであった。なお、 WO_3 膜の厚さは、いずれも 2900\AA であり、印加電圧は正負共3Vである。

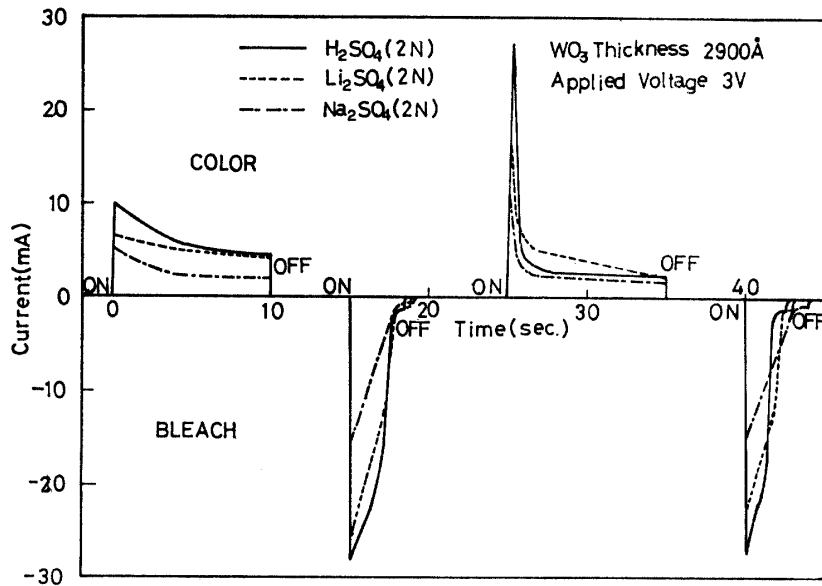


Fig. 2 Current characteristics of electrochromic cell.

電解液として硫酸，硫酸リチウム，硫酸ナトリウム，硫酸カリウム（各1規定）を用い，3Vで60秒間着色させた場合のWO₃膜（膜厚2900Å）の分光特性は，どの電解液においてもほぼ同じであり，9000Å付近に幅広いボトムが見られる。

3-2 応答特性

Fig. 3に，電解液として硫酸，硫酸リチウム，硫酸ナトリウム，硫酸カリウム（各1規定）を用い，3V定電圧で着色させた時の時間と波長5000Åに対する透過率の関係を示す。透過率が低いことは，濃い着色を意味する。例えば透過率が40%に達するまでに要する時間は，硫酸を電解液として用いた場合約12秒，硫酸リチウムを電解液として用いた場合約46秒，硫酸ナトリウムを電解液として用いた場合約100秒，硫酸カリウムを電解液として用いた場合約120秒である。な

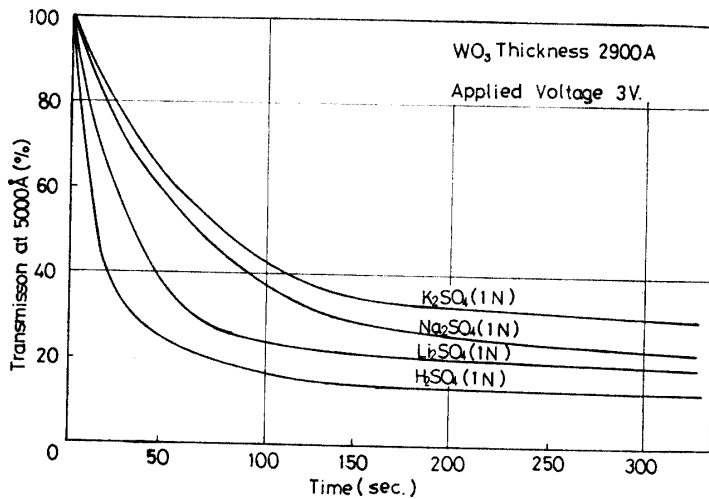


Fig. 3 The coloration response for various electrolytes.

お，電解液の濃度による応答性の差異を電解液として，硫酸の2規定及び0.05規定水溶液を用いて着色時間と波長5000Åにおける透過率の減少を測定したが，透過率が約30%に到達するのに要する時間には，大きな差がないことがわかった。

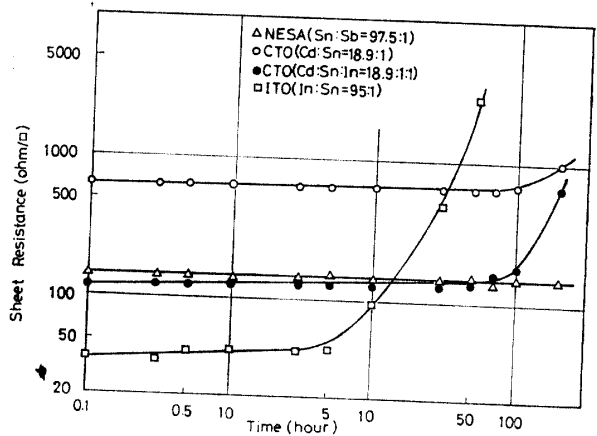


Fig. 4 Sheet resistance of various electrodes versus time for H₂SO₄ electrolyte.

3-3 セルの静止状態における対向電極の腐食

Fig. 4に各種スプレー膜を硫酸水溶液（2規定）につけた時間と，四探針法により測定した膜のシート抵抗の変化の関係を示した。ネサ膜は，シート抵抗の変化がほとんどみられず，腐食されにくいことがわかる。CTO膜は，100時間以上で，シート抵抗が増加している。Inを添加したCTO膜は，50時間以上で，シート抵抗は急激に増加する。ま

た、ITO 膜は、5 時間の後、シート抵抗は、急激に増加する。

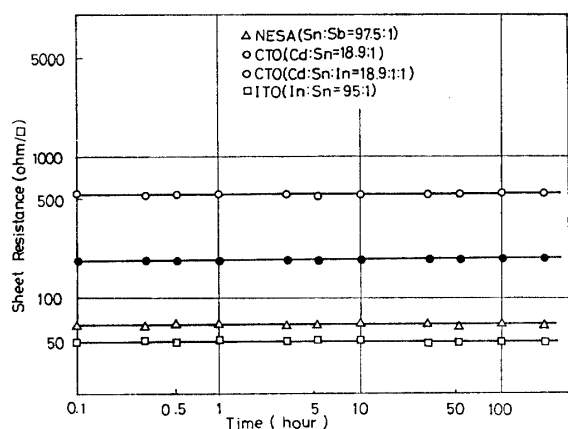


Fig. 5 Sheet resistance of NESA electrodes versus time for Li_2SO_4 electrolyte.

Fig. 5 に、各スプレー膜を硫酸リチウム水溶液（2 規定）につけたときの時間と四探針法により測定した膜のシート抵抗の関係を示した。図に示すように、セルの電解液として、中性電解質をする場合は、どの種類の透明導電膜のシート抵抗も、変化はほとんど観察されず、腐食されにくいことがわかる。また、硫酸ナトリウム、硫酸カリウムを用いた場合についても同様の結果が得られた。

3-4 動作状態における対向電極の腐食

Fig. 6 は、対向電極として CTO 膜を、電解液として硫酸、酢酸、硝酸、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム（各 2 規定）を用い、電流密度 $0.56\text{mA}/\text{cm}^2$ の場合の駆動時間と四探針法により測定した膜のシート抵抗の関係を示したものである。硫酸、酢酸、硝酸を電解液として用いた場合は、シート抵抗の増加は、ほぼ同じであるのに対して、硫酸リチウム、硫酸ナトリウムを用いた場合は、シート抵抗の増加は可成りゆるやかであることがわかる。

Fig. 7 に、対向電極としてネサ膜を、電解液として硫酸、硫酸リチウム（2 規定）、周波数 0.5Hz の矩形波を用いて、着色、消色を繰り返した場合の駆動時間と四探針法により測定した膜のシート抵抗の関係を示す。

Fig. 8 に、対向電極としてネサ膜を、電解液として硫酸リチウムの 2 規定と 0.05 規定水溶液、周波数 0.5Hz の矩形波を用いて、着色、消色を繰り返した場合の駆動時間と四探針法により測定した膜のシート抵抗の関係を示す。硫酸リチウム電解液 2 規定のものに比べて、 0.05 規定のものは、シート抵抗の増加がかなり小さい。

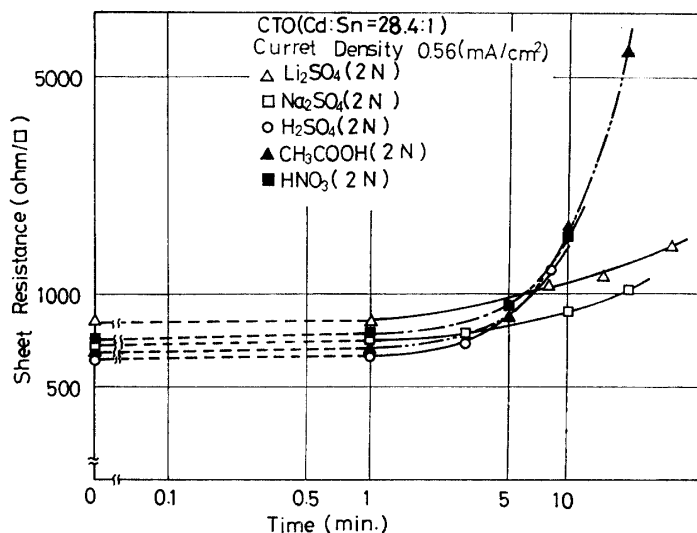


Fig. 6 Sheet resistance of CTO electrodes versus operating time of EC cell for various electrolytes.

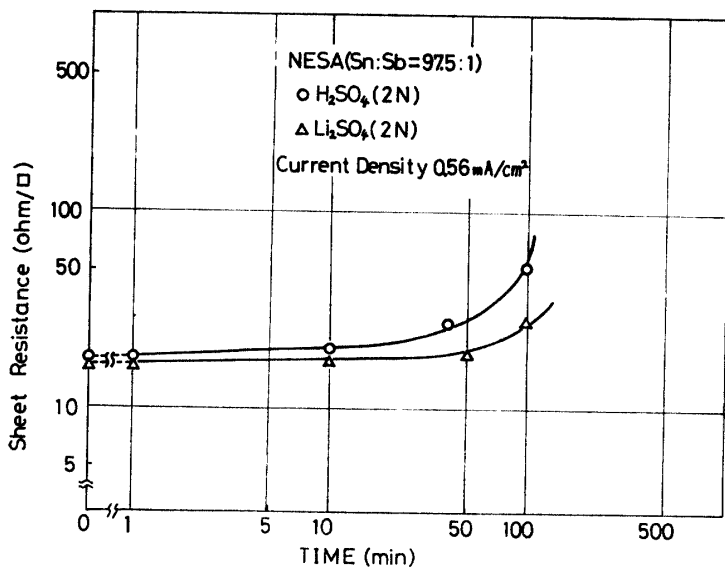


Fig. 7 Sheet resistance of NESA electrodes versus operating time of EC cell for both H₂ SO₄ and Li₂ SO₄ electrolytes.

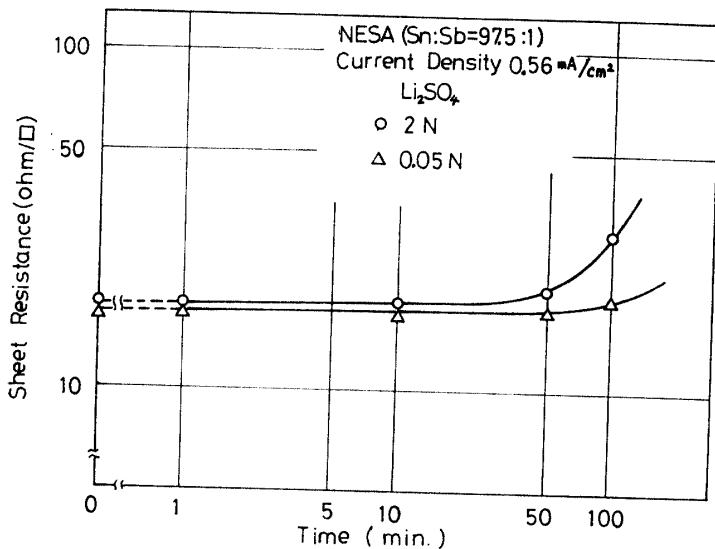


Fig. 8 Sheet resistance of NESA electrodes versus operating time of EC cell for 2 N- and 0.05N- Li₂ SO₄ electrolytes.

4 考 察

EC セルの着色、消色時における電流波形は、用いた電解液の種類により、大きな変化は、みられず、同じ形となったが、その絶対値に違いが見られる。また、10秒着色させても消色は3~4秒で完了している。着色電流密度の時間依存性は、Butler-Volmerの $t^{-1/2}$ 乗則を満足し、WO₃ 膜と電解液の界面におけるプライスイオンの伝導が律速段階であると考えられる。さらに消色電流密度の時間依存性は、時間の $-3/4$ 乗に比例し、WO₃ 膜中のイオン伝導が、律速段

階であると考えられる⁽⁹⁾。本実験で使用した電解液で、WO₃ 膜はすべて青色に着色し、その分光特性は、ほぼ同じであり、また、着色したWO₃ 膜の反射率も同様の形であった。

4種類の電解液を用いた場合の応答速度は、H⁺ がもっとも速く、Li⁺、Na⁺、K⁺ の順で遅くなっている。これは、イオン半径の大小関係に一致し、イオン半径が、小さい程、応答速度は速いことが見いだされた。また、硫酸0.05規定のH⁺濃度を1とすれば、硫酸2規定のH⁺濃度は、約30となるが、応答速度には、大きな差は、あらわれなかった。なお、電解液中に含むグリセリンの応答性に対する影響については、グリセリンが溶媒にしめる割合が多い程、応答速度が遅くなることが実験により確かめられた。

対向電極に使用した透明電極の静止状態における耐食性の実験は、ECのメモリー機能を考慮して行なったものであるが、ネサ膜が、もっとも腐食されにくく、CTO膜、Inを添加したCTO膜、ITO膜の順で腐食されやすいことが、わかった。またCTO膜においては、Inの添加量が多いほど腐食されやすいことも確かめられた。

動作状態における対向電極の腐食は、H⁺が存在すると、腐食は、早くなる。また電解液として硫酸を用いた場合、対向電極が正(着色時)に比べて、対向電極が負の時(消色時)の腐食の度合は、かなり大きいことが、確かめられた。さらに、静止状態においては、ネサ膜は、

電解液として硫酸を用いても腐食されにくい、動作状態では、かなり腐食されることがわかった。

電解液として硫酸リチウムを用いた場合もネサ膜は腐食されるが、その度合は、硫酸を用いた場合に比べて小さくなっている。この場合、Li⁺による腐食は、極めて小さいものと思われる。H⁺ 1個による腐食は、少なくともLi⁺ 4個以上による腐食と同程度であるものと思われる。0.05規定の硫酸リチウム水溶液を用いると、硫酸リチウムの2規定水溶液を用いた場合に比べてかなり、ネサ膜の腐食の度合は、小さくなり、腐食性は、電解質の濃度にも依存することが、わかっ

た。

駆動電流密度に関しても、小さいほど腐食の度合が小さくなるのが確かめられた。

5 結 論

本実験で使用した電解液では、 WO_3 は、すべて青色に着色し、また、応答速度は、 H^+ が最っとも速く、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ の順で遅くなる。

セルの静止状態では、ネサ膜は、どの電解液に対しても腐食されにくい、 CTO 膜、 ITO 膜は、硫酸に対して腐食されやすいことがわかった。

動作状態では、どの電解液に対しても対向電極の透明電極は、腐食されるが、 H^+ 濃度が小さくなるにつれて腐食されにくく、また、 Li^+ では、ほとんど腐食されないことを考慮すると、対向電極の耐食性を高めるためには、濃度の低いリチウム塩の水溶液を電解質として使用する必要があることがわかった。

終わりに、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) 清水勇, 井上英一; 応用物理, **47**, 972 (1978)
- 2) 林裕久; 日経エレクトロニクス, No.154, 66 (1977)
- 3) 矢口正規; 電子通信学会誌, **62**, 807 (1979)
- 4) S. K. Mohapatra ;J, Electrochem, Soc, **125**, 284 (1978)
- 5) S. K. Deb ;Philos. Mag., **27**, 801 (1973)
- 6) B. W. Faughnan et. al. ; RCA. Review, **36**, 177 (1975)
- 7) I. F. Chang. et.al ; IEEE, **22**, 749 (1975)
- 8) B. W. Faughnan, et, al ; Applied Physics Letters, **27**, 275 (1975)

(昭和55年10月15日受理)