

# WO<sub>3</sub> 薄膜のエレクトロクロミック効果

Electrochromic Effect in WO<sub>3</sub> Thin Films

堀尾 和重\*・安達 芳夫\*・生駒 俊明\*

Kazushige HORIO, Yoshio ADACHI and Toshiaki IKOMA

## 1. はじめに

表示素子は視覚により情報を認識する手段として用いられ、用途、目的に従いその種類は多様化している。小形表示素子としてはLED、液晶などがあり、すでに実用の域に達しているが、この他に最近注目を集めているものにエレクトロクロミック表示素子 (ECD)<sup>1), 2)</sup>がある。

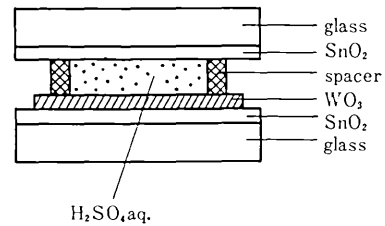
エレクトロクロミック効果とは電圧を印加したり電流を通じたりすることにより生ずる可逆的な色変化を指し、メッキ、F-中心などその例は古くからあった。しかし、最近ピオロゲン溶液や遷移金属酸化物 (WO<sub>3</sub><sup>3)</sup>, MoO<sub>3</sub><sup>4)</sup>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>5)</sup>等)でこの現象が見い出され、表示素子への応用という点でにわかに注目されるようになった。この種の表示素子の特長として、①色が鮮やかでコントラストが強い、②液晶と異なり視角依存性がない、③LEDと異なり直射日光下でも見える、④メモリ機能がある、⑤駆動電圧が低く消費電力が比較的小さい等が挙げられるが、一方、欠点として、応答速度が遅い、寿命が短い等があり実用化の妨げとなっている。

本研究では、実用化への最短距離にあると思われ、また全固体化の可能性がある WO<sub>3</sub> を用いたエレクトロクロミック効果を取り挙げた。素子構造としては WO<sub>3</sub> と電解液を組み合わせた液体系<sup>6)</sup>、および WO<sub>3</sub> と絶縁膜あるいは固体電解質を用いた固体系<sup>7), 8)</sup>が提案されているが、特に固体系についてはその着色機構に不明な点が多い。ここでは、まず、WO<sub>3</sub> と H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を組み合わせた液体系の着色特性を検討し、次に、WO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> の積層構造から成る固体系の着色特性を液体系の場合と比較検討した結果について述べる。

## 2. 試料の構造

図1に本研究に用いた試料の構造を示す。(a)は電解液 (ここでは H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液) を用いた液体系、(b)は電解液の代わりに絶縁膜 (ここでは SiO<sub>2</sub>) を用いた固体

(a) 液体系



(b) 固体系

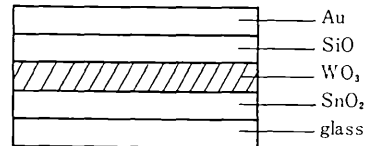


図1 試料の構造

系である。

(a), (b) 共に WO<sub>3</sub> 膜の作成方法は同じであり、99.99% WO<sub>3</sub> ターゲット (直径 10 cm) を Ar ガス雰囲気のもとで高周波スパッタリングすることにより、SnO<sub>2</sub> (透明電極) をコートしたガラス基板上に堆積させた。Ar ガス圧 0.1 Torr, 有効電力 210 W, スパッタリング中の基板温度 60°C~100°Cの条件では、WO<sub>3</sub> 膜の成長速度は 200 Å/min. であり、通常 2000 Å 堆積させた。その後、(b) においては SiO<sub>2</sub> (~500 Å), Au (~200 Å) を抵抗加熱により積層蒸着した。

(a), (b) 共に WO<sub>3</sub> 側の SnO<sub>2</sub> 電極を負電位にすると青色に着色し、電圧を反転すると消色する。

## 3. 液体系 (WO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 系)

### 3.1 吸収特性

WO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 系において生じた色中心の吸収特性を

\* 東京大学生産技術研究所 第3部

研究速報

調べるため、着色前後の試料の透過光強度の変化を測定した。図2に印加電圧2.7Vで着色させたときの吸収特性を通過電荷量(回路電流の積分値)をパラメータとして示す。ただし、 $I_0$ 、 $I$ はそれぞれ着色前後の各波長に対する試料の透過光強度である。着色前後の反射特性の変化を無視すれば、 $\log(I_0/I)$ が吸収係数の変化量に比例する。赤から近赤外域にかけてbroadな吸収帯が生じ試料は青く見える(電圧印加前の試料は可視域ではほぼ透明である)。

着色のメカニズムとしては、着色電圧印加時に  $H_2SO_4$  から  $H^+$  が、 $SnO_2$  から電子が  $WO_3$  中に同時注入され青色の水素タングステンブロンズ  $H_xWO_3$  ができるという説<sup>6)</sup>が有力である。図2で電荷量が  $3.8\text{ mC/cm}^2$  までは各波長に対しほぼ  $\log(I_0/I)$ と電荷量とが比例し、 $WO_3$ 中に注入された電子がほとんどすべて色中心に関与したことになる。

3.2 時間応答特性

着色の動特性を知るために、矩形波電圧印加に対する試料の透過率、回路電流および通過電荷量(回路電流の積分値)の時間変化を測定した。

図3に振幅2.5Vの矩形波電圧を印加したときの時間応答特性の測定例を示す。ただし、透過率は  $\lambda=633\text{ nm}$ の値であり、消色時における値を100%とした相対透過率で表した。消色電圧印加により試料の透過率は最初の値にもどり、これに対応して電流は遮断し、電荷量はほぼ0になっている。この場合の着色濃度  $\log(I_0/I)$  [ $I_0$ :非着色時の透過光強度、 $I$ :任意の時刻の透過光強度( $\lambda=633\text{ nm}$ )]を電荷量  $Q$  に対してプロットすると図4のように直線となり、 $WO_3$ 中に注入された電子がすべて着色中心に関与したことになる。さらに通過電荷量を増大させた時は図5に示すように  $Q > 4\text{ mC}$ で  $\log(I_0/I)$ と  $Q$ の関係は直線からずれる。この場合は消色時に電荷量が0に戻らない。消色時では同図に示すように、 $\log(I_0/I)$ と  $Q$ はほぼ直線関係にあり、その傾きは着

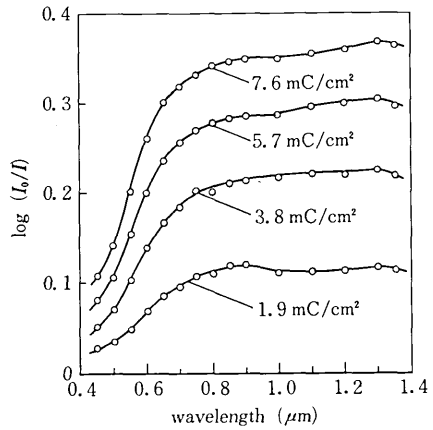


図2  $WO_3-H_2SO_4$ 系の吸収特性

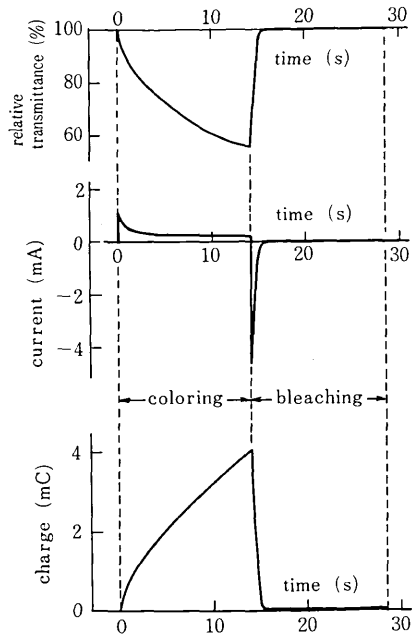


図3 時間応答測定例

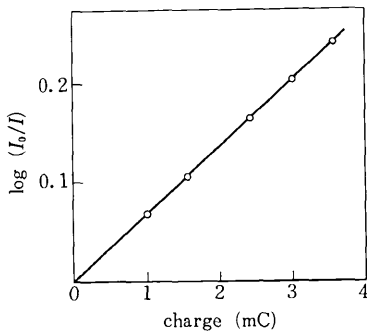


図4  $\log(I_0/I)$  vs  $Q$  (損失がない場合)

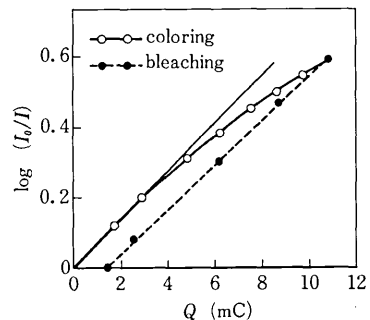


図5  $\log(I_0/I)$  vs  $Q$  (損失がある場合)

色時の最初の傾きに等しい。このことは、通過電荷量の一部が着色中心の形成に関与していること、すなわち着色に寄与しない電子電流成分があることを意味している。

図6に着色電圧印加後10秒および300秒経過後の相対透過率 ( $\lambda=633\text{ nm}$ ) を印加電圧に対してプロットしたものを示す。1.5 V 以下ではほとんど透過率は変化せず、着色電圧に threshold があると解釈される。図7に着色電圧印加後2秒後の電流の測定値を示す。2 V を越えると急激に電流が増加するが、これは図6の透過率変化とよく対応している。先に述べた着色濃度と電荷量との関係と総合し、 $\text{WO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  系の着色過程には電圧にしきい値があり、それ以上の印加電圧では流れた総電荷により着色量が決定的されるということが出来る。

図8に着色電圧印加後相対透過率が80%になるまでの時間を  $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度を  $10^{-3}\text{ N}\sim 10\text{ N}$  の範囲で変えて測定した結果を示す ( $\text{WO}_3$  膜厚  $1500\text{ \AA}$  の試料)。これより、特に電圧が高いところで、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度が高くなるほど着色応答速度が速くなっていることがわかる。このことから、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液の電気抵抗、および  $\text{H}^+$  の  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-WO}_3$  界面への供給の遅れが、 $\text{WO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  系の着色応答速度に影響を与えることがわかる。

#### 4. 固体系 ( $\text{WO}_3\text{-SiO}$ 系)

##### 4.1 吸収特性

図1(b)に示す  $\text{WO}_3\text{-SiO}$  系試料の電圧印加前の透過特性、および着色電圧 5.0 V、20 秒間印加して着色させた後の透過特性を図9に示す。ただし、透過特性測定における波長の掃引は長波長→短波長であり、着色試料の測定前後の透過光強度変化量は2%以下 (633 nm) である。図からもわかるように、試料は電圧印加前にすでに青みがかっているが、これは Au 半透明膜の影響が大きいため、全体の透明度も Au 膜によりかなり制限される。したがって、着色後の試料は視覚的にはただ青みが増したという感じを受けるだけである。

着色電圧印加により新たに生じた吸収帯を調べるために、着色前後の透過光強度をそれぞれ  $I_0$ 、 $I$  とし、 $\log(I_0/I)$  を各波長に対してプロットしたものを図10に示す。この吸収帯は定性的に  $\text{WO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  系における場合(図2)と同様で、吸収メカニズムの類似を想像させる。

##### 4.2 時間応答特性

$\text{WO}_3\text{-SiO}$  系の着色消色特性を矩形波電圧印加により測定した。ここで注目すべきことは、試料作成直後には着色せず、何度も矩形波電圧印加を繰り返すうちに徐々に着色が濃くなり定常的な着色消色特性を示すようになったことである。また、試料作成後一部を透明樹脂でおおったところ、その部分は着色せず、さらに、着色を

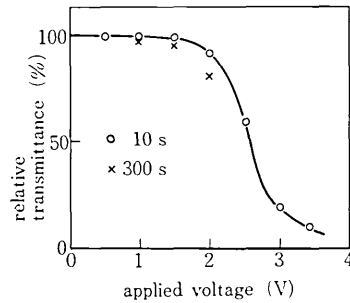


図6 到達透過率の印加電圧依存性 ( $\lambda=633\text{ nm}$ )

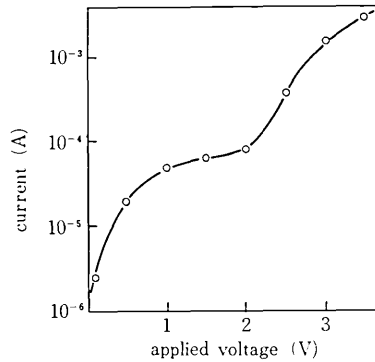


図7  $\text{WO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  系の電流-電圧特性 (電圧印加後2秒後の値)

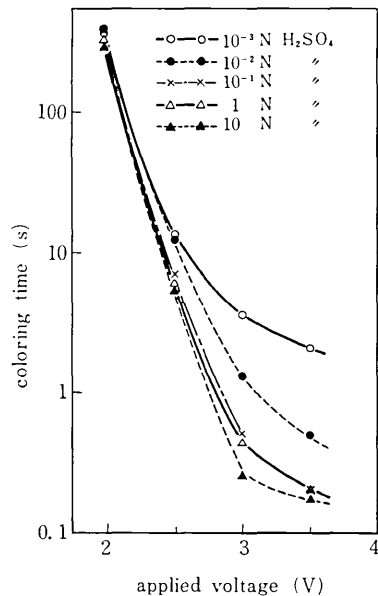


図8 着色応答速度の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度依存性 (相対透過率が80%になるまでの時間)

繰り返した部分を透明樹脂でおおったところ、その部分は着色消色動作を示した。これらのことは、試料作成後 SiO あるいは  $\text{WO}_3$  中に取り込まれた水分が着色に関与

研究速報

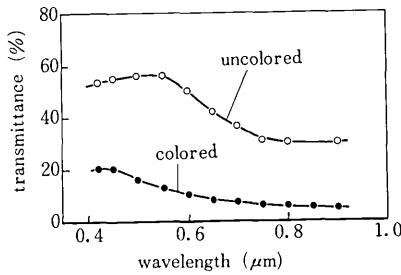


図9 SnO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-SiO-Au系の着色前後の透過特性 (λ=633 nm, 印加電圧 5.0 V 20 秒)

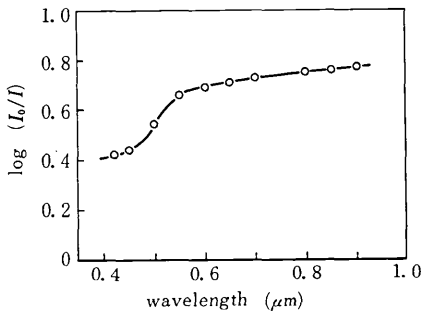


図10 SnO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-SiO-Au系の吸収特性

し、また、試料内に取り込まれた水分は少なくともある程度試料内に留まることを示すものと考えられる。

矩形波電圧印加による着色特性測定において、着色電圧印加後 10 秒後の λ=633 nm における試料の相対透過率を電圧振幅に対してプロットしたものを図 11 に示す。液体系と同様の傾向をもつ。図 12 に着色電圧印加後変位電流成分の影響が小さくなった後の電流を測定した結果を示す。1 V までは ohmic であり電子電流成分が支配的であると思われる。1 V を越えると ohmic からずれるが、この電圧は着色が開始する電圧に対応しており、イオン電流成分が大きくなったためと考えられる。また、電流の上昇と透過率変化との対応も液体系と同様である。これらのことは、WO<sub>3</sub>-SiO系の着色消色動作においても液体系と同様に、着色機構にイオンが関与することを示すものと考えられる。

5. おわりに

本研究により得られた結果は次のように要約される。

(1) WO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>系において、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>濃度を高くするにつれ着色応答速度が速くなる。このことは、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液の電気抵抗、および H<sup>+</sup>の WO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>界面への供給の遅れが応答速度に影響を与えることを示している。

(2) WO<sub>3</sub>-SiO系において、試料作成後、試料内に取り込まれた水分が着色消色に関与する。

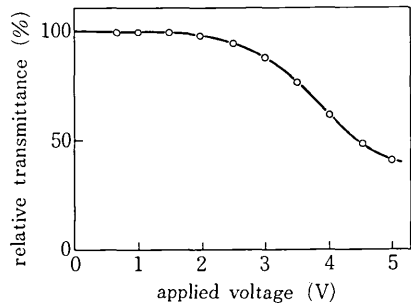


図11 到達透過率の印加電圧依存性 (λ=633 nm, 電圧印加後 10 秒後の値)

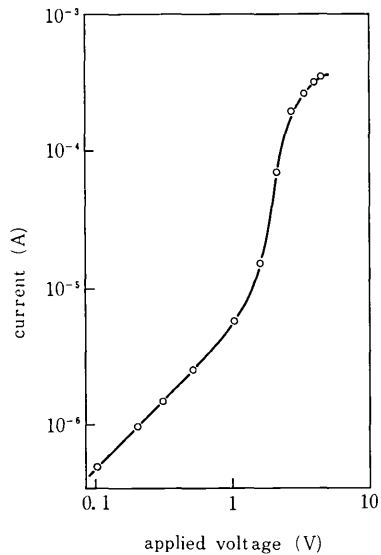


図12 SnO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-SiO-Au系の電流-電圧特性

(3) WO<sub>3</sub>-SiO系においても WO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>系と同様に、着色に臨界電圧が存在する。このことは、WO<sub>3</sub>-SiO系においてもイオン反応が重要であることを示している。(1979年5月1日受理)

参考文献

- 1) 山本, 山名, 応用物理, **45**, 786 (1976)
- 2) I. F. Chang and W. E. Howard, IEEE Trans. **ED-22**, 749 (1975)
- 3) S. K. Deb, Phil. Mag., **27**, 801 (1973)
- 4) T. C. Arnoldussen, J. Electrochem. Soc., **123**, 527 (1976)
- 5) Abstracts of the 1977 Electronic Materials Conference G8
- 6) B. W. Faughnan, R. S. Crandall and P. M. Heyman, RCA Rev., **36**, 177 (1975)
- 7) S. K. Deb, Proc. 24 th Elect. Comp. Conf. (1974)
- 8) M. Green, W. C. Smith and J. A. Weiner, Thin Solid Films, **38**, 89 (1976)