全固体型エレクトロクロミック素子に関する研究

丹羽達雄

第1章	序論	
	1-1 研究の背景	1
	1-2 研究の目的	2
	1-3 全固体型エレクトロクロミック 素子の概要	3
	1-3-1 エレクトロクロミック素子	
	1-3-2 エレクトロクロミック層	
	1-3-3 電解質層	
	1-3-4 対向電極層	
	1-3-5 全固体型エレクトロクロミック層の構造	
	1-4 本論文の構成	8
第2章	固体電解質層としての酸化タンタル膜の特性	
	2-1 序章	21
	2-2 酸化タンタル膜の作成方法及び評価方法	22
	2-3 結果と考察	23
	2-3-1 理論	
	2-3-2 RF スパッタリングによる酸化タンタル膜	
	2-3-3 RF イオンプレーティングによる酸化タンタル膜	
	2-4 結論	27
第3章	陽極酸化イリジウムを対向電極に用いた全固体型エレクトロクロ	ミック素子の
	特性	
	3-1 序章	38
	3-2 全固体型エレクトロクロミック素子の作成及び評価方法	39
	3-3 結果と考察	40
	3-3-1 エレクトロクロミック素子の着色メカニズム	
	3-3-2 交流インピーダンス法による測定原理	
	3-3-3 エレクトロクロミック素子の特性	
	3-3-4 複素インピーダンス測定	
	3-3-5 エレクトロクロミック素子の自己補償特性	

	3-5	結論	51
第 /1音	谷市	電極としての酸化イリジウムと酸化スズの混合膜の特性	
W4+		序章	70
		酸化イリジウムと酸化スズの混合膜の作成	70 72
		結果と考察	72
		結論	76
	7 7	小口 印册	10
第5章	酸化	イリジウムと酸化スズの混合膜を対向電極として有する	
	全[固体反射型エレクトロクロミック素子	
	5-1	序論	96
	5-2	エレクトロクロミック素子の作成	97
	5-3	実験結果と考察	98
	5-4	エレクトロクロミック素子の特性	99
	5-5	結論	102
第6章]体型エレクトロクロミック素子の製品への応用	
	6-1	眼鏡レンズへの応用	115
		6-1-1 序章	
		6-1-2 眼鏡レンズの構造と製造プロセス	
		6-1-3 エレクトロクロミック眼鏡レンズの特性	
		6-1-4 EC サングラスへの応用	
	6-2	自動車用防眩ミラーへの応用	119
		6-1-5 エレクトロクロミック防眩ミラーの構造	
		6-1-6 エレクトロクロミック防眩ミラーの働きと比較	
	6-3	1 眼レフカメラ用ファインダー表示への応用	122
		6-1-7 カメラ用ファインダーの視野内表示	
		6-1-8 視野内表示の基本構造と表示原理	
		6-1-9 EC スクリーンの構造と製造方法	
		6-1-10 EC スクリーンの特徴	

6-1-11 視野内表示の比較とまとめ

第7章	総括		
	7-1	本論文の総括	147
	7-2	今後のエレクトロクロミック素子について	151
付録 A	酸化	Cタンタル膜の反応性 DC スパッタリングの成膜機構	
	8-1	序章	155
	8-2	酸化タンタル膜の成膜実験及び評価方法	156
	8-3	酸化タンタル膜の実験結果	157
	8-4	成膜プロセスの理論と実験の考察	158
	8-5	結論	165
付録 B	酸化	と還元反応時の酸化ニッケル膜の劣化機構	
	9-1	酸化ニッケル膜の検討の経緯	176
	9-2	酸化ニッケル膜の成膜方法と評価方法	176
	9-3	結果	177
	9-4	議論	179
	9-5	結論	180
著者発	表の詞	論文•特許	194
謝辞			200

第1章

序論

1-1 研究の背景

近年、環境エネルギー問題が注目を浴び、より環境にやさしい装置や設備が求められている。この構成要素として、エレクトロクロミック素子は注目を浴びており、多くの開発研究が世界中で継続して行われている。

エレクトロクロミック素子は液晶表示とほぼ同じ時期に提案された。素子がDeb[1]によって提案されたときは、カメラのシャッターや絞りの用途も考えられていた。開発が進むにつれて、動作原理が電気化学反応を利用していることがわかり、スピードや、コントラストの限界が判明し、フラットパネルディスプレイとして、紙に印刷された高品位のディスプレイとして研究が進められた。競合相手である液晶表示は材料としての多くの幸運に恵まれ、ほとんどの面で表示としての特性が優れていたために、大きく発展していったため、エレクトロクロミック素子は液晶のあまり得意でない分野である光量制御素子に向けた研究開発が重点を移して開発がなされている。エレクトロクロミック素子の製品化としては自動車用防眩ミラーが開発され、一億台以上の製品が発売されているが、それ以外の用途としてはまだ開発の途上にある。最近、電子出版の表示装置である電子ペーパーの候補として、エレクトロクロミック素子が研究されている。

本研究では、エレクトロクロミック素子の多くの種類の中でも特性に優れる全固体型の 素子について提案し、作成し、その特性を調べたので報告する。

1-2 研究の目的

エレクトロクロミック素子の開発の当初は、対極反応を考慮しなかったために、数少ない着色消色反応で劣化してしまうことが、問題であったが、エレクトロクロミック現象が化学反応を利用するが明確になり、素子の構造が二次電池と同じ構造が必要なこと、特に電解質、対抗電極の働きが理解され、駆動寿命、放置寿命が改善し、実用レベルに達している。現在、エレクトロクロミック素子の液体型素子が、開発の容易さから多くの研究がなされている。液体型素子にも多くのアプリケーションの用途はあるが、エレクトロクロミック素子の水溶液系での不安定さのため、着色イオンでプロトン系を使えないため、応答速度の速さを上げることが出来ないという短所も有している。

プロトンはもっとも早く動けるイオンの一つだが、通常、液体型では水溶液を含むことになり、酸化タングステン膜のエレクトロクロミック材料などには駆動特性や放置特性における劣化が著しくなるため、使用が難しく、その次に早いリチウムを非水溶媒中で用いることが多くそれが開発の中心であった。着色イオンとしてプロトンを用いる為には固体型の開発が必要であった。

固体型の開発には酸化タングステン膜は良く研究されていたが、固体電解質と対向電極に使えるものを必要とした。全固体型でも塗布などで厚膜を作成する方式もあるが、すべて真空プロセスで薄膜を成膜する方式は多くの利点を持つ。この方式は基板形状を選ばずどの様な基板にも作成可能になる方式である。電解質を薄膜化した結果、絶縁性がきちんととりにくくなりその開発も必要になる。着色イオンは流れて且つ絶縁性が高い物質として酸化タンタルを選択した。緻密に作成した膜は電子ばかりでなくイオン導電性もなくなるため、成膜条件をも考慮しながらの材料開発が必要であった。

また、対向電極としてはじめて酸化イリジウムを採用した。酸化イリジウムの膜の着色 効率は低いものの、水溶液のなかでも安定で、応答速度も速く対向電極として向く特性 を有しているが、作成方法が硫酸水溶液中の陽極酸化など行わなくてはならず、大きな 面積での作成が難しく、真空プロセスだけで作成はできなかった。大きな面積が可能で、 真空プロセスだけで作成できる酸化イリジウム膜は求められていた。

また、作成した固体型の素子の場合、化学反応や各種の移動は、固体型のために内部で起こっていることがわかりにくく、着色の応答速度を決めているものを調べることが容易ではなかった。われわれは交流インピーダンス法を使用し、素子の内部機構を解明しようと試みた。

本研究の目的は、実用レベルの全固体型の素子を世界に先駆けて開発したが、開発した素子に行き着いた開発の内容とその開発の中で得たいくつかの実験結果や諸特性についての報告を行うことである。固体型の素子の実験レベル報告は数多くあるが、、実用になった素子の報告は少ない。この報告を纏めることで、今後の全個体エレクトロクロミック素子の更なる開発に貢献したい。

1-3 全固体エレクトロクロミック素子の概要

1-3-1 エレクトロクロミック素子

エレクトロクロミック現象とは電圧あるいは電流を加えたときに可逆的に光学的吸収が起きる現象として広く定義されている。その中でも電気化学的な酸化還元反応を利用する研究開発が中心になっている[2-3]。この可逆的な反応をする物質をエレクトロクロミック材料と呼ぶ。図 1-1 に示すように典型的なエレクトロクロミック素子は

- 1) 電子の移動を助けるため(透明)電極上にエレクトロクロミック材料で形成されたエレクトロクロミック電極層、
- 2) 電気化学的な反応に寄与する着色イオンを供給あるいは運搬する電解質層、
- 3) エレクトロクロミック材料と同じ電荷量だけ逆の酸化還元反応をする対向電極層の積層構造からなる。

酸化タングステンなどの還元反応で着色するEC材料を例に取る。エレクトロクロミック電極層が対向電極に対して負になるように外部電圧を印加するとEC電極には外部の電源より電子が、電解質層より正電荷を持つ着色イオンが供給され、可視の波長域に新たな吸収が生じて発色する。このとき対向電極層では同量の電荷移動がある。つまり、電解質に陽イオンを放出するか、あるいは陰イオンを取り入れて外部に放出する。通常の電解質の材料はイオンに対しては良導体であるが、エレクトロンに対しては不導体であるように選ばれる。このため、着色状態になったあと、電圧の印加をとめて回路をオープンにすると、エレクトロンの通路がなくなり、着色状態を維持する。これがメモリー性であり、二次電池と同じく印加電圧よりわずかに低い電圧を保持している。逆転圧を印加するか、電極間を短絡すると着色と反対の反応が生じて最初の状態(消色状態)に戻る。着色時に注入された電荷量と消色時に放出された電荷量の比が1に近ければ、素子はより理想的な可逆的な反応をしていると考えることができる。

ただし、エレクトロクロミック材料、電解質、対向電極材料がすべて液体で作られているエレクトロクロミック素子は上に記したような反応が液体層の中で混然と起こり、メモリー性はなく、電圧を印加したときに着色し、印加を止めたときに消色する。電荷量の比の関係もない。

エレクトロクロミック素子の形態的には様々な状態があり、図 1-2 に示すようにエレクトロクロミック材料が液体か固体の場合に分類できる。エレクトロクロミック材料が液体の場合、電解質材料、対向電極材料も液体となる。エレクトロクロミック材料が固体の場合、電

解質層は固体型、ゲル型、液体型の三つの方式が存在する。電解質層が液体型の場合、対向電極層は液体型、固体型の二つの方式が存在するが、電解質層が固体型の場合は、対向電極層は固体型になる。固体型の対向電極層にも真空薄膜プロセスで作成する薄膜タイプと塗布などの方式で作成する厚膜型がある。次の図1-3に素子の断面構造を模式的に示す。図1-3中のa)、b)、c)は図1-2のa)、b)、c)に対応する。本研究で扱う本研究で扱う全固体型エレクトロクロミック素子はa)のタイプの素子であり、このタイプは基板が一枚であり、すべて真空成膜プロセスで作成可能である。全固体エレクトロクロミック素子は曲率基板やフレキシブル基板へ作成がやさしく基板の多様性を有し、素子自体を小さく作ることも出来るなどの特徴を有しており、プロトンを着色イオンとして利用できるため、他の方式に比べてスピードの速い素子である。

1-3-2 エレクトロクロミック層

エレクトロクロミック材料に要求される特性を以下に示す。

- 1) 着色効率が高い。
- 2)消色時の透過率が高い。可視域でより透明である。
- 3) 着色、消色の応答速度が速い。
- 4) 化学的、電気化学的に安定である。
- 5) 駆動寿命が長い。

現在、初期から注目され続けている固体型ECDとして利用できるエレクトロクロミック 材料は金属酸化物の中で三酸化タングステンとプルシアンブルー錯体がある。これらの 材料は着色効率が0.1cm²/mCと大きく、着色効率が大きいことは低消費電力に有効であ るばかりでなくアクティブマトリックスの多画素表示にも有効である。5)の透明性が高いこ とは窓のように光を制御する用途ばかりでなく、電子ペーパーなどのパッシブでも明るい 表示として重要な特性になる。

表 1-1 に開発の当初から研究されている、エレクトロクロミック材料を示す[4-19]。

1-3-3 電解質層

電解質層に要求される特性を以下に示す。

- 1) 着色に関与するイオンの良導体である。
- 2) 着色に関与するイオンの供給体である。
- 3) エレクトロンの不導体である。
- 4) 化学的、電気化学的に安定であり、エレクトロクロミック層や対向電極層を侵さない。
- 5) エレクトロクロミック電極層や対向電極層と電気化学的な接触が均一に取れる。
- 6) 光を散乱反射できる性質を付与できる。

固体電解質は無機電解質型、有機電解質型、誘電体型の3つに分類できる。無機の電解質は超イオン伝導体として系統だった研究がなされている。開発の当初から研究されている主な電解質材料と着色イオンを表1-2に記す[21-35]。

三酸化タングステンをエレクトロクロミック層とする有機、無機の電解質材料において、プロトンのコンダクティビティーをあげることが、三酸化タングステンの水和化を進め、劣化を進めることもある。電解質のイオンのコンダクティビティーを見積もってみる。駆動電圧が1V、着色に必要な電荷量が10mC/cm²で、応答速度が1秒のとき10mA/cm²の平均電流が膜に垂直方向に流れる。このときイオン抵抗による電圧降下が1Vのオーダーにするためには、固体電解質の厚さが1μmとすればイオンコンダクティビティとして

は 10^{-6} S/cm以上である必要がある。

エレクトロンに対する絶縁性は素子のメモリー性を支配する。エレクトロクロミック素子をコンデンサーと近似すれば、単位面積当たりの電気容量は10mFのオーダーになる。もし1日間(10万秒)のメモリー性が必要であれば、電子に対する単位面性当たりの抵抗は次式で決まる。

 $R=100Ksec/10mF = 10M\Omega$

メモリー性を長くしようとすると電解質層の厚さを増さなくてはならず、イオン導電性を増 すためには厚さを薄くしなければならない。

1-3-4 対向電極層

対向電極に要求される特性は、以下のとおりである。

- 1) 化学的、電気化学的に安定である。
- 2) 駆動寿命が長い。
- 3) 着色消色に関する反応がエレクトロクロミック電極の反応より同等か、それ以上速い。
- 4) 消色時に透明か白色散乱体である(電解質が透明な場合)。

開発の当初から研究されている主な材料を表 1-3 に示す[4-8,13,27]素子に電圧を印加すると平衡状態ではエレクトロクロミック層―電解質層界面と電解質層―対向電極層界面に電圧は分割して印加される。界面以外では電流はほとんど流れないために電圧差は発生しない。駆動方法として、電解質層―対向電極界面電圧を着色の程度にかかわらず小さく一定にし、エレクトロクロミック界面に加わる電圧が駆動電圧にほぼ等しくなる方式と、駆動電圧の大きな部分を対向電極界面側に印加するようにして、対向電極を

能力いっぱいに飽和させ、エレクトロクロミック層の注入電荷量を一定にして着色濃度を 安定化させる方式がある。前者の方式は液体型ECDでは多く報告されているが、固体 型では少ない。後者の方式では対向電極としてEC材料が利用される。EC層の特性が 多少劣化してもエレクトロクロミック素子としては一定の濃度が得られ安定した特性が得 られる。本論文で扱う全固体エレクトロクロミック素子はこの特性を利用するものである。

1-3-5 本論文で扱う全固体型エレクトロクロミック素子の構造

本論文で扱う全固体型エレクトロクロミック素子の構造を図 1-4 に示す。

素子は全部で5層からなり、ガラス基板の上に形成される。エレクトロクロミック電極層として酸化タングステン膜、固体電解質層として五酸化タンタル膜、対向電極層として酸化イリジウム膜が、透明電極のITO膜に挟まれている。透明電極の一部がアルミニウム電極の場合はミラー型になる。

本論文ではこれらの構造に関する素子の報告をする。

1-4 本論文の構成

本論文は8章から構成されており2章、3章、4章、5章、6章、7章では研究成果を詳しく述べる。第6章ではいくつかの応用について報告する。

以下に2章、3章、4章、5章、6章、7章の要旨を述べる。

2章では

「固体電解質としての酸化タンタル膜の特性」について報告する。

酸化タンタル膜をわれわれは全固体型エレクトロクロミック素子の固体電解質としては じめて注目した。真空製膜で特にスパッタリングで作成した膜は成膜条件の変更により 大きくイオン伝導性が変化する。大面積のECD開発にはイオン導電率を制御することが 重要になる「3」。スパッタ膜で大きく条件を変更させ、酸化タンタル膜のイオン抵抗に与 える影響をしり、RFイオンプレーティング膜との比較を行う。また、1ミクロン程度の厚さで 良好なEC特性を示すためには 10^{-7} S/cm以上の導電率が必要であり、小型の素子で 1秒を切る応答特性を有する素子の開発には10⁻⁵~10⁻⁶S/cm程度以上の導電率が 必要になる。 測定手法として交流インピーダンス法を用いて酸化タンタル薄膜のイオン 抵抗を求めた。RFイオンプレーティングで作成した膜が、RFスパッタリングで作成した 膜より高い導電性を示した。 高いイオン伝導性の膜のパッキングデンシティーは低く、 O-H吸収を有していた。膜中の表面に吸着した水が酸化タンタル膜のプロトン伝導に 大きな影響を与える。イオンの移動度の活性化エネルギーは透明な膜では一定である が、光学的な吸収膜につれて増加し、吸収係数は、酸素欠陥の数に関連し、この欠陥 が酸化タンタル膜の移動度の制御に重要な役割を担っていると考えられる。イオン抵抗 はスパッタリングパワーが増加するにつれて、また、スパッタリング圧力が減少するにつ れて増大し、イオン抵抗は吸収膜から透明膜に変化する酸素分圧でミニマムになること を示した。

3章では

「陽極酸化イリジウムを対向電極に用いた全固体透過型エレクトロクロミック素子の特性」について報告する。

本報告では全固体型エレクトロクロミック素子の構造とその特性を示し、その素子の解

析を交流インピーダンス法による測定を行った。陽極酸化法で作成した酸化イリジウム膜を対向電極に有し、RFイオンプレーティングで作成した酸化タンタル膜を固体電解質膜とする全固体型のエレクトロクトミック素子を作成し、その特性を測定した。作成した素子は物理吸着水を利用するプロトンを着色イオンとし、安定した着消色特性を持つことを示した。素子の応答速度は0.1秒のオーダーであり、速い応答速度を示した。固体型素子の全体の等価回路を酸化タングステン薄膜、酸化イリジウム薄膜が界面で着色イオンがエレクトロンと結びつき膜中をニュートラルな原子(水素)として拡散するモデルを適用し、求めた。その等価回路を用いた複素インピーダンス法により、素子の特性を良く説明でき、素子の応答速度は固体電解質のイオン抵抗に律されていることを示した。固体電解質原のイオン伝導率は3×10⁻⁶S/cm、活性化エネルギーは0.31eVであることを示した。

4章では

「対向電極としての酸化イリジウムと酸化スズの混合膜の特性」について報告する。

酸化イリジウムはエレクトロクロミック性を有することから注目を得ている材料である。酸化イリジウム膜をエレクトロクトミック素子として利用する報告は古くより多くあり、酸化タングステンとともに関心を集めている。酸化イリジウムの薄膜について、いくつかの方法で作成した報告がある。電気化学反応の良好な可逆性を有しているため、エレクトロクロミック素子の対向電極としての利用には向いている。我々は酸化イリジウム膜が全固体型エレクトロクロミック素子の対向電極として優れていることを見出した。

しかし、酸化イリジウムの一様な陽極酸化膜は作成が難しい。ドライプロセスとウェットプロセスの混在したプロセスになり煩雑なプロセスになってしまう。これらの問題を解決するために、酸化イリジウムを緻密にすることなく、透明な物質の中に分散させることで、良好

なエレクトロクロミック性を有する膜を作成することを考えた。透明な物質として酸化スズ が良いことを見出した。透明な物質として酸化スズを選んだ理由は次の特性を有してい るからである。高い電子導電性持つ、化学的安定性を有す、透明性が高い、酸化イリジ ウムとよく似た結晶構造を持つ、酸化イリジウムに近い格子定数を有する

われわれは酸化スズを担体として用いた酸化イリジウム膜は全固体型エレクトロクロミック素子として良好な特性を有すること見出し、イリジウムとスズを混合した酸化膜(IRTOF)の諸特性を調べた。酸化イリジウム膜と酸化スズ膜の混合膜であるIRTOFをRFイオンプレーティングを用いて作成し、その光学的、電気的、電気化学的特性を測定した。成分比をxとすると全固体型の対向電極としては0.1<x<0.2のIRTOFが優れていることを示した。

5章では

「酸化イリジウムと酸化スズの混合膜を対向電極として有する全固体反射型エレクトロクロミック素子」

について報告する。

対向電極として4章で報告したイリジウムとスズの混合酸化膜電極を持つ全固体反射型エレクトロクロミック素子について報告する。

ここでは既に実用化されているミラータイプの全固体型エレクトロクロミック素子の構造 と原理、素子の諸特性を示す。酸化スズをマトリックスとして用い、それにイリジウムを分 散させた膜を使用することでエレクトロクロミック素子の全ての膜が、RFイオンプレーティ ング法作成可能になった。上部電極はアルミニウム膜であり、反射膜と兼用した。全て真 空ドライプロセスで作成したエレクトロクロミック素子はエポキシ樹脂で封止を行うことによ り、良好な寿命を有するミラーを作成できた。この作成した素子の作成の方法、素子の電 気的、光学的特性、および耐久テストの結果を報告する。このことで大面積にも対応でき る商業化が可能な全固体型反射タイプのエレクトロクロミック素子が得られたことを示した。

6章では

「全固体型エレクトロクロミック素子の製品への応用」について報告する。

5章で開発した全固体型エレクトロクロミック素子の眼鏡や自動車用防眩ミラーへ応用、エレクトロクロミック素子を用いた1眼レフカメラのファインダー表示への応用を他の方式との比較も行い、作成法、素子の形状、エレクトロクロミック素子の利点を具体的に示す。特にファインダー表示は、固体型の素子としては初めて、フォトリソグラフィーによるパターニングで対向電極である酸化イリジウム膜を作成し、微細な表示部を作っており、そのプロセス、また、素子特性の測定法及び、低温における駆動速度向上の試みも含めて示す。

第7章総括では本論文の各章で述べた研究結果をまとめた。

付録Aでは

「酸化タンタル膜の反応性スパッタリングにおける成膜機構」について報告する。

金属ターゲットを使用した直流スパッタリングで作成する真空プロセスは高速に成膜できる可能性を持つ成膜法である。反応性固体型のエレクトロクロミックの場合、酸化タンタル膜はもっとも厚い膜 $(1\,\mu\,m)$ が必要であり、高速に成膜できる可能性を持つ成膜法を利用可能することは重要なことである。酸素ガスを局所から噴出す方式の実験を行い、成膜プロセスを理論面と実験結果の両方から、機構解析を行い、その条件を見出したことを示す。

付録Bでは

「酸化還元反応時のエレクトロクロミック酸化ニッケル膜の劣化機構」について報告する。

酸化ニッケル膜は酸化イリジウムと同じく酸化発色タイプのエレクトロクロミック素子としても知られている。エレクトロクロミック酸化ニッケル膜は還元状態のとき可視域で透明であり、酸化状態でブラウンの色を呈する。当初、酸化イリジウムの変わりに酸化ニッケル膜を使用していたが、すぐに着色濃度が低下する現象があった。その劣化機構について水溶液での電気化学的な測定実験および形態観察からその調査を行い、その劣化機構を示した。

参考文献

- [1] S.K. Deb, Philosophical Magazine, 27,801(1973)
- [2] P.M.S. Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, Electrochromism and Electrochromic Devices, Cambridge University Press, New York, 2007.
- [3] C.G. Granqvist, Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier, 1995.
- [4] K. Itaya, K. Shibayama, H. Akahoshi, S. Toshima, J. Appl. Phys., 53 (1982) 804.
- [5] R. J. Colton, A.M. Guzman, J.W.Rabolis, J. Appl. Phys., 49 (1978) 409.
- [6] L.D. Burke, E.J.M. O'Sullivan, J. Electroanal. Chem., 111 (1980) 383.
- [7] I. Shimizu, M. Shizukuishi, E. Inoue, J. Appl. Phys., 50 (1979) 4027.
- [8] D. Tench, L.F. Warren, J. Electrochem. Soc., 130 (1983) 869.
- [9] S. Gottesfeld, J. Electrochem. Soc., 127 (1980) 272.
- [10] O. Takai, Proceedings of the 3th International Display Research Conference (Society for Information Display and the Institute of Television Engineers of Japan, Kobe, 1983), p.58
- [11] H.Akaboshi, S. Toshima, K. Itaya, J. Phys. Chem., 85 (1981) 818.
- [12] F.B. Kaufman, A.H. Schroeder, E.M. Engler, U.U. Patel, Appl. Phys. Lett. 36 (1980)
- [13] K. Kaneko, K. Yoshino, Y. Inunishi, Jpn. J. Appl. Phys., 22 (1983) L412.
- [14] 山名昌男, 応用物理, 48 (1979) 441.
- [15] T. Kobayashi, H. Yonezawa, H. Tamura, J. Electroanal. Chem., 177 (1984)
- [16] 矢野潤, 木谷皓, 佐々木和夫, 日化代 52 回 春季年会講演要旨集 p.1324
- [17] J. Livage, J. Lemerle, Ann. Rev. Sci., 12 (1982) 103.
- [18] H. Yamamoto, T. Sugiyama, M. Tanaka, Tpn. J. Appl. Phys., 24 (1985) L305.

- [19] S. Tsuchiya, S. Higuchi, A. Yamashita, Proceedings of the 3th International Display Research Conference (Society for Information Display and the Institute of Television Engineers of Japan, Kobe, 1983), p.388
- [20] 丹羽達雄, 化学工業, 36 (1985) 198.
- [21] M. Green, D. Richman, Thin Solid Films 24 (1974) L45.
- [22] M. Green, K. Kang, Thin Solid Films 40 (1977) L19.
- [23] G.C. Barna, J. Electron Mater 8 (1979) 153.
- [24] M. Miyamura, S. Tomura, A. Imai, S. Inomata, Solid State Ionics 3/4 (1981) 149.
- [25] S.K. Mohapatora, G.D. Boyd, F.G. Storz, S. Wagner, F. Wudl, J. Electrochem. Soc., 126 (1979) 805.
- [26] A.T. Howe, S.H. Sheffield, P.E. Childsand, M.G. Shilton, Thin Solid Films 67 (1980) 365
- [27] 松平長久, 吉田兼紀, 電子技術, 26 (1984) 59.
- [28] J.P. Randin, J. Electrochem. Soc., 129 (1982) 1215.
- [29] W.C. Dautremont-Smith, G. Beni, L.M. Schiavone, J.L. Shay, Appl. Phys.

Lett. 35 (1979) 565.

[30] L.M. Schiavone, W.C. Dautremont-Smith, G. Beni, J.L. Shay, Appl. Phys.

Lett. 35 (1979) 823.

- [31] M. Shizukuishi, E. Kaga, I. Shimizu, H. Kokado, E. Inoue, Jpn. J. Appl. Phys., 20 (1981) 581.
- [32] H.J. Stocker, S. Singh, L.G. Van Uitert, G. Zydzik, J. Appl. Phys., 50 (1979) 2993.
- [33] 高橋陽介, 丹羽達雄, 工業化学, 31 (1983) 48.
- [34] T. Saito, Y. Ushio, M. Yamada, T. Niwa, Solid State Ionics 40/41 (1990) 499.
- [35] M. Duggan, T. Saito, T. Niwa, Solid State Ionics 62 (1993) 15.

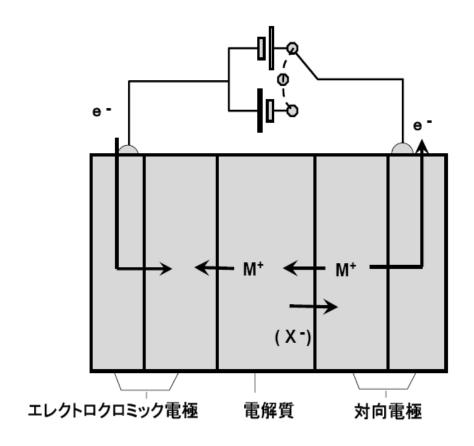


図 1-1 典型的なエレクトロクロミック素子のモデル図

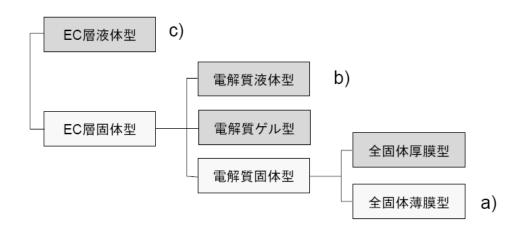


図 1-2 エレクトロクロミック素子の形態的分類

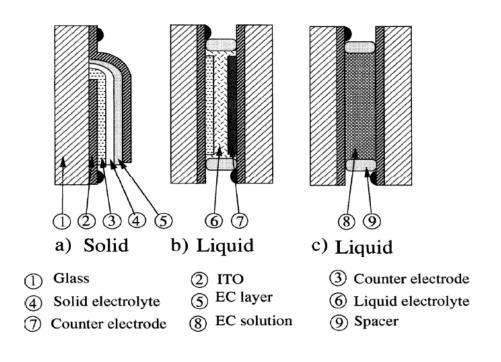


図 1-3 エレクトロクロミック素子の断面模式図

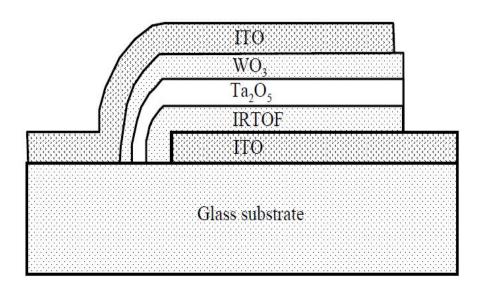


図 1-4 全固体薄膜型エレクトロクロミック素子の断面モデル図

		物 質 名	着色時	色 消色時		k cm²/mC f量](波長)	応答速度	回数	膜 厚
無	還元発色	WO_3 MoO_3 V_2O_5	青青濃緑	無 無 淡黄	0.07~0. 0.02 0.01	1 (633nm) (500nm) (550nm)	100msec	>107	~5000Å ~5000Å
機	酸化	IrO_X RhO_X NiO_X Cr_2O_3	灰 灰 灰 かっ色 かっ色	無無淡黄	0.03 ~0.01	(633nm) (500nm)	20msec	>107	~1000 Å ~1500 Å ~1500 Å
材料	発	Cl2O3 ブルシアンブルー錯体 ルテニウムパーブル錯体 ベンタシアノカルポニル鉄酸鉄	かっ青紫青	無無無	0.1	(690nm)	100msec	>107	~1300N
	色	InN	かっ色	オレンジ	0.06 0.04	(700nm) (600nm)	~10sec	~	~5000Å
有	還元発色	ヘプチルビオロゲン ポリビオロゲン錯体 テトラチオフルパレン バソフェナンスロリン錯体	紫 紫 緑~紫	無	0.13 0.11 0.05 [2mC/cm	(544nm) (560nm) (515nm)	50msec 1sec 200msec	~10° ~10°	液体 ~2000Å
機材	酸化発色	ポリチオフェン (ポリピロール) スチリル類	青赤青	赤 無 無	[1.3n	mC/cm²] (550nm)	100msec 500msec 500msec	>10 ⁶ >10 ⁵	~2000Å 液体 液体
料	酸化還元発色	希土類フタロシアニン アントラキノン+ピラゾリン	(酸化) 7 (還元) 7 (酸化) 7 (還元) 7	· 無			1sec	~10³	~2000Å 液体

表 1-1 エレクトロクロミック材料

形態	主要な物質名	厚さ	陽イオン
液体	LiClO, プロピレンカー		
	ボネート		
	or + or	1~0.2 mm	Li+
	LiBF ₄ γ-プチルラク		
	トン		
固体	β - Al ₂ O ₃	0.7 mm	Na ⁺
	Ta_2O_5	0.5 μm	H ⁺
	ZrO_2	0.5 µm	H ⁺
	アンチモン酸	0.15 mm	H ⁺
	ウラニウムフォスフェイト	0.1 mm	H+
	リン酸ジルコニウム	20 μm	H ⁺
	パラトルスルフォン酸/尿酸		H ⁺
	poly-AMPS	0.5 mm	H ⁺

表 1-2 電解質材料 (エレクトロクロミック材料が酸化タングステンの場合)

主要な物質名	厚さ	イオン
鉄錯体+ カーポン	0.3 mm	Li ⁺
MnO₂+カーボン	0.3 mm	Li ⁺
W ₁₈ O ₄₉ +V ₆ O ₁₃ +カーポン	0.2 mm	Li ⁺
WO ₃	0.5 μm	H ⁺ ,Li ⁺
結晶化WO ₃	0.5 μm	H ⁺ ,Li ⁺
IrO	0.1 μm	H ⁺ orOH ⁻
NiO	0.2 μm	H ⁺ or OH ⁻
Cr ₂ O ₃	0.2 μm	H ⁺

表 1-3 対向電極材料 (エレクトロクロミック材料が酸化タングステンの場合)

第2章

固体電解質層としての酸化タンタル膜の特性

2-1 序章

われわれは、全固体型エレクトロクロミック素子(図 2-1)の固体電解質として五酸化タンタル膜を初めて注目した。開発した全固体エレクトロクロミック素子は還元発色型材料として酸化タングステン[1]、対向電極膜として酸化発色膜である酸化イリジウム[2]を用いている。今まで報告されている電解質は液体型が多く、固体膜では十分な特性を得ることが出来ていなかった。酸化タンタル膜を固体電解質とすることで全てのエレクトロクロミック素子の成膜プロセスを薄膜のドライプロセスで行うことが出来るようになる。

電解質膜の必要な特性は二つあり、ひとつは着色イオンの伝導性であり、もう一つは電子的な絶縁性である。前者は着色反応として、後者は外部印加電圧が電気化学反応に有効に寄与するために必要である。

真空成膜で作成した膜は成膜条件の変更によりイオン伝導性が変化させられるかを検討する。大面積のECD開発にはイオン導電率を制御することが重要になる[3]。また、1ミクロン程度の厚さで良好なEC特性を示すためには 10^{-7} S/cm以上の導電率が必要であり、小型の素子で 1 秒を切る応答特性を有する素子の開発には $10^{-5}\sim10^{-6}$ S/cm程度以上の導電率が必要になる。酸化タンタル膜のプロトンの伝導性に関しては重要であるが、十分な報告は少ない[5.6]。

この章では酸化タンタル薄膜のイオン伝導性をRFイオンプレーティングの膜と成膜条件を変えたスパッタリングの膜に関して報告する。

2-2 酸化タンタル膜の作成方法及び評価方法

酸化タンタル膜はRFイオンプレーティング法およびRFスパッタリング法で作成した。 いずれもターゲットは99.9%の五酸化タンタルターゲットを用いた。RF スパッタリングの ターゲットは直径3インチで基板との距離は40mmである。成膜はパワー、酸素分圧、全 圧力を変更して作成した。実験条件は表 2-1 に示す。

複素インピーダンス手法は酸化タンタル膜のイオン抵抗を測定するために使われた。図 2-2 にインピーダンス解析に使われるサンプルの形状を示す。下部電極としてITO膜 (10 Ω/ □)を上部電極としてAu蒸着膜(0.4 Ω/□)を用いた。電極の面積は4mm角である。サンプルは作成後取り出した後、すぐにデシケーターに保管した。湿度による影響を軽減するために、インピーダンスの測定は直ちに行った。成膜速度とイオン抵抗を計算するために膜厚計を用いた。酸化タンタル膜の厚さは約1ミクロンメーターに統一した。交流インピーダンスの測定は周波数アナライザーを用いて100mHzから100KHzの周波数レンジで行った。等価回路は図2-3に示す。Reは電極の抵抗であり、Cdは電気二重層によるキャパシタンス、Riはイオン抵抗、Cgは幾何学的なキャパシタンス成分である。

イオン抵抗の温度依存性を測定するために、インピーダンス測定は加熱冷却できるチャンバー内で行った。そのときのサンプルは水の吸着等の誤差を防ぐためにエポキシ樹脂とガラスプレートで封止した。温度測定は -40° 、 -20° 、 0° 、 0° 、 0° 、 0° の温度で実施した。

可視域での透過スペクトルの測定は光学的吸収係数を求めるために行われた。酸化 タンタル膜のFTIR透過スペクトルの測定はO-Hボンドの観測のために用いた。基板 にはシリコンウェーハを用いて、余分な吸収を取り除いた。膜の密度は膜の厚さと重量か ら計算により求めた。

2-3 結果と考察

2-3-1 理論

本研究で使用された酸化タンタル膜は全てX線回折ではアモルファス構造を示した。 それぞれの膜の交流インピーダンスの振る舞いを調べるために複素インピーダンスプロットを使用した。等価回路を仮定して、そのコンピュータシミュレーションは高周波数側でよい一致を見せたが、低い周波数側では乖離がでた。インピーダンス解析から高周波側の半円と実数軸との交点からイオン抵抗 Ri を求めることが出来る。この方法で全てのイオン抵抗値を求めた。図 2-4 に測定したタンタル膜のインピーダンスプロットを示す。イオン抵抗の値は最小自乗法を利用していないため、ある誤差を含む。

イオン抵抗は成膜条件を変えることで $10^{+5}\Omega$ cmから $10^{+10}\Omega$ cmを越す値まで変化した。イオンの低効率の逆数で与えられるイオン伝導率は電荷を運ぶイオンキャリアの密度とその移動度に依存する。これは次のように表すことが出来る。

$$\sigma_{i} = n_{i} q \mu_{i} \qquad (2-1)$$

ここで、 σ_i はイオンキャリアの伝導率、qはイオンキャリアの価数、 μ_i はイオンキャリアの移動度を示す。イオンキャリアの移動度は次のように表すことが出来る。

$$\mu_i = C \exp(-Ea / kT) \qquad (2-2)$$

ここで Ea はイオンの活性化エネルギー、k はボルツマン定数である。T は絶対温度、C は定数 [8]である。

2-3-2 RF スパッタリングによる酸化タンタル膜

イオン導電率は温度とともに指数関数的に増加する。イオンの移動度に対する活性化エネルギーを求めるために、イオン移動度に対し Arrhenius plots を用いた。

図 2-5 はスパッタ膜の4サンプルの Arrhenius plots である。 比較的弱い吸収膜の場合、図 2-6 に示すように光学的な吸収係数(700nmの波長で測定)が変化するにつれて、活性化エネルギーは変化する。図 2-6 と図 2-7 は同じ膜に対して同じ記号を使用している。吸収が増えるにつれて活性化エネルギーは上昇する。光学吸収係数は酸素欠陥の数を反映する。それゆえ、酸素欠陥の数がプロトンの移動度の制御機構に重要な役割を演じていることが類推できる。

膜の吸収係数の差は成膜条件によってもたらされた。RFパワー、圧力、酸素分圧など高スパッタリングパワーと低い酸素分圧が膜の光吸収を増す一方、高い圧力と低いパワーで作成された膜は透明であった。スパッタリングパワー、トータル圧力、酸素分圧に関して測定されたイオン抵抗を図 2-7、図 2-8、図 2-9 にそれぞれ記す。

図 2-7 にイオン抵抗とスパッタリングパワーの関係を示す。 圧力が2パスカルと2. 5パスカルでスパッタリングされたサンプルのデータを示す。黒く塗られたデータ点は吸収膜を示す。酸素の欠陥がかなりの数存在する。 白丸は透明な膜を示す。イオン抵抗はパワーを15Wから200Wに増すにつれて増大し、 $3\times10^{+5}\Omega\,\mathrm{cm}$ から 5. $2\times19^{+9}\Omega\,\mathrm{c}$ m に変化する。大きな変化は100W以上でおこり、成膜速度は15Wから200W にかけて線形に増加するため、膜の密度変化によるプロトンのキャリアの数が減少したことに

よって、イオン抵抗が急激に増加したとは考えにくい。イオン抵抗の増加はイオンの移動 度の変化で起こったと考えられる。移動度の変化は活性化エネルギーの増加によると考 えられる。活性化エネルギーは図 2-6 に示すように光学吸収係数に依存するため、イオ ン抵抗の大きな増加は活性化エネルギーの変化で起こっていると結論できる。

イオン抵抗とスパッタリング圧力の関係は図 2-8 に示す。イオン抵抗は、スパッタリング 圧力が増加するにつれて、指数関数的に減少する。圧力が1.0パスカルから9.5パス カルに変わるとき 5.2×10⁺⁸Ωcm から6.1×10⁺⁶Ωcmに変化する。低い圧力でス パッタした膜はより密度の高い膜になる。スパッタの圧力が減少すればスパッタイオンや スパッタ粒子の平均自由工程が長くなり、基板に到着する粒子やイオンのエネルギーや フラックス(数/面積)を増大させる。フラックスの増加は基板をたたく周期を増やし、膜の 密度を増やすことになる。より密度の高い膜は水の吸着できる表面がより少なくなる。酸 化タンタル膜表面に吸着した水が強くプロトン伝導に影響を与えることが報告されている [6]。

プロトンは伝導イオンであるので、吸着した水が少なくなれば、伝導に利用できるプロトンが減り、抵抗が高くなる。イオン抵抗と酸素分圧の関係は図 2-9 に示す。サンプルはパワー100W、圧力2.0パスカルで作成した。同様な結果は異なるパワーや圧力で作成したサンプルでも得られている。黒く塗られたポイントは吸収膜を示し、酸素欠陥を多く有する膜である。白抜きのポイントは透明な膜である。イオン抵抗は酸素分圧が透明な膜を作成する領域と吸収膜をもたらす領域の境目の領域で最小となる。イオン抵抗の急激な変化は吸収膜と透明膜の活性化エネルギーの差として説明できる。酸素分圧が着色膜と透明膜の境より上に増えていくにつれてイオン抵抗は増大する。この増加はプロトンの移動度は同じであるので、プロトンの密度の減少によると説明出来る。膜の密度は酸素分圧が増加するにつれて高くなる。そのため、吸着水は減少し、利用可能なプロトンも減少する。

酸素分圧のわずかな増加が成膜速度を大きく落とす。成膜速度の減少はターゲット表面の還元された部分の減少によると思われる。五酸化タンタルターゲットの還元領域は酸化された領域のスパッターイールドよりも高い。ターゲット表面が還元領域で覆われると基板に到達した粒子は還元状態を含む。これらの粒子はターゲットから運んできた大きなエネルギーを消費する。このため、基板における表面拡散エネルギーが減少する。表面拡散エネルギーが小さいとき、膜構造を柱状にするシャドーイング効果が現れる。酸素分圧が増加するとより多くの酸素がターゲットにおいて置き換えられ、基板の酸素量が増大する。

ターゲットの酸化はエネルギーの消費をすくなくするため基板表面における表面拡散エネルギーが増加する。表面拡散エネルギーの増加はシャドーイング効果を少なくし、膜質を高密度にする。膜の密度が増大するとプロトンの吸着する表面が減少し、膜のイオン抵抗を増加させる。

2-3-3 RF イオンプレーティングによる酸化タンタル膜

RFスパッタで作成した透明膜のイオンコンダクティビティーは、数オーダーの差が存在する。イオンプレーティングで作成した酸化タンタルの膜はスパッターで作成した膜より数桁以上高いイオンコンダクティビティーを有している。図 2-10 はイオンプレーティング膜の近赤外の透過スペクトルを示す。 3000cm⁻¹から3500cm⁻¹の間にブロードなOーH振動による吸収が観測された。全体的なバックグランドのカーブの増加は薄膜の干渉の効果である。スパッタ膜の膜にはこの吸収は観測されなかった。この膜を120℃でアニール行ったところ、OーH振動による吸収は減少した。この膜のインピーダンスプロットの変化を図 2-11 に示すがアニール後、膜のイオンコンダクティビティーは1.5×10⁻⁵S/cmから 2.3×10⁻⁶S/cmに明らかに減少した。スパッタ膜のパッキングデン

シティーは透明な膜で54% - 55%、RFイオンプレーティング膜で44%であった。これらの値は、膜は高いポロシティーと大きな表面積を持つことを意味する。イオンコンダクティビティーはパッキングデンシティーが高くなるにつれて、減少し、高温のアニーリングにより脱水酸化で減少する。それゆえ酸化タンタル中のプロトンの伝導はチャネル表面に吸着した水から生じており、コンダクティビティーは膜中の水分に依存すると結論できる。スパッタで作成した膜のFTIRの測定ではこの水分による吸収を観測できなかった。酸化タンタルの膜は触媒反応において固体酸の働きをすることがしられており、全固体型のECDのサイクリックボルタモグラムもWO。 / H₂SO4 / IrO2のサイクリックボルタモグラムと良く似た働きをする。これらの事実から吸着水はプロトンに解離し、膜中表面をマイグレートすると考えられる。なお、RFスパッタによる透明な膜とRFイオンプレーティングの透明な膜のストイキオメトリーは、光学的測定から全て透明で屈折率も同じ値であり、ほぼ同じであると考えられる。

FTIR透過スペクトルはH₃O⁺の振動モード(3000cm⁻¹から3500cm⁻¹)吸収が観測される。薄膜の干渉による効果と吸収強度の低さのために定量的な水の解析はできなかった。これらの膜の伝導機構は、酸化タンタル膜の柱状構造の表面に着くOHサイトに沿ってプロトンがホッピングしていくことにより起こっていると考えられている。活性化エネルギーの変化の説明は酸素欠陥の増大により吸着したOHの数が変化し、ホッピングする距離が伸びたことに起因すると考えられる。

2-4 結論

酸化タンタル薄膜を真空成膜法で作成しイオン抵抗を交流インピーダンス法で測定した。RFスパッタリングで作成した透明な酸化タンタル膜は最大で $10^{-7}\sim10^{-8}$ S/cm と小さな値をしめしたのに対して、RFイオンプレーティングの膜は安定して 1.5×10^{-5}

S/cmの伝導率を示した。

RFスパッタの膜において、イオンの移動度の活性化エネルギーは透明な膜においては一定であるが、光学的な吸収膜につれて増加し、吸収係数は、酸素欠陥の数に関連し、この欠陥が酸化タンタル膜の移動度の制御に重要な役割を担っていると考えられる。イオン抵抗は吸収膜から透明膜に変化する酸素分圧でミニマムになることを示した。RFイオンプレーティングで作成した膜が、RFスパッタリングで作成した膜より高い導電性を有しており、高いイオン伝導性の膜の重点密度は低く、赤外にOーH吸収を有していた。膜中の表面に吸着した水が酸化タンタル膜のプロトン伝導に大きな影響を与えていると考えられる。

RFイオンプレーティングの酸化タンタル膜はスパッタの膜に比べて全固体型の透明な固体電解質として向くと考えることができる。

関連論文

- [i] Properties of tantalum oxide thin film for solid electrolyte.
- T. Saito, Y. Ushio, M. Yamada, T. Niwa, Solid State Ionics 40-41 (Pt1) (1990) 499.
- [ii] Ionic conductivity of tantalum oxide by rf sputtering.
- M. Duggan, T. Saito, T. Niwa, Solid State Ionics 62 (1-2) (1993) 15.

参照文献

- [1] T. Niwa, K. Uchikawa, T. Endo, Proceedings of the 6th International Display Research Conference (Society for Information Display and the Institute of Television Engineers of Japan, Tokyo, 1986), p. 372.
- [2]W.C. Dautremount-Smith, Display 3 (1982) 3.
- [3] J. Nagai, Electrochimica Acta 46 (2001) 2049.
- [4] V. Truoung, F.E. Girouard, P.S. Ashrit, Ion Conductor, SPIE Institute Series, Vol. IS4 (1900) pp. 386–387.
- [5]D.A. Vermilyea, J. Phys. Chem. Solids 26 (1965) 133.
- [6] T. Saito, Y. Ushio, M. Yamada, T. Niwa, Solid State Ionics 40/41 (1990) 499.
- [7]J.R. Macdonald, J.A. Garber, J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 1022
- [8]W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlman, Introduction to Ceramics (Wiley, New York 1976) pp.887–910.
- [9]J.A. Thomton, A.S.Penfold, Thin Film Processes, (Academic Press, New york, 1978) p.85.

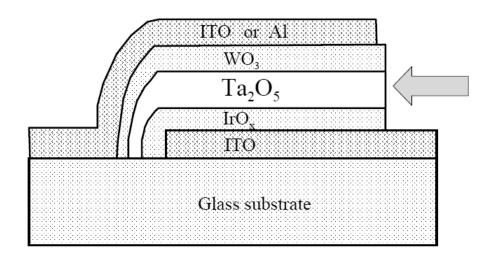


図 2-1 固体電解質層として五酸化タンタル膜を有する 薄膜型エレクトロクロミック素子の断面構造

Experimental conditions of film preparation by RF ionplating

Target Ta2O5 99.9% EB
gas Oxygen
Total pressure 4x10⁻² Pa
Rf power 500 W
Target substrate distance 450 mm
Film thickness 650 nm

Experimental conditions of film preparation by sputtering

Target	Ta205	99.9%	3 inches in diameter
Sputtering gas	Ar		
Total pressure	1.0 -9.5	Pa	
Oxygen partial pressure	0 - 0.08	Pa	
Rf power	15-200	W	
Target substrate distance	40 mm		
Film thickness	$1 \mu m$		

表 2-1 酸化タンタル膜の成膜条件

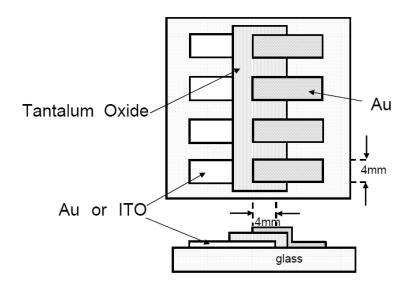


図 2-2 複素インピーダンスの測定用素子の構造

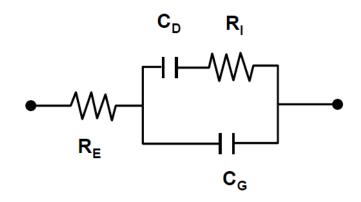


図 2-3 図 2-2 の素子の等価回路

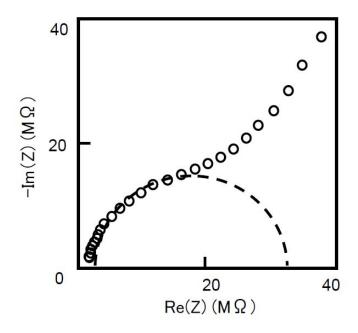


図 2-4 酸化タンタル膜のインピーダンスプロット

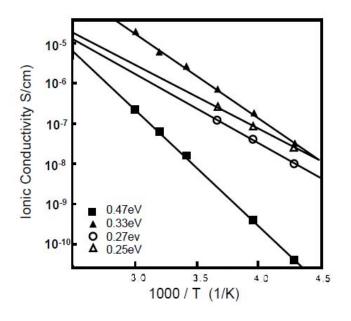


図 2-5 酸化タンタル膜のイオン導電性のアウレニウスプロット

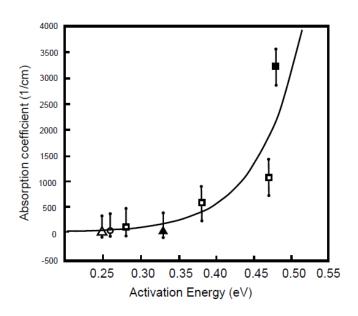


図 2-6 光学的吸収係数とイオン移動度の活性化エネルギー (□以外のシンボルは図 2-5 と共通)

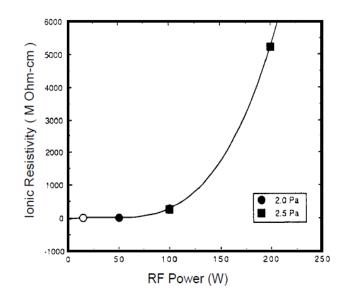


図 2-7 酸素導入がないときの RF パワーとイオン抵抗の関係

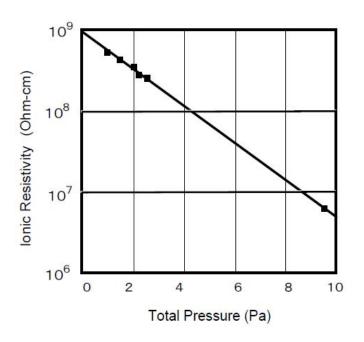


図 2-8 酸化タンタル膜のスパッタ圧力とイオン抵抗の関係

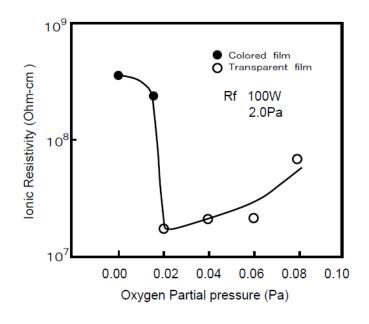


図 2-9 酸化タンタル膜のイオン抵抗の酸素分圧依存性

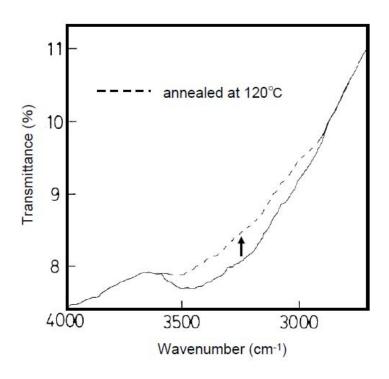


図 2-10 RF イオンレーティング五酸化タンタル膜の 120℃アニール前後の赤外域透過率

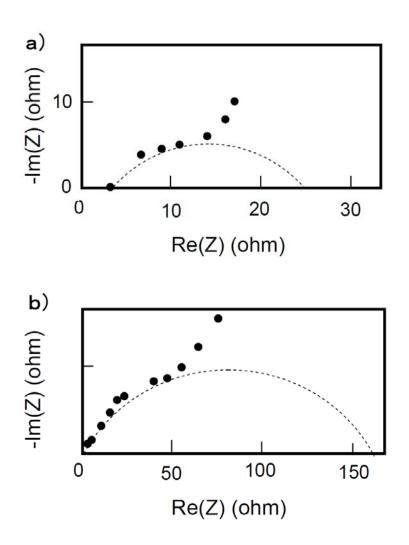


図 2-11 酸化タンタル膜のインピーダンスプロット a)作成時 b)120℃熱処理後

第3章

陽極酸化イリジウムを対向電極にした 全固体型エレクトロクロミック素子の特性

3-1 序章

エレクトロクロミック素子は紙に印刷された図や文字と同じような品位を持つ理想的な表示素子と考えられてきた。液晶とほぼ同じ時期に素子の形として発明された[1]。まだ、表示としては限られた製品の一部で使われているだけで広く普及しているとはいえないが、多くの開発が進んでいる[2]。

近年の表示に対する要求のかなりの部分を液晶素子が満たしてしまったため、相対 的にエレクトロクロミック素子の表示としての魅力が減少しているが、表示応用に求めら れる多様性のため、電子ペーパーへの応用を目的とした多色化の試み[3]など開発は続 いている。

一方、光制御型素子として考えてみたとき、用途を選べば、液晶素子より優れた特性を有しており、自動車用防眩ミラー等として実用化は進められている[4]。また、EC の性能を向上する試み[5]や、透明に出来る調光ミラー[6]も考えられている。

本報告では酸化タングステン膜をエレクトロクロミック電極とし、対向電極を酸化イリジウム膜とする全固体型エレクトロクロミック素子に付いて、その特性を示し、その素子の解析を交流インピーダンス法による測定を行い、結果を報告する。また、本提案する素子が、水溶液電解質系との類似性から、その素子が劣化に強い可能性を理論的に説明する。

3-2 全固体型エレクトロクロミック素子の作成及び評価法

われわれが開発した素子は全固体薄膜型素子[5,8]であり、ドライプロセスの真空薄膜 形成法で作る。今回の解析にあたってはシンプルにするために対向電極として酸化イリ ジウムを用いた素子を対象とする。全固体薄膜型エレクトロクロミック素子の構造を図 3-1に示す。作成条件を表 3-1 に示す。

ガラス基板電極上にITO透明電極層をRFイオンプレーティングで120nm作成した。 面積抵抗は10 2 / cm²程度である。下部電極取り出しパターニングのためのエッチング を行った後、イリジウムの酸化膜をRFイオンプレーティングの手法を用いて酸素ガス中 で成膜した。ターゲットは金属のインゴットを電子銃で加熱する。RFイオンプレーティン グは膜の付着力を向上させるが、イリジウムは通常の蒸着手法では十分な酸化が行えな いため、成膜後、1規定の硫酸中で陽極酸化することにより、酸化イリジウムの膜を作成 した。厚さは40nm。エレクトロクロミック性を有するイリジウムの作成方法についてはイリ ジウムとスズを同時に蒸着する[5]など、いくつかの報告[9-11]があるが、本報告では陽 極酸化イリジウム膜[8]を用いた。

陽極酸化イリジウム膜の上に酸化タンタルの膜を700nm作成した。ターゲットは五酸化タンタルの焼結体を用いた。酸化タンタルは電子銃で加熱され、低級酸化物に一旦、溶融してから、飛び出す。通常の蒸着では吸収が発生するために、酸素ガス中のイオンプレーティング法で作成した。その後、三酸化タングステンの焼結体をターゲットにし、三酸化タングステンの膜を通常の蒸着法で作成した。厚さは500nmである。上部電極として、120nmのITO膜を同じくRFイオンプレーティングを使い作成した。面積抵抗は30Ω/cm²程度である。基板温度は電子銃からの輻射熱で変動するが、ほぼ200℃に維持した。作成した素子は素子とガラスでエポキシ樹脂をはさみ封止を行っている。

表示面積が0.5cm²の透過型のエレクトロクロミック素子が実験に用いられた。コネクターを介してITO電極に電気接続をとった。コネクターは金メッキした金属細線をシリコンゴムに埋め込んだものであり、その接触抵抗値は無視できるくらい小さな値である。100kヘルツを越える周波数あたりから、リード線が作るインダクターの影響が大きくなる。そのため配線の長さは極力小さくした。測定の周波数は1メガヘルツから5ヘルツまで変調交流電圧0.1ボルトを加え測定した。変調電圧はノイズの小さな領域で0.01Vから0.1 Vまで変化させ、インピーダンスの測定値に影響を与えないことを確認して、条件を設定した。インピーダンスの測定には5Hzから1MHzの高周波領域ではYHP4192ALFインピーダンスアナライザーを用い、0.1Hzから100kHzの低周波領域ではNF回路周波数特性分析機5720を用いた。

3-3 結果と考察

3-3-1 エレクトロクロミック素子の着色メカニズム

エレクトロクロミック素子の着色メカニズムを以下で説明する。上部電極と酸化タングステンの部分がエレクトロクロミック電極部を、ITO透明電極膜と酸化イリジウム膜が対向電極部を形成する。素子の安定な状態は、消色状態であり、ほぼ透明な状態になる。上部電極が負になるように上部電極と下部電極間に電圧を印加すると以下の反応が起こり、着色する。

1) エレクトロクロミック電極部

$$WO_3$$
 + xH^+ + $xe^ \rightarrow$ H_xWO_3 透明 還元反応 青色

2) 固体電解質部

$$xH_2O \rightarrow xH^+ + xOH^-$$

膜中に含まれる微量の水分

3) 対向電極部

$$\operatorname{Ir}^{3+}$$
 + xOH^{+} - xe^{-} \to $\operatorname{Ir}(\operatorname{OH})_{\operatorname{x}}$ 透明 酸化反応 灰色

上部電極が負になるように下部電極間に外部電池をつなげば、反応は右の方向に進む。図 3-2 のように着色イオンであるプロトンは固体電解質層を通り、電子は外部回路を通る。外部電池をはずし、回路をオープンにすることで、素子は安定な状態である消色状態に戻ろうとするが、固体電解質層は電子に対しては通りにくいために、電子の通路がなくなり、左側に反応を進めることができず、起電力を残したまま着色状態を維持する。これがメモリー性であり、固体電解質の電子に対する絶縁性により、メモリー時間が決まる。上部電極と下部電極を短絡するか、逆電圧を印加することにより、着色と逆反応(左側への反応が生じて消色する。

3-3-2 交流インピーダンス法による測定原理

複素インピーダンス法とは素子に電圧を印加したときに流れる電流の振幅と位相から 素子の内部で起こっている反応を解析する手法である。一定の直流電圧を素子に印加 して平衡状態に到達させた後、十分に小さな交流電圧を直流電圧に重ねて加えて測定する。

測定された応答から、抵抗やコンデンサー成分に分解し、それを組み合わせた等価 回路を作る。この等価回路の意味する解析により、素子のさまざまな特性値を求めること が可能になる。液体型素子とは異なり参照電極を挿入しにくい固体型の素子の場合に は、各層での働きを分離するためには、この方法は重要な解析法である。参照電極のか わりに薄膜電極を電解層膜とエレクトロクロミック膜の間に成膜を試みた報告はある。しか し、膜を挿入することでその電極膜が着色の機構に影響を与えるため、十分な解明はな されていない。

スタンフォード大学のHoらは次のような系で理論計算を行った[10]。図 3-3 に示すように、(EC物質と電解質)の界面で、イオンと電子が結合し、そこで出来た中性の着色種が濃度拡散によって着色が進むモデルである。EC材料としては酸化タングステンの場合、着色イオンとしてプロトンの場合のモデル図を示す。

彼らはエレクトロクトミック層の膜厚が有限のときは、系の等価回路がチャージトランスファー抵抗RとZ'。で表されるインピーダンスとの和になることを見出した。周波数が増すにつれて等価回路が変わっていく様子を図 3-4 に示している。

領域1)Z'。は低周波側では中性着色種の拡散速度により決り、コンデンサー C_w と抵抗 R_w の直列の等価回路になる。 C_w と R_w は次のように表される。

$$C_{W} = \frac{zFta}{V_{M}(dE/dy)}$$
 (3-1)

$$R_{W} = \frac{V_{M}}{zFa} \frac{t}{3D} \left(dE / dy \right) \tag{3-2}$$

ここで z は着色種が運ぶ価数である。Vm、t、a、E、y はそれぞれモル体積、膜厚、

面積、電場、モル濃度を示す。 F はファラデー数で、D は化学的拡散定数である。 次の関係が成立し、C₁とR₁の積から拡散定数を求めることが出来る。

$$C_W R_W = t^2 / 3D \tag{3-3}$$

領域2) 周波数が増すにつれて膜厚が有限である影響は無視でき、Z'。。はワーブルグインピーダンスと等しくなる。

$$Z_W' = Z_W = A/\sqrt{\omega} - jA/\sqrt{\omega} \tag{3-4}$$

$$A = \frac{V_M \left(dE/dy \right)}{\sqrt{2}zF\sqrt{D}a} \tag{3-5}$$

領域3)さらに周波数が高くなると、Zは十分に小さくなる。そのとき、系のインピーダンスはチャージトランスファー抵抗に等しくなる。

等価回路と複素インピーダンスプロットは図 3-4 に示すような形状になる。等価回路は上で述べたように周波数が増加するにつれて変化する。プロットの横軸はインピーダンスの実数部分であり、縦軸はインピーダンスの虚数部分である。低周波側の 1 の領域では縦軸に平行なコンデンサー成分特有の形状となり、外挿した線と横軸の交わるところが、R+R_wの値となる。

周波数が増すにつれて、ワーブルグインピーダンスになる領域ではグラフの傾きは 45° の直線となる。さらに、周波数が増すにつれてインピーダンスの複素数部は 0 になり、系のインピーダンスはRの値に近づく。

この考え方をもとにして全固体型エレクトロクロミック素子の等価回路を図 3-5 に示すように考えた。下部電極抵抗 Re_1 と酸化タングステンのインピーダンス Z_W 、酸化タングステンと酸化タンタルの界面でのチャージトランスファー抵抗 θ_W 、酸化タンタルのイオン抵

抗 R_H 、酸化タンタルと酸化イリジウムの界面でのチャージトランスファー抵抗 θ_I 、酸化イリジウムのインピーダンス Z_I 、上部電極抵抗 Re_2 の直列接続に、素子の幾何学的形状により出来るコンデンサー成分 C_G の並列接続の回路と仮定した。

領域 1)

1Hz以下におけるZはRとCの直列回路と近似することができ、幾何学的なコンデンサーは無視できる。そのため、グラフは垂直な直線になる。

領域 2)

100Hz程度の領域では Z はワーブルグインピーダンスになり、45 度の傾きを持つ。

領域 3)

100kHz以上では、並列のコンデンサー成分が寄与し始め、Z は無視できる領域になり、 半円を描く。

半円と横軸の交点から求められる抵抗値は次のようにと考えることが出来る。

抵抗の小さい側
$$R_1 = R_{e1} + R_{e2}$$
 (3-6)

抵抗の大きい側
$$R_2 = R_1 + \theta_W + R_H + \theta_I$$
 (3-7)

領域 4) 1MHz以上の領域では系のインピーダンスは電極の抵抗成分だけとなる。R₀ の値はほぼ電極の抵抗値の値と一致する。

このモデルの周波数応答による複素インピーダンスプロットの形状は図 3-6 のようになる。 先に示した単層膜のモデルと低周波側での振舞いは図 3-4 と良く似ているが、高周波側では半円の形になるところが、図 3-4 と異なる。

3-3-3 エレクトロクロミック素子の特性

図3-7に作成した全固体型のECD素子のサイクリックボルタモグラムと633nmで測定した透過率変化を示す。サイクリックボルタモグラムの形状は横軸に対して対称形をしており、注入電荷量と抽出電荷量がほぼ等しい値になる。透過率変化もヒステリシスが少なく、良好な可逆反応をしていることがわかる。このサイクリックボルタモグラムの形状は陽極酸化イリジウム膜の硫酸水溶液中でのサイクリックボルタモグラムと良く似ている。酸化イリジウム膜はほぼ全て3価から4価へ価数の変化をしており、酸化タングステン膜はタングステンで価数変化しているのは10%以下である。そのため、着色電圧をスキャンしたとき、大きな電圧の変化部分はイリジウム側に掛かり、サイクリックボルタモグラムの形がイリジウム膜に似る。

図 3-8 に透明電極の影響がほぼ無視できる小さな素子に1.35Vの矩形波を印加したときの電流透過率特性を示す。着色イオンとしてプロトンを利用しているため、応答速度はECDとしては速く100msのオーダーであり、また、透過率は1秒以内に一定の値になる。透過率の変化する電圧の符号反転時に大きな電流がながれ、透過率が一定のとき、電流は小さくなる。着色時よりも消色時のほうが応答速度は速い。この素子は1000万回程度の連続サイクルを行っても、着消色特性に大きな変化はない。

図 3-9 に素子の分光透過率を示す。この素子は封止ガラスでエポキシ樹脂をはさみ 封止を行っている。素子の透過率は可視域で70%以上あり、フレネル反射を除けば、吸 収の少ない、かなり透明な状態である。電圧により、透過率を変化させることができ、最 大1.5Vくらいの印加になる。1.5Vを超える電圧ではサイドリアクションが、発生し、水 の電気分解によるガス発生のため劣化するモードが起こる。

3-3-4 複素インピーダンス測定

図 3-10(a)、10(b)は作成したエレクトロクロミック素子を測定した複素インピーダンスプロットである。図 3-10(a)に5Hzから1MHzまでの測定結果を、図 3-10(b)に0. 1Hzから1 00KHzまでの測定結果を示す。エレクトロクロミック素子へのバイアス電圧は着色方向に1Vを印加し、ほぼ平衡状態になってから測定した。図 3-10 は図 3-6 とほぼ同じ形状をしており、図 3-5 のモデルを使い解析を行うことが出来る。

図 3-11 は素子の印加電圧を-1V から1V まで変化させたときのプロットであるが、グラフは印加電圧により大きく変化していく。特に消色電圧側では大きいが、着色電圧側の0.5V以上の電圧では大きな変化はなくグラフはほぼ同じ形状になる。

図 3-12 に示すように着色電圧を変えると、 R_2 - R_1 の値は着色電圧0. 5V以上ではあまり変化しないが、0. 4V以下では大きく変化する。着色電圧0. 4Vで注入される電化量は着色電化量の五分の一に過ぎず、チャージトランスファ抵抗の変化がこの程度の水素濃度で急激に小さくなるとは考えにくい。着色電圧0. 5V以上でチャージトランスファー抵抗が電解質のイオン抵抗の値に比べて十分に小さくなったと考えることが妥当である。したがって着色電圧 0. 5V以上では R_2 - R_1 の値はほぼイオン抵抗RHの値になったと考えられる。 20° Cでの電解質層のイオンコンダクティビティは 3×10^{-6} S/cmである。この値は水溶液中で測定された報告とオーダーは一致する[11,12]。

次に図 3-13 は着色電圧0. 7ボルトのとき、ECDの温度を変化させた特性のプロットである。-40℃から60℃まで測定したが、温度が低くなるにつれて相似形で大きくなる。この着色電圧付近では R_2 - R_1 の値はイオン抵抗の値であるので、この特性から五酸化タンタルのイオン抵抗の活性化エネルギー0. 31eVを得ることが出来る。この値は五酸化タンタル膜だけを電極で挟んで測定した値とほぼ同じ値を示す[15,16]。

図 3-14 に透過率が半減する時間(応答時間)とR₂-R₁の温度変化を示す。2つの特

性が良く一致して変化する。高温になるにつれて傾きが小さくなっていくのは電極抵抗とイオン抵抗の大きさが近づいていくためである。これは上部電極と下部電極と電解質が平面状にサンドイッチされているためで等価回路が電極抵抗とイオン抵抗の単純な直列回路とならないことによる。素子に注入される電荷量は7mC/cm² この素子が、0.2secでチャージするためには35mAの平均電流が流れる。1ミクロンの膜厚とすると応答特性がイオン抵抗によって決まるとすると、35mA×3.3×10²= 1Vのオーダーになり、リーゾナブルな見積もりになる。

図 3-14 には表示面積が0.5cm²の素子の特性に加えて150cm²の素子の応答速度の温度依存性を示す。大きな素子は透明電極の抵抗が大きいため、高温での応答特性は速くはならず、常温付近では、透明電極の抵抗が応答速度に大きな影響を与えている。電極抵抗よりイオン抵抗が十分大きくなる低温では、傾きが等しく、イオン抵抗の値により応答速度が決められている。高温で着色したときには取り出し電極に近い部分から着色が始まり、取り出し電極から遠い中央部が遅く色着くことからも電極抵抗律速であることがわかる。

次に図 3-15 に真空に暴露したときのインピーダンスプロットと図 3-16 にイオン抵抗と 応答時間について真空中に放置した時間による変化を調べた。環境の影響を調べるためにこの素子は封止せずに測定した。素子は膜中に含まれる水により着色イオンがはこばれる。真空中に放置されれば急速に物理吸着水が減少し、イオン抵抗が大きくなり、それに伴い応答時間も長くなる。この実験においても応答時間とイオン抵抗は良く似た 特性を示しており、着消色時間は電解質抵抗に大きく依存していることが確認できた。

素子構造から酸化タングステンの膜は電解質の役割も果たしていると考えることが出来る。小さな面積の素子で電解質の抵抗が応答速度を決めている。酸化タングステンのほうが、膜質が密でなく物理吸着水を多く含み、五酸化タンタル膜よりも雰囲気の影響を受けると推測できる。

3-3-5 エレクトロクロミック素子の自己補償特性

酸化タングステンの駆動や耐熱テストによる劣化は水分が含まれる系では比較的大きくなり、信頼性を高めることが課題であった。酸化イリジウム膜を対極とする素子にはこの 劣化を低減させる作用のあることを示す。

図3-17は電解質を硫酸に置き換えたエレクトロクロミック素子の実験系である。固体型素子と同じように酸化タングステン電極と酸化イリジウム電極の間に三角波を印加してサイクリックボルタモグラムを取ると同時に、参照電極からの酸化タングステン電極、及び酸化イリジウム電極の電位をモニターした。図 3-18a)は100mV/secで測定したときの素子図 3-17のサイクリックボルタモグラムであり、図 3-18b)の縦軸は上記測定時の酸化イリジウム電極の電極電位と酸化タングステンの電極電位をそれぞれプロットしてある。着色側(印加電圧が正側)では、タングステンは還元反応で着色し、イリジウムは酸化反応で着色する。酸化イリジウムの電位が大きく変化しており、サイクリックボルタモグラムの形状が正電圧側で酸化イリジウム膜の特徴を示すことになる。印加する電圧の多くは酸化イリジウム側に分配されるため、着色電荷量もイリジウム膜の厚さに依存するようになる。消色電圧側では酸化タングステンの電位が大きくほぼ比例的に変化する。これは、タングステン膜が絶縁体となり、コンデンサーと同じような振る舞いを示すためである。電荷量はそのため、低くなり、消色電圧側では注入される電荷は非常に少なくなる。

図 3-19 に比較のための実験系の素子構造を示す。a)は全固体透過型のエレクトロクロミック素子と 1 規定の硫酸を電解質とする素子の模式図である。図 3-20 にそれぞれのサイクリックボルタモグラムを示す。サイクリックボルタムグラムの形状は両者とも良く似ており固体電解質としての五酸化タンタル膜は硫酸と同じ働きをしていると類推できる。

これらのことから、水溶液系でそれぞれ独立に調べられた電極反応の特性を固体型の特性の解析に使用しても近似的には問題ないと考えた。硫酸水溶液中での酸化タングステン、及び酸化イリジウム膜の起電力は次のように報告されている。

酸化タングステン[16]

$$E^{W} = E_{0}^{W} + bx - kT \ln(x/1 - x)^{2}$$
 (3-8)

酸化イリジウム[17]

$$E^{I} = E_{0}^{I} + kT \ln(q/1 - q)^{3}$$
 (3-9)

 E_0^w 、 E_0^I は参照電極の選び方に起因する定数であり、bは着色種の相互作用の強さを表すパラメータである。 注入電化量をQとしたとき、 タングステンの $HxWO_3$ のxであらわされる量であり、gングステンの数と等しい量注入されたときをQwとするとx=Q/Qwで表される。イリジウムも同じく、ほぼ全てのイリジウムが価数変化しており、その値をQmaxとすればg=Q/Qmaxとなる。絶対温度Tを含む項

kT ln(x/1-x)²、kT ln(q/1-q)³ は混合のエントロピーを示す。電極電位を説明する近似式は他にも存在するであろうが、これらの式はタングステン、イリジウムの単極の電位の振る舞いを説明している。このような単極電位を有する材料を電極とする2種類のエレクトロクロミック素子を想定する。酸化タングステンは、水分の含まれる反応系では劣化することがわかっており、劣化は電極電位の変化として現われる[16]。この劣化がエレクトロクロミック素子の着色特性に与える影響を考える。二つの対向電極のケースを考える。一つは電荷の出入りの量に関係なく一定の起電力を有する素子の場合、ケースa)と、酸化イリジウム膜を対向電極に持つ場合、ケースb)を、比較して考える。素子の起電力を Ea とすると酸化タングステンと酸化イリジウムの起電力により次のように表される。

ケースa) 通常の素子

$$E_a = E_C - E^W (3-10)$$

ここで Ec は対極電位で定数である。タングステンの電位が ΔE_0^W だけ変化したときの \mathbf{x} の変化量 $\Delta \mathbf{x}$ は以下で与えられる。

$$\Delta x = \left[-b + 2kT / (x - x^2) \right]^{-1} \Delta E_0^W$$
 (3-11)

ケースb) 全固体型の素子

$$E_a = E^I - E^W \tag{3-12}$$

タングステンの電位が ΔE_0^W だけ変化したときの \mathbf{x} の変化量 $\angle \mathbf{x}$ は

$$\Delta x = \left[-b + 2kT / \left(x - x^2 \right) + 3kT / \left(x - hx^2 \right) \right]^{-1} \Delta E_0^W \quad (3-13)$$

$$hx = q \quad \text{for the } V, h = Q_W / Q_{Max} \text{ the } S_0$$

酸化タングステン膜の劣化により10mV電位変動のときを仮定する。つまり、 $\Delta E_0^W = -10$ mV 酸化タングステン膜への注入量と酸化イリジウム膜の注入量は等しいので、タングステンへの注入電化量はタングステン膜が十分可逆的に働く、タングステンの分子数の一割つまり、 $\mathbf{x} = 0.1$ とし、酸化イリジウム膜はそのとき8割のイリジウムが働いているとき $\mathbf{h} = 0.8$ となる。

対向電極が一定の電位のとき x=0.091 → 9%変化

本素子構造のとき x=0.098 → 2%変化

通常の素子構成のケースa)では10ミリボルトの変動で9%少なくなるが、酸化イリジウムを対極とする素子ケースb)の場合2パーセントの変動ですみ、見かけ上の劣化が数分の1になる。

WO₃膜の劣化による電位シフトを、チャージバランスを取ろうとしてIrOx膜は、電位を変化させ、素子の劣化を軽減させる方向に変化すると考えられる。 もともと固体型素子であるため、酸化タングステン膜の劣化は少ないと考えることができるが、環境や経年により劣化が進んだとしても、その劣化を軽減する対向電極の働きにより、長期の信頼性をもつ素子になる。

印加電圧に関する注入電荷量はIrOx膜の厚さが支配的な役割を担っており、一定電圧をかけ続けるとき着色濃度が一定の値になる飽和特性もイリジウム膜に起因する。

3-4 結論

全固体型のエレクトロクロミック素子を5層の薄膜で作成し、その特性を測定した。作成した素子は、五酸化タンタル膜を固体電解質とし、物理吸着水を利用するプロトンを着色イオンとし、安定した着消色特性を持つことを示した。素子の応答速度は0.2秒とかなり速い特性を有していた。複素インピーダンス法を用いて、素子の応答速度は固体電解質のイオン抵抗に律されていることを示した。固体電解質膜のイオン伝導率は3×10⁻⁶ S/cm 活性化エネルギーは0.31eVであることを示した。また、酸化イリジウム膜を対向電極とするエレクトロクロミック素子が劣化に対して、自己補償特性を有しており、長期信頼性を有する可能性を示した。

関連文献

[i] Optical and Electrochemical Properties of All-Solid-state Transmittance-type Electrochromic Devices.

Tatsuo Niwa, Osamu Takai, Thin Solid Films 518 (2010),pp.1722-1727

参照文献

- [1] S.K.Deb, Philosophical Magazine, 27,801(1973)
- [2] A.Ishikawa, A.Sakamoto, T.Niwa, Journal of The Society of Photographic Science and Technology of Japan 60 (5), pp. 303–306, 1997
- [3] M.Higuchi, D.G.Kurth, Chemical Record 7 (4), pp. 203-209 2007
- [4] T.Niwa, K.Uchikawa, T.Endo, proc.Japan Display `86 pp. 372-375 (Society For Information Display)
- [5] Y.Inoue, A.Yamaguchi, T.Fujihara, J.-I.Yamazaki, O.Takai, Journal of the Electrochemical Society 154 (7), pp. J212-J216 2007
- [6] M.Mizuno, T.Niwa, T.Endo, proc. Japan Display `89 pp. 110–113 (Society For Information Display)
- [7] L.M.Schiavone, W.C.Dautremont-Smith, G.Beni, J.L.Shay,

 Journal of the Electrochemical Society 128 (6), pp. 1339-1342 1981
- [8] J.L.Shay, G.Beni, L.M.Schiavone,Applied Physics Letters 33 (11), pp. 942–944 1978

- [9] Y.Sato, K.Ono, T.Kobayoshi, H.Wakabayashi, H. Yamanaka, Journal of the Electrochemical Society 134 (3), pp. 570-575 (1987)
- [10] R.Ho, I.D. Raistrick, R.A.Huggins, J.Electrochem.Soc.127,343,(1980)
- [11] B.Reeichman, A.J.Bard, D. Laser, J.Electrochem.Soc.127,647,(1980)
- [12] Akos Vertes, Robert Schiller, J.Appl.Phys.,54,(1),199,1983
- [13] T.Saito, Y.Ushio, M.Yamada, T. Niwa, Solid State Ionics 40-41 (Pt1), pp. 499-501 (1990)
- [14] M.Duggan, T.Saito, T.Niwa, Solid State Ionics, 62 (1-2), pp.15-20 (1993)
- [15] Th.Pauporté, R. Durand, Journal of Applied Electrochemistry 30 (1), pp. 35–41 (2000)
- [16] R.S.Crandall, B.W.Faughnon, Phys. Rev. B16, 1750, (1980)
- [17] G.Beni, J.L.Shay, Phys. Rev. B21, 364, (1980)

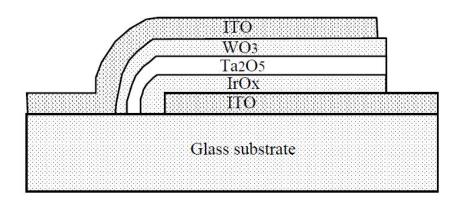


図 3-1 全固体薄膜型エレクトロクロミック素子の構造

Film	Process	Gas	Pressure 10 ⁻² Pa	RF Power	Target	Thickness nm	Rate nm/min
Ir	ion-plating	O ₂	4.0	200	Ir	10	1
Ta ₂ O ₅	ion-plating	O ₂	5.3	400	Ta ₂ O ₅	700	84
WO3	deposition	O ₂	5.3	0	WO3	500	60
ITO	ion-plating	O ₂	3.5	400	ITO	120	17

表 3-1 全固体型エレクトロクロミック素子の製作条件

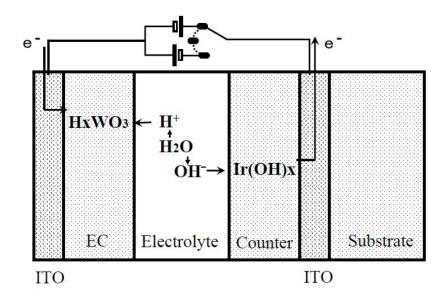


図 3-2 全固体型エレクトロクロミック素子の着色機構

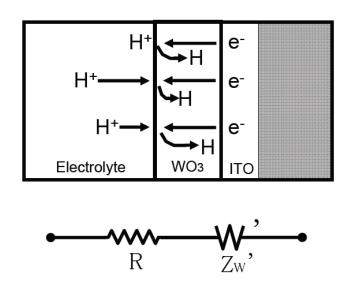
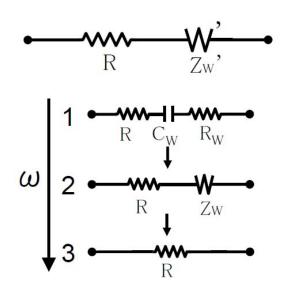


図 3-3 電解質中に置かれた酸化タングステン膜の着色機構 とその等価回路



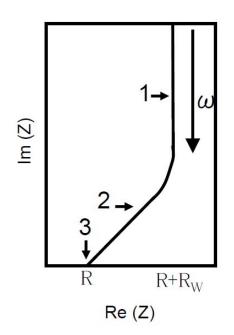
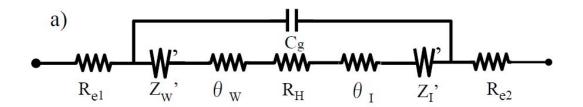


図 3-4 図 3-3 の等価回路とその周波数による近似等価回路



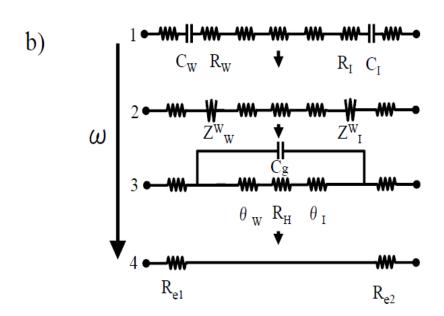
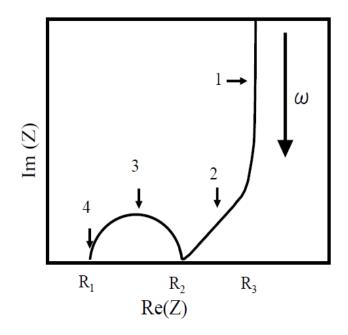


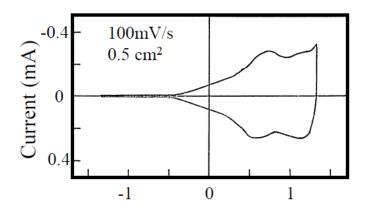
図 3-5 a) 全固体型エレクトロクロミック素子の等価回路

b) 周波数が増すにつれて変化する近似等価回路



$$\begin{split} R_1 &= R_{e1} + R_{e2} \\ R_2 &= R_1 + \theta_W + R_H + \theta_I \\ R_3 &= R_2 + R_W + R_I \end{split}$$

図 3-6 図 3-5 の周波数応答による複素インピーダンスプロット



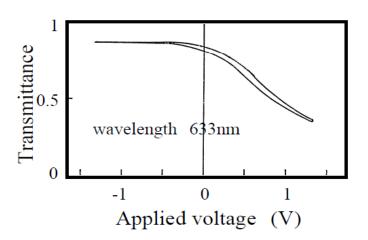
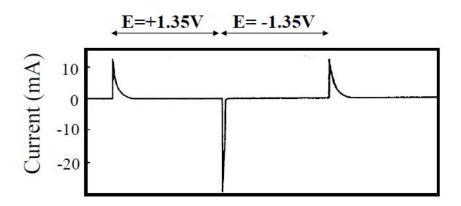


図 3-7 全固体型エレクトロクロミック素子(表示面積0.5cm²)の サイクリックボルタモグラムと透過率変化



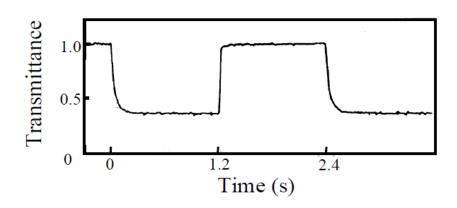


図 3-8 着消色時の電流特性と透過率変化特性 印加電圧 E は着色電圧 1.35V、消色電圧-1.35V

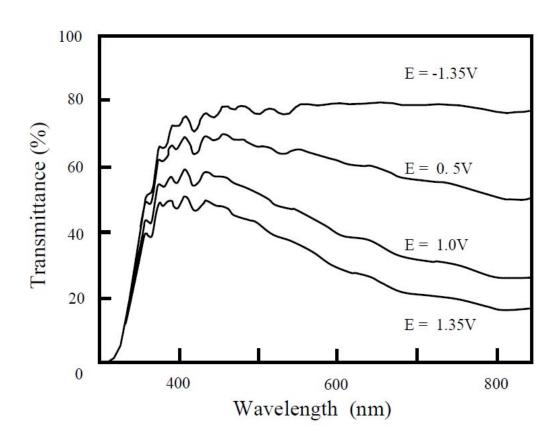


図 3-9 エレクトロクロミック素子の着色電圧(0.5V、1.0V、1.35V)と 消色電圧(-1.35V)印加時の分光透過率

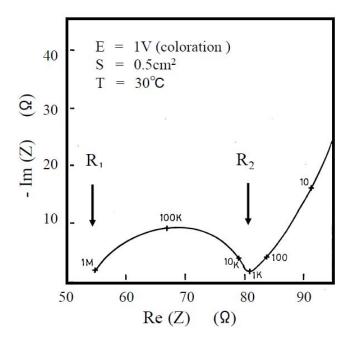


図 3-10(a) エレクトロクロミック素子の複素インピーダンスプロット。 5Hzから 1MHzまでの測定結果

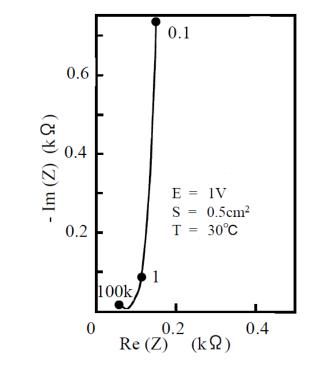


図 3-10(b) エレクトロクロミック素子の複素インピーダンスプロット. 1Hzから 100KHzまで

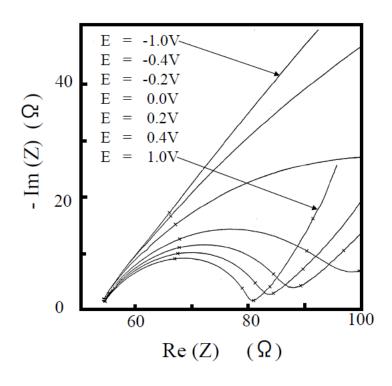


図 3-11 エレクトロクロミック素子の測定した複素インピーダンスプロット -1 V から 1 V ま で

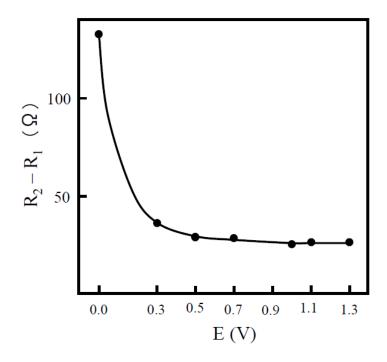


図 3-12 素子の印加電圧を変化させたときの R_2 - R_1

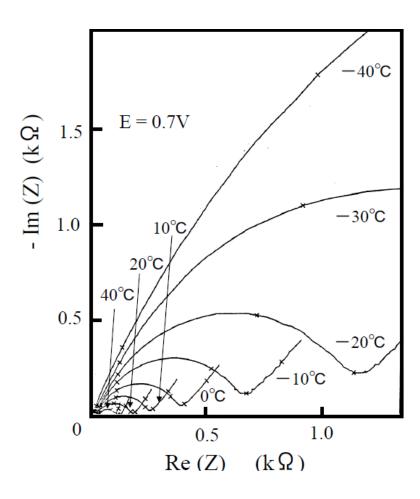


図 3-13 全固体型 ECD の温度特性

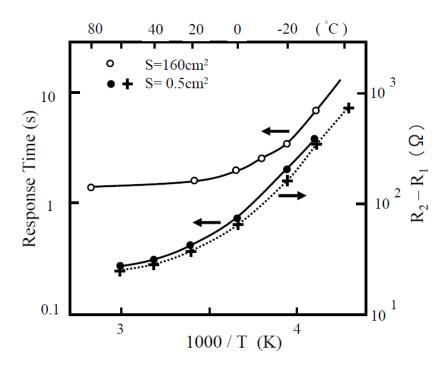


図 3-14 透過率が半減する応答時間とR2-R1の温度変化

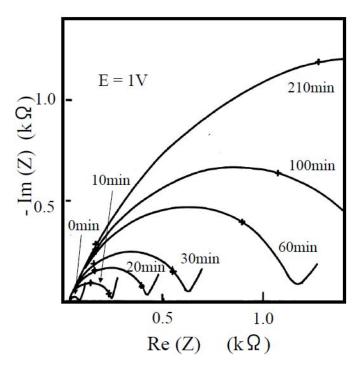


図 3-15 真空暴露したときのインピーダンスプロット

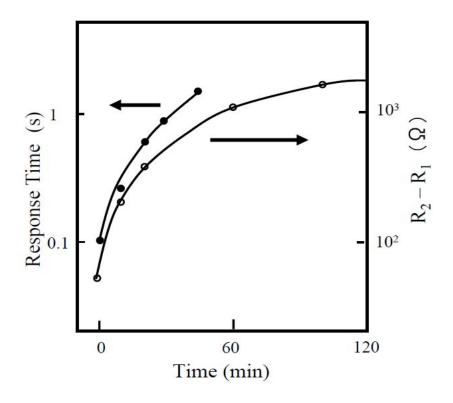


図 3-16 全固体型素子の真空暴露特性と透過率応答特性

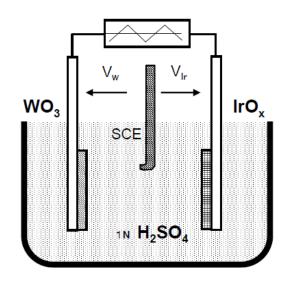


図 3-17 硫酸水溶液を電解質とする液体電解質型エレクトロクロミック素子 Vw, Vir はSCE標準電極からの電位。

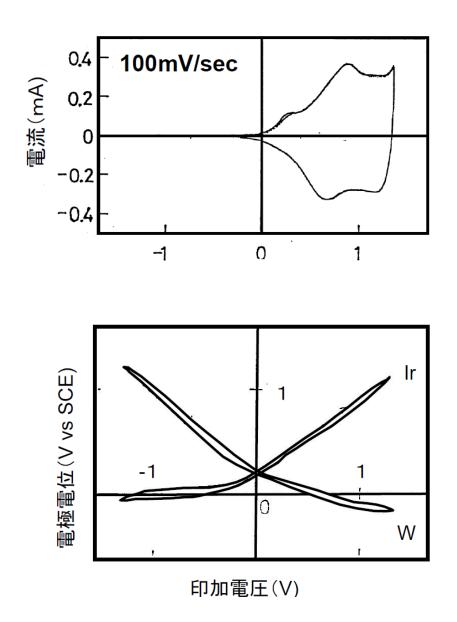
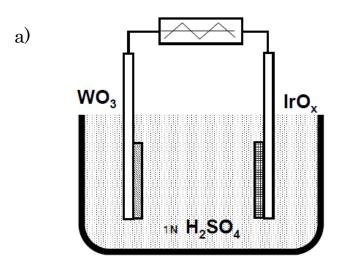


図 3-18 硫酸溶液中でのエレクトロクロミック素子のサイクリックボルタモグラムと酸化イリジウム電極、酸化タングステン電極の SCE からの電位。



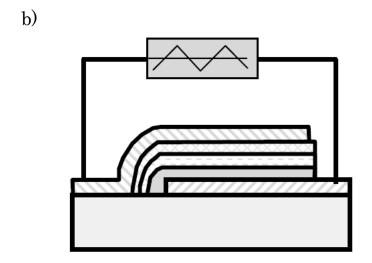
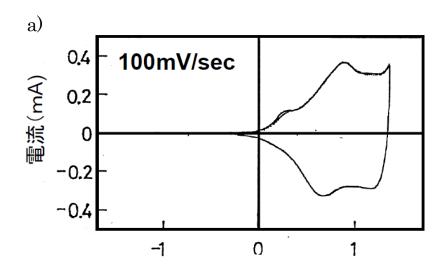


図 3-19 測定サンプルの模式図 a)は硫酸水溶液電解質、b)は全固体型エレクトロクロミック素子



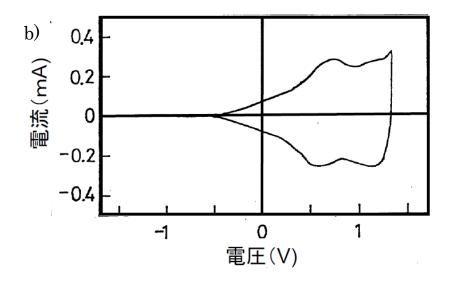


図 3-20 エレクトロクロミック素子のサイクリックボルタムグラム a)、b) の実験素子は図 3-19 のa)、b) に対応する

第4章

対向電極としての酸化イリジウムと酸化スズの混合膜の特性

4-1 序章

酸化イリジウムはエレクトロクロミック性を有することから注目を得ている材料である [1・2]。酸化イリジウム膜をエレクトロクトミック素子として利用する報告は古くより多くあり、酸化タングステン[3・4]とともに関心を集めている。酸化イリジウムの薄膜について、いくつかの方法で作成した報告がある[5]。AIROF (anodic iridium oxide film)と呼ばれる金属イリジウムを硫酸溶液中で陽極酸化し酸化イリジウム膜にする方法と、SIROF (sputtered iridium oxide film)とよばれ酸素雰囲気中の反応性スパッター法で作成される方法が良く知られている。このAIROF、SIROFは一規定の硫酸の中で安定したエレクトロクロミック性を示し、化学的に安定であり、応答速度も速い。しかし、光学的な着色効率が悪く、濃く着色させるためには多くの電流を必要とし、酸化イリジウムだけをエレクトロクロミック物質とするデバイスは実用になっていない。

一方、電気化学反応の良好な可逆性を有しているため、エレクトロクロミック素子の対向電極としての利用には向いている。我々は酸化イリジウム膜が全固体型エレクトロクロミック素子の対向電極として優れていることを見出した[6-7]。 しかし、次のような作成上の問題点があった。下部電極としてITO薄膜電極を用いるが、酸化イリジウムの一様な陽極酸化膜[8-9]は作成が難しい。イリジウムの膜を陽極酸化するためには、直流電圧だけでは酸化は進行せず、正負の交番電場を印加する必要がある。単位面積当たり10mCの電荷を注入できる膜が必要である。1cm×1cmの素子の場合はITO抵抗が10オ

ームのオーダーであれば、0. 1秒の応答速度のとき100mAの電流が流れるため、最大で1Vのオーダーの抵抗による電圧降下が生じる。この面積が10cm×10cmになれば電流は数百mAのレベルになる。電極の取り出し口近くは交番電場が印加されるが、取り出し電極から遠い位置では、十分に電圧がかからず、陽極酸化が進まない。そのため、陽極酸化法では1cm×1cmの表示面積以上の大きさの素子は作成が難しい。また、ドライプロセスとウェットプロセスの混在したプロセスになり煩雑なプロセスになってしまう。反応性イオンプロセスで作成したSIROF[10-11]も作成したままでは緻密な膜であり、早い応答速度が得られず、硫酸中で作動させる必要があった。そのため、SIROFは改良が加えられ、装置の基板温度を低くし、チャンバー内の水分が吸着する状態の基板上に成膜することで膜を緻密にすることなく、成膜後そのままで良好な素子を作成することが出来た。そのほかにも、陽極電着法[12-13]、ゾルゲル法[14]、スプレイ法[15-16]も報告されている。ただ、特殊な装置と長時間のプロセス時間が必要となるため、実用的な方式とはいえなかった。

これらの問題を解決するために、酸化イリジウムを緻密にすることなく、透明な物質の中に分散させることで、良好なエレクトロクロミック性を有する膜を作成することを考えた。 透明な物質として酸化スズが良いことを見出した。

透明な物質として酸化スズを選んだ理由は次の特性を有しているからである。

- 1) 高い電子導電性持つ
- 2) 化学的安定性を有す
- 3) 透明性が高い
- 4) 酸化イリジウムとよく似た結晶構造を持つ
- 5) 酸化イリジウムに近い格子定数を有する
- 1)、2)、3)は対向電極として必須の特性である。

われわれは酸化スズを担体として用いた酸化イリジウム膜は全固体型エレクトロクロミック

素子として良好な特性を有すること見出した。ここでは、イリジウムとスズを混合した膜(I RTOF)の諸特性を調べたので報告する。

4-2 酸化イリジウムと酸化スズの混合膜の作成

図 4-1 は成膜実験に使用した装置を示す。装置のドーム系は600mm、ターゲットと 基板との距離は500mm。13.65MHzの高周波電源をマッチングボックスを介し、チャンバー内に接続した。入射波と反射波の強度比は10:1より大きくし、安定した酸素プラズマ状態で成膜する。IRTOF膜はITO透明電極の上にイリジウムとスズをエレクトロンビーム銃で同時蒸着するRFイオンプレーティング法で作成した[17]。作成条件を表 4-1 に示す。 膜のイリジウムの含有比xの割合はスズの蒸着レートを変えることにより行った。 xはIRTOF膜の全メタル原子とイリジウム原子との比である。酸化スズは実験を行った条件では吸収を持たない膜条件である。IRTOFの膜厚はおよそ150nmである。

IRTOF膜のサイクリックボルタモグラムの測定は1規定の硫酸溶液中で参照電極としてSCEを用いた。IRTOF膜の溶液中での透過率は633nmの波長で測定した。分光透過率と導電率の測定はガラス基板の上に作成した膜を用いた。比較のためITO上のIRTOFの上に図 4-1 の装置を使用し、五酸化タンタル膜、三酸化タングステン膜、ITO膜を積層し全固体透過型ECDを作成した(図 4-2)。作成条件を表 4-2 に示す。

4-3 結果と考察

図 4-3(a)に酸化スズ膜(film(a))、図 4-3(b),(c),(d),(e),(f)に イリジウムの量が

6.8% film(b)、11.6% film(c)、21.3% film(d)、33.1% film(e)、53.0% film(f)のIRTOFの膜、図 4-3(g)に酸化イリジウム膜(film(g))の1規定の硫酸溶液中でSCEを参照電極としたときのCV特性と同時に溶液中で測定した透過率測定結果をそれぞれ示す。全ての膜は再現性の優れた特性を示した。 図 4-3(h)に6.8% film(b)、11.6% film(c)、21.3% film(d)、33.1% film(e)の膜を重ねて示した。

図 4-4 に示すようにイリジウムの量が増えるのに比例して、電荷量も増大する。図 4-4 は酸化スズの寄与分を差し引いて示している。IRTOFに含まれるイリジウムの割合にかかわらず、水溶液中では一定の割合のイリジウムが着色に寄与している。イリジウムの割合が増えるにつれて、消色時の透過率も低下する。酸化スズはわずかに還元発色を示すエレクトロクロミック材料であり、film(a)はマイナス電圧側で透過率は低くなる。その変化はわずかであり、ほぼ透明な状態である。波長633nmでの着色効率は酸化イリジウム膜の10分の1であり、正電圧では特徴的な形状は持たない。

- 6.8%のイリジウムを含む膜(film(b))はイリジウムのIr³+→Ir⁴+に対応するピークが 出てくる。カソーディックスキャン側のピーク電圧とアノーディックスキャン側のピーク電圧 はほぼ同じ値であり、酸化イリジウム膜の酸化発色と酸化スズの還元発色が同時に起こ るため、見かけの着色効率は非常に小さくマイナスとなる。
- 11.6%の膜(film(c))で正電圧側の透過率は着色効率は初めて正になる。イリジウムの割合が増えるにつれてカソーディックスキャン時のピークの位置はマイナス側に移る。 21.3%の膜(film(d))では急激に着色効率は向上し始める。

CV特性の形状は正の電圧領域での形状も電圧軸に関して対称に近い形をしており、明確なピークを持つ。イリジウムの割合が33.1%を過ぎるあたりから、徐々に形状のくびれが明確でなくなり、全体として斜めに傾いた形状になる。着色で酸化イリジウムに注入した電荷が完全に抜けるにはより低い電圧を印加しなければならなくなる。-0.3Vの電流値はfilm(e)で一番減少する。

図 4-5 にCV特性のピーク電圧位置の変化のグラフを示している。アノーディックスキャン時のピークの電圧Eaはあまり変化しないが、カソーディックスキャン時のピーク電圧 Ecは急激に減少する。イリジウムにとっては酸化する環境はあまり変わらないが、還元反応についてはなにか阻害する反応があると推察できる。ピークの位置は30%を超える辺りから不明確になってくる。

図 4-6 にfilm(a)からfilm(g)までの可視域での分光透過率を示す。film(g)以外は5 50nm前後に最大の透過率をもつが、薄膜の干渉の効果である。ちょうどそのピークは2 分の1波長に相当する。film(g)は膜厚が薄いため、ピークの位置は短波長にずれている。film(a)は可視域では透明な膜である。IRTOFと酸化イリジウム膜は作成したときは薄い着色状態にある。短波長側の吸収から求めたバンドギャップのグラフを図 4-7に示す。xが0. 1から0. 2付近で最大値を取る。

図 4-8 に各膜の導電率とその温度特性のArreniusプロットを示す。導電率は8桁以上も大きく変化する。図 4-9 に20℃における導電率のグラフを示す。また、図 4-10 に図 4-8 から得られた活性化エネルギーのプロットを示す。導電率はイリジウムの割合が1 0%から20%の間で低くなり、割合が増えて酸化イリジウム膜の導電率で最も高くなる。逆に活性化エネルギーは導電率が低くなる領域で高くなり、イリジュウムの割合が増えるにつれて減少し、酸化イリジウムの膜のときほぼゼロになる。この現象を導電率のキャリアの数が支配的な要因だと考え、酸化スズがn型半導体、酸化イリジウムがp型半導体であるので次のように説明できる。酸化スズの膜はドナーレベルから供給されるキャリアである電子が導電の主であり、イリジウムの割合が10%程度まで増えるにつれて、ドナーレベルの電子が奪われる。このため、キャリアが少ない状態になり、導電率が低くなる。イリジウムの割合をさらに増すにつれて、アクセプターレベルができる。アクセプターレベルに伝導帯の電子が励起され、ホールキャリアによる導電がおこり、導電率は増していく。アクセプターベルはイリジウムが増えるにつれて増えていき、伝導帯近くまでエネルギー

レベルが下がると説明できる。

図 4-11 に酸化イリジウムの膜を硫酸水溶液中で動かしたときのCV特性で注入された電荷量と導電率の関係を示す。導電率は溶液から途中で取り出し、大気中で測定した。かなり導電率は注入電荷量と良い比例を示している。酸化イリジウムのアクセプターレベルにある。電子はイリジウムの酸化反応により減少する。この非占有のアクセプターレベルは伝導帯からの電子によって占有されるため、ホールキャリヤが増えて、結果として導電性が高くなる。注入された電荷量とホールキャリヤの数が対応すると仮定すると、酸化イリジウム膜の移動度が求まり、0.1cm²/Vsとなる。

図 4-12 は着色効率と構成比xのグラフを示す。着色効率 Oe は次の式で表される。

$$Oe = \Delta OD/Q \tag{4-1}$$

ここで △OD は透過率変化から求めた光学濃度変化であり、Q は注入された単位面積 当たりの電荷量である。xがゼロ付近で着色効率がマイナスになるのは酸化スズが酸化 イリジウムのとは逆のエレクトロクロミック性を有するためである。イリジウムが着色する方向を正に取る。xが増加するにつれて、着色効率は急激に増加し、xが0.5以上で酸化イリジウムの着色効率の値にほぼ等しくなる。この着色効率の振る舞いを説明するためにインターバレンスバンド遷移をもちいる。IRTOFは局所的にはルチル構造を有しているとかんがえ、近傍にイリジウム原子を持つイリジウム原子だけが着色に寄与すると仮定する。ニヤレストネイバー(n. n.)と、ネクストニヤレストネイバー(n. n. n.)の一定の割合(=f)を、近傍としたとき着色効率は次の式で与えられる。(APPENDIX 参照)

$$Oe_{Ir} = Oe_0 (1 - (1 - x)^2 (1 - f x)^8)$$
 (4-2)

酸化スズの考慮をして求めた計算値を破線で図中に示す。f=1/3のとき実験の値とこの式の値は良く一致を示した。fは8個のnnnのうち、実際に近傍にいる割合である。

Film(d)のIRTOFを対向電極として用いた全固体型エレクトロクロミック素子のサイク リックボルタモグラム特性を図 4-13 に示す。これらの膜は表 4-1、表 4-2 で示す作成条 件おいてすべてドライプロセスで作成している。水溶液中でのIRTOFのfilm(d)のCV 形状と似ており、酸化タンタル膜は良好なプロトンの固体電解質として振舞っていると考 えることが出来る[17-18]。 着色スキャン時の注入電荷量は+12. 7mCであり、消色ス キャン時の抽出電荷量は-12.9mCであり、ほぼ等しい値になっており、サイドリアクシ ョンの少ない特性を示している。印加電圧をOVにしたときにほぼ全ての注入された電荷 は抽出され、差し引きゼロ状態になり、消色状態になる。イリジウムの割合xが0.2を超え るIRTOFではOVのとき着色状態になる。 - 0.4Vくらいではじめて消色が完了する。こ れはIRTOFの硫酸水溶液中での消色スキャン側のピークEcが低い電圧になることに対 応していると考えることが出来る。全固体型の素子が上部下部電極を同じ電位に保った とき、着色が残ると、長時間の放置後、着色に起因すると考えられる、色むらが発生する。 これは、着色残りは、電気化学的な起電力とは関係なく、着色種は拡散によって広がり、 放置後、駆動するときにチャージバランスが崩れることにより、発生していると考えられる。 このため、イリジウムの割合が20%以下が望ましい。 また、逆にイリジウムの割合が低 すぎると必要な電荷量を得るためにはイリジウム原子を多く含む必要があり、着色効率が マイナスになる。IRTOF膜の全体の厚さが増し、成膜時間が多くかかりすぎる。結論とし てイリジウムの割合は10から20%が一番望ましいと考えることが出来る。

4-4 結論

酸化イリジウム膜と酸化スズ膜の混合膜であるIRTOFをRFイオンプレーティングを用いて作成した。IRTOFの光学的、電気的、電気化学的特性を測定した。CV特性は良好な再現性を示し、着色効率がイリジウムの割合が増えるにつれて増加することを示した。IRTOFの導電率は8桁近くも変化し、0.1<x<0.2で伝導率が最も低くなり、活性化エネルギーが最も高くなることを見出した。この電気的特性をxが増すにつれてn型からp型半導体に変化するモデルで説明した。全固体型の対向電極としては0.1<x<0.2のIRTOFが優れている。

関連論文

[i] Electrochemical, Optical and Electronic Properties of Iridium Tin Oxide Thin Film as Counter Electrode of Electrochromic Device.

Tatsuo Niwa, Osamu Takai, Jpn. J. Appl. Phys. 49 pp. 105802-1-10502-5 (2010)

参考文献

- [1] P.M.S. Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, Electrochromism and Electrochromic Devices, Cambridge University Press, New York, 2007.
- [2] C.G. Granqvist, Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier, 1995.
- [3] M. Kitao, S. Yamada, Proceedings of the International Seminar on Solid State Ionic Devices, World Scientific Publishing Co., 1988,359.
- [4] N. Yoshiike, S. Kondo, J. Electrochem. Soc., 131 (1984) 809.
- [5] L.M. Schiavone, W.C. Dautremont-Smith, G. Beni, J.L. Shay, J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 1339.
- [6] T. Niwa, O. Takai, Thin Solid Films 518 (2010) 1722.
- [7] T. Saito, Y. Ushio, M. Yamada, T. Niwa, Solid State Ionics 40/41 (1990) 499.
- [8] S. Gottesfeld, J.D.E. McIntyre, G. Beni, J.L. Shay, Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 208.
- [9] J.L. Shay, G. Beni, L.M. Schiavone, Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 942.
- [10] L.M. Schiavone, W.C. Dautremont-Smith, G. Beni, J.L. Shay, Appl. Phys. Lett. 35 (1979) 823.

- [11] K.S. Kang, J.L. Shay, J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 766.
- [12] M. A. Petit, V. Plichon, J. Electroanal. Chem., 444 (1998) 247.
- [13] K. Yamanaka, Jpn. J. Appl. Phys., 30 (1991) 1295.
- [14] P.S. Patil, S.H. Mujawar, S.B. Sadale, H.P. Deshmukh, A.I. Inamdar, Materials Chemistry and Physics 99 (2006) 309.
- [15] P. S, Patil, R. K. Kawar, S.B.Sadale, Appl. Surf. Sci., 249 (2005) 367
- [16] F. Jiang, T. Zheng, Y. Yang, Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 1290.
- [17] T. Niwa, K. Uchikawa, T. Endo, Proceedings of the 6th International Display Research Conference, Tokyo, Japan, 1986, p. 372
- [18] M. Mizuno, T. Niwa, T. Endo, Proceedings of the 9th International Display Research Conference, Kyoto, Japan, 1989, p.110.

Appendix

この着色効率の振る舞いを説明するためにインターヴァレンスバンド遷移のモデルを使って検討する。酸化イリジウムも酸化スズもルチル型の結晶構造を有し、格子定数は良く似た値をとる。

Туре	${ m IrO_2}$	SnO_2
a (A)	4.498	4,737
c (A)	3.154	3.185
c/a	0.701	0.673
n.n.(2)	3.154	3.185
n.n.n.(8)	3.550	3.709

次の仮定を置く。

- 1) IRTOF はショートレンジオーダーではルチル構造を有し、
- 2) イリジウムとスズはルチル構造のメタルのサイトに入る。
- 3) 近傍にイリジウム原子を持つイリジウム原子だけが着色に寄与する。

近傍の意味するところは全てのニヤレストネイバー(n. n.)とネクストニヤレストネイバー(n. n. n.)の一部を意味する。ルチル型の結晶構造の金属原子は二つのn. n. と八つのn. n. n. を有する。

イリジウム原子がn. n. にいない確率は

$$(1-x)^2 \tag{4-3}$$

n. n. n. にいない確率は

$$(1-fx)^8 (4-4)$$

であり、ここで f は n. n. n. の原子が近傍に入る確率である。 イリジウム原子が近傍にいる確率は

$$1 - (1 - x)^2 (1 - fx)^8 (4 - 5)$$

となるため仮定3)を考慮すると、着色効率は次の式で与えられる。

$$Oe_{Ir} = Oe_0 (1 - (1 - x)^2 (1 - f x)^8)$$
 (4-6)

ここで Oenは酸化イリジウムの着色効率である。

酸化イリジウムの着色効率 Oe_0 をfilm(g)から求め、酸化スズの着色効率 Oe_{sn} をフィルム aから求め、

$$\angle OD = \angle OD_{Ir} + \angle OD_{Sn}$$

両辺を電荷量で割ると

$$Oet~=~(Oe_{Ir}Q_{I_r}~+~Oe_{Sn}Q_{Sn})/~Qtot \\$$

 $Q_{\rm Sn}$ は酸化スズの膜厚に比例するとして求め、 $Oe_{\rm Sn}$ がxによって変化しないと考えた。 この計算値Oetのカーブを破線で図 4-12 に示す。f=1/3のとき実験の値とこの式の値は良く一致を示した。

Table I . Preparation conditions for IRTOFs. Process: rf ion-plating, O $_2$ gas pressure: 4 × 10 $^{\text{-}2}$ Pa, rf power: 200 W, target: Ir ingot and Sn ingot.

	Film (a)	Film (b)	Film (c)	Film (d)	Film (e)	Film (f)	Film (g)
Ir (at.%)	0	6.8	11.6	21.3	33.1	53	100
Sn (at.%)	100	93.2	88.4	78.7	66.9	47	0
Thickness (nm)	159	120	144	145	135	121	69

表 4-1 IRTOFの成膜条件

Film	Process	Gas	Pressure (×10 ⁻² Pa)	RF power (W)	Target	Thickne (nm)	ss Rate (nm/min)
Ta ₂ O ₅ WO ₃ ITO	ion-plating deposition ion-plating	$ \begin{array}{c} O_2 \\ O_2 \\ O_2 \end{array} $	5.3 5.3 3.5	400 0 400	${\rm Ta_2O_5} \ {\rm WO_3} \ {\rm ITO}$	700 500 120	84 60 17

表 4-2 全固体型ECDの成膜条件

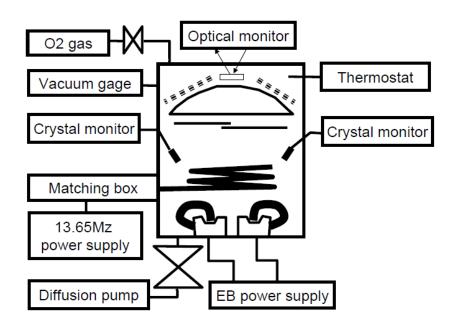


図 4-1 成膜装置の概念図

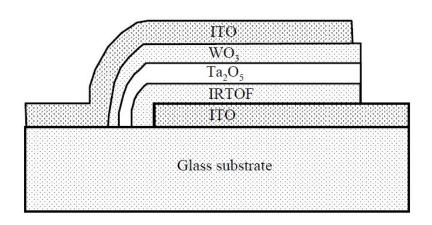


図 4-2 全固体型エレクトロクロミック素子の断面図。対向電極はIRTOF膜。

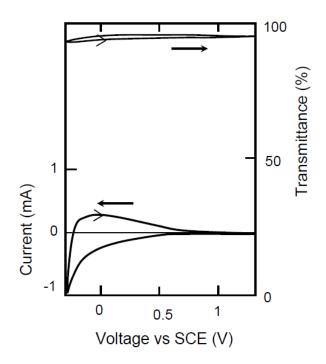


図4-3(a) 酸化スズ膜(film a)のサイクリックボルタモグラムと透過率(633nm)

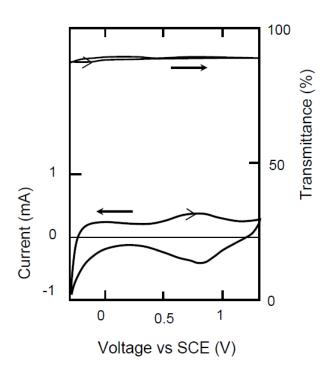


図4-3 (b) IRTOF (film b) のサイクリックボルタモグラムと透過率(633nm)

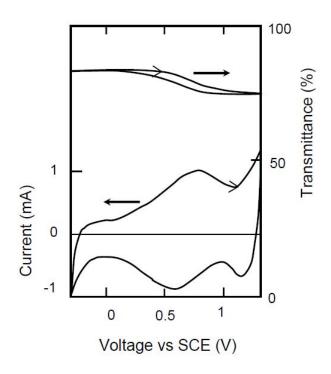


図4-3 (c) IRTOF (film c) のサイクリックボルタモグラムと透過率(633nm)

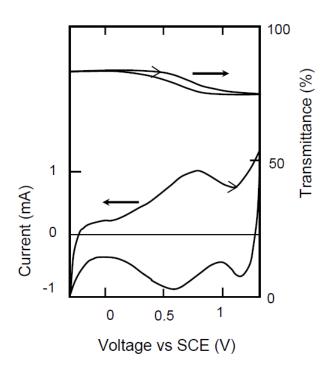


図4-3 (d) IRTOF (film d) のサイクリックボルタモグラムと透過率(633nm)

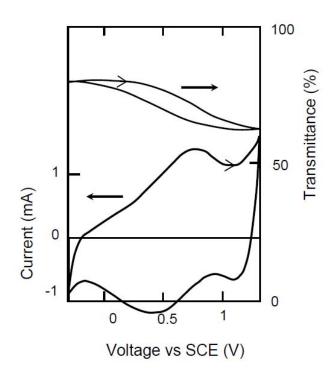


図4-3 (e) IRTOF (film e) のサイクリックボルタモグラムと透過率(633nm)

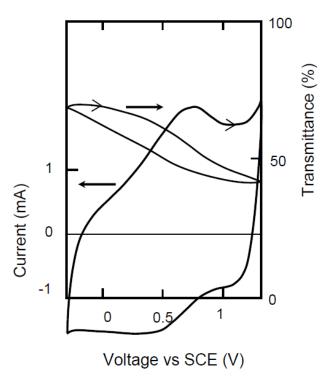


図4-3 (f) IRTOF (film f) のサイクリックボルタモグラムと透過率(633nm)

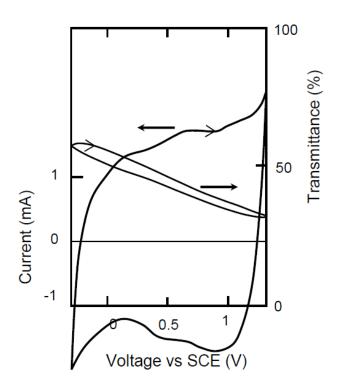


図4-3 (g) IrOx膜(film g)のサイクリックボルタモグラムと透過率(633nm)

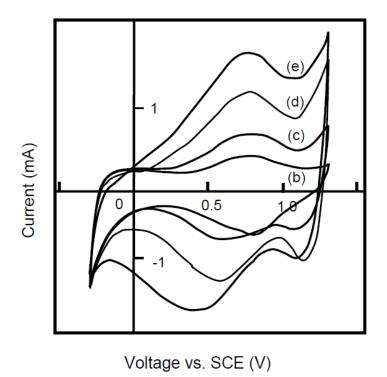


図4-3 (h) IRTOF (film b、film c、film d、film e)のサイクリックボルタモグラムと透過率(633nm)

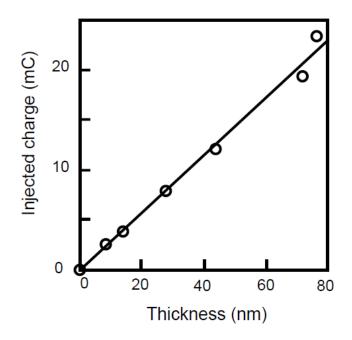


図 4-4 サイクリックボルタモグラムの注入電荷量と酸化イリジウム膜厚

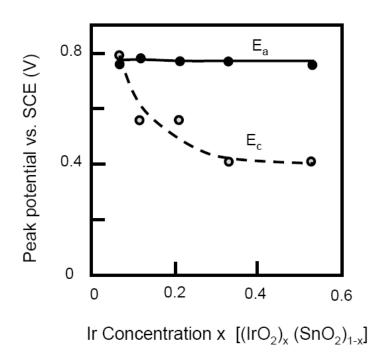


図 4-5 サイクリックボルタモグラムのピーク電圧の変化

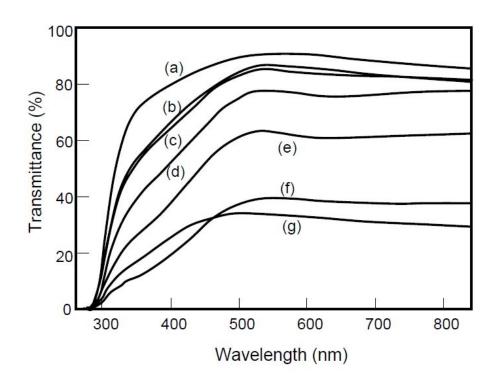


図 4-6 ガラス基板上に成膜したIRTOF(film a-g)の分光透過率

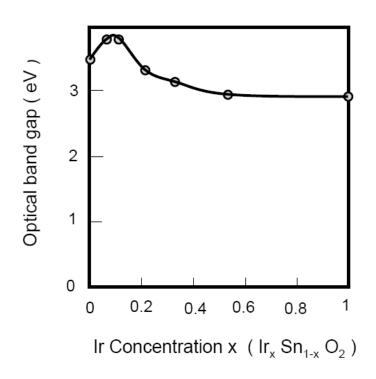


図 4-7 図 4-6 から求めたIRTOFの光学的バンドギャップ

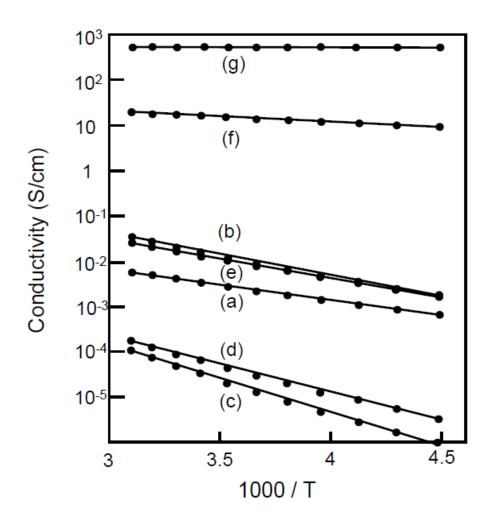


図 4-8 ガラス基板上に作成した酸化スズ膜、IRTOF、酸化イリジウム膜の導電率のアウレニウスプ゚ロット

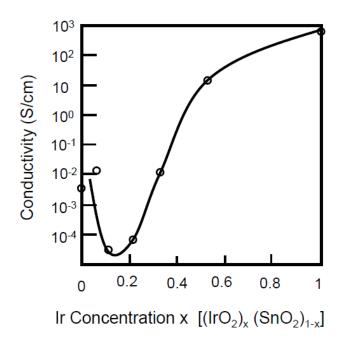


図 4-9 ガラス基板上に作成したIRTOFの20℃における導電率

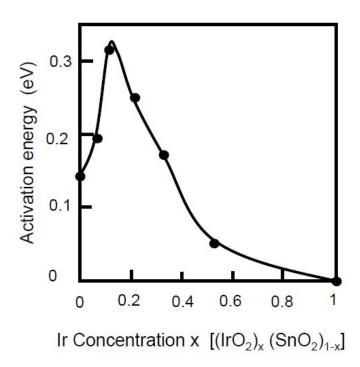


図 4-10 図 4-8 から求めた活性化エネルギーのプロット

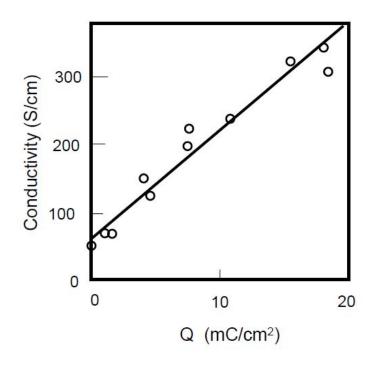


図 4-11 酸化イリジウム膜の注入電荷量と導電率の関係

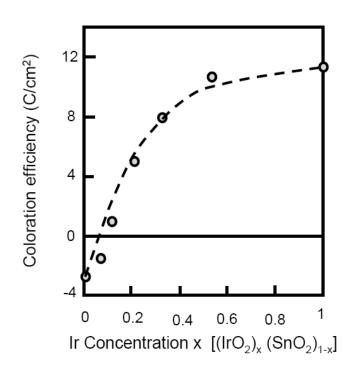


図 4-12 着色効率とイリジウム成分割合xの関係

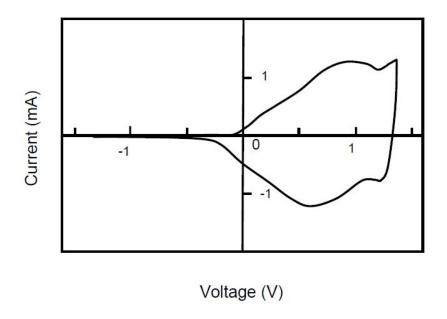


図 4-13 IRTOF (film d)を対向電極に持つ全固体透過型 エレクトロクロミック素子のサイクリックボルタモグラム特性

第5章

酸化イリジウムと酸化スズの混合膜を対向電極として有する 全固体反射型エレクトロクロミック素子

5-1 序論

エレクトロクロミック素子を光制御型素子として考えてみたときは、用途を選べば液晶素子より優れた特性を有しており、自動車用防眩ミラー等として実用化は進められている [1-3]。特に全てが薄膜型の素子は、基板が大きな曲率でなければ平板と同じプロセスで作成可能となり、自動車ドアミラーなどの凸面鏡タイプには向く方式である。

われわれは全固体型の素子として還元発色の酸化タングステンと酸化発色の酸化イリジウムの膜を組合すことに注目した。しかし通常の成膜方法では十分な酸化が行なえず、作成した方法でも良好な特性を示さない。良好な EC 性を示す酸化イリジウム膜作成法としてとしAIROF、SIROF やTOIROFなどが報告されているが、いずれも一時成膜を中断する必要があるし、大きな面積への適用も難しかった。このため、酸化スズをマトリックスとして用い、それにイリジウムを分散させることをで良好な EC 性を有する膜を得た。酸化スズは結晶構造が同じで格子定数が良く似ていて、電子伝導性も有し、透明で化学的な安定性も高い。この膜はイリジウムの酸化還元反応を繰り返しても、吸収や劣化が発生せず、安定した特性を示した。この膜を使用することで、より同一真空中で連続性膜が出来、大面積にも対応できる商業化が可能な酸化イリジウムの膜が得られた。

本章では既に実用化されているミラータイプの全固体型エレクトロクロミック素子の構造と原理、素子の諸特性を示す。

5-2 エレクトロクロミック素子の作成

われわれが開発した素子は全て真空薄膜形成法で作る。チャンバーのドームは直径 600m φ 基板とターゲットの距離が500mm、2元の電子銃装置、RFプラズマは13.5 6MHzのマッチングボックスを介して、コイル状の電極で放電させて作成した。真空の排気系は油拡散ポンプである。装置の概要を図 5-1 に示す。全固体薄膜型エレクトロクロミック素子の構造を図 5-2 に作成条件を表 5-1 に示す。

素子用基板としては厚さが2mm、表示面積が15cm×10cmのITO膜付きガラス基板を用いた。膜測定用としては1cm角のITO付ガラス基板用いた。ガラス基板上に形成された厚さ200nmのITO透明電極層を必要な形にエッチングを行う。イリジウムの酸化膜はイリジウムメタルとスズメタルの2元ターゲットより酸素ガス中RFイオンプレーティングの方法で成膜した。イリジウムターゲットとスズターゲットは金属のインゴットを別々に電子銃で加熱し、溶解して蒸着した。イリジウムの含有率はスズの蒸着速度を変えて行った。厚さは120nmである。

この上に酸化タンタルの膜を750nm作成した。ターゲットは五酸化タンタルの焼結体を用いたが、通常の蒸着では吸収が発生するために、酸素ガス中でイオンプレーティングを用いて作成した。その後、三酸化タングステンの膜を蒸着で作成した。 厚さは500 nmである。酸化イリジウム、五酸化タンタル、酸化タングステン膜の3層の膜は同じ真空チャンバーの中で真空を破らずに同じ蒸着マスクで連続蒸着した。一旦、真空を破り、蒸着マスクを取替え、上部電極として、アルミニウム膜を100nm作成した。 上部電極をITO膜にすれば、透過型の素子も作成可能である。アルミニウムを除き、基板温度は150度に設定し、成膜を行った。

酸化イリジウム膜のCV測定は1規定の硫酸溶液中で対向電極を白金、参照電極にS CEを用いた。透過率変化は633nmの波長で測定した。分光反射率はリファレンスをAl とし5°入射で測定し、分光反射率以外の反射率の測定は視感度補正を行った標準光源を用いて反射率計を用い20°入射で測定した。作成したECDは室温60%程度の環境下にしばらく放置した後封止する。作成した素子の模式図を図5-2に示す。上部電極はITOの下部電極にコネクトされて引き出される。アルミニウム電極が封止の外に露出していると耐環境テストに合格しない。高湿度テストではアルミ膜は剥がれ、そこを基点として封止内部にまで膜が腐食してしまう。アルミ電極は完全に1mm封止ガラスの内側に来るようにパターンを設計する(図5-3)。

5-3 実験結果と考察

対向電極は前章で述べたようにスズ金属とRFイオンプレーティング中で2元同時蒸着をすることで、安定な、酸化イリジウムの膜が作成した。作成した膜は消色状態ではなく、イリジウムの透過率は含有率が増えるにつれて減少した。イリジウムの含有率が低い膜は、着色効率が低い。

イリジウム・スズ酸化膜の1規定硫酸溶液中でのサイクリックボルタムグラムを図 5-4 に示す。同時に測定した透過率の変化も記す。サイクリックボルタムグラムの形状は電圧が正の領域では陽極酸化したAIROFと呼ばれるイリジウム酸化膜の形状と似ている。電圧が負の領域では、酸化スズの還元に伴う反応を示す。イリジウムの割合が増えるにつれて、膜の吸収が増え、着色に関与しないイリジウムの割合が増える。イリジウムの割合が低すぎると成膜時間が長くなり、着色効率も落ちる。本論文では17at%の含有率の膜を使用した。作成時の電極電位は0.6V前後であり、着色した状態で作成される。

素子の動作原理は図5-5が示すように透過型の全固体型の素子と同じである。異なる 点は反射型の素子であるので、ガラス基板側からの反射光の観察をすることになり、光 はダブルパスで EC 膜を通過することになる。

作成条件はECDの光学特性に大きな影響を与える。作成温度が低く、蒸着速度が遅 いほど、消色時の反射率は高くなるが、素子の高温での耐久性は落ちる。動きやすい素 子は陽極酸化で作成した素子の特性に似る。しかし、素子の耐久性は落ちる傾向にある。 ECDは成膜プロセス条件によって特性は変化する。特にイリジウム膜のRFパワーが高 すぎるとECDの動きが小さくなり、吸収の起こらない最低のRFパワー200Wを採用した。 作成した着後の素子はイリジウム膜が着色状態に酸化タングステン膜が消色状態にある。 また、酸化度が低い状態にあるため注入電荷量は少なく、また、素子は不安定な状態に ある。初期化処理をすることで、着消色反射率の変化幅が増え、レスポンスも向上する。 初期化処理は前処理として、封止後、十分硬化完了した素子に消色電圧2Vを5分間印 加する。そのことにより素子のリークの改善が行われる。ピンホールリークに起因するフィ ラメントを切る効果があるように推察できる。 当初素子にリークがあってもほぼ問題のない 範囲に低減する。良好な素子は着色させて数時間放置しても数%程度の反射率の変化 にとどまっている。その後、着色電圧10秒、消色電圧10秒の矩形波で10時間連続駆動 する。初期化の駆動電圧は±1.35Vから±1.55Vの幅で行う。より大きな反射率幅が 必要な場合は高い電圧で初期化を行う。高い電圧で初期化したサンプルは耐久性が落 ちる傾向があり、より高い安定性が必要な場合は、低い電圧の処理になる。

5-4 エレクトロクロミック素子の特性

ECDのCV特性を図 5-6 に示す。本ECDの電圧が正の方向でのCV特性は、酸化イ

リジウム膜のCV特性を反映している。それは酸化タングステンの膜CV特性が明確な特徴を持たないためである。負の方向側では、固体電解質の五酸化タンタルが、絶縁体として働き、わずかの電流しか流れない。平衡状態では印加電圧のほとんどの部分をタンタル膜が担っている。この電流が正側の電流に比べて十分に小さくなければ、着色電流は着色に寄与せず、着色も一様に起こらないことがある。五酸化タンタルはプロトンに関しては導体であるので、EC電極と対向電極が相補的に酸化還元反応を伴うときは、平衡状態では印加電圧のほとんどはEC膜と対向膜が担う。

電荷量の入りと出がほとんど同じであり、系として良好な可逆的な反応を示していると 考えられる。素子に1. 35V 10秒、-1. 35V 10秒の矩形波でサイクル駆動したとき の反射率変化特性を図 5-7に示す。応答速度の温度依存性を図 5-8 に示す。常温より 上では素子の速さはITO電極抵抗により決まるため高温になれば少し早くなるが大きな 変化はない。-20℃以下では急速に遅くなり、応答時間は20℃の約2倍になる。この温 度では素子のレスポンスは固体電解質のイオン抵抗が電極抵抗より大きくなるためで、 素子はゆっくり全面に一様に着くようになる。 反射率は電圧を切り替えて数秒でほぼー 定の着色反射率になる。この特性は素子の中央部での測定結果である。着色は電極抵 抗取り出し部から始まり、全体に広がる。上部アルミ反射電極のほうが下部ITO透明電 極より低いため下部電極取り出し口付近から広がる。この電圧に関する飽和特性は、酸 化イリジウム膜を対向電極としているためで、酸化タングステンだけを用いる通常の素子 には飽和特性がない。この特性のために駆動方法を簡単に出来る。電圧と到達反射率 の特性を図 5-9 に示す。電圧を変化させることで連続した反射率を実現できる。分光反 射率を図 5-10 に示す。スペクトルの細かな振動は薄膜の干渉で発生しているが、人間 の目には通常のミラーの反射のように見える。着色は酸化タングステンの900nmの波長 にピークを持つブロードな吸収が主であり、それに酸化イリジウムのグレイの吸収が加わ る。

連続駆動特性を図 5-11 に示す。作成時の特性を最初に示す。初期化工程で特性が大きく変化し改善する。初期化工程後を0時間として20秒周期の駆動で連続駆動特性を取り、550時間後の10000回の駆動後までの着色反射率、消色反射率注入電荷量を示す。電荷量は駆動当初、減少するが、その後は大きな変動もなく安定した特性である。10000回駆動後の素子のCV特性を図 5-12 に示す。素子のピークは正電圧側にずれている。これは酸化タングステン膜の変化によるシフトであると考えられる。小さな面積の素子では1000000万回以上の駆動後も良く似た変化をしており、十分安定である。

80度耐熱放置特性を図 5-13 に示す。測定は一旦恒温槽から取りだし、室温に冷却後、常温1.35Vの矩形波で行った。1000時間を経過しても大きな劣化はない。そのときの素子のサイクリックボルタモグラムを図 5-14 に示す。実線がテスト前、破線がテスト後である。サイクリックボルタモグラムのピークは着色スキャン側で正電圧側にずれ、消色スキャン側では完全に電荷がなくなるまでの電圧が負電圧側に伸びている。

本素子はプロトンを着色イオンとし、薄膜中に含まれる水分を利用しているため、高温耐久テストが厳しい項目になる。特性の劣化は酸化タングステンのEC性の劣化が主要な部分である。酸化タングステン膜の電極電位の劣化による電位シフトに対し、チャージバランスを取ろうとして、酸化イリジウム膜は電位を変化させる。このことにより、素子全体の劣化は大きく低減する。図 5-15 には製作後15年以上室温で放置した車内ミラー形状のエレクトロクロミック素子のサイクリックボルタムグラム特性を示す。図 5-14 で示した高温耐熱テストの結果と良く似た変化形状になっており、加速度テストとしても適切であることがわかる。図 5-16 にミラーの形にケーシングを行い、12年間、千葉県の天井のない野外駐車の車の中に設置したあとの車内ミラーのサイクリックボルタモグラム特性を示す。着色スキャン時は高温放置後のサンプルと同じ変化を示しているが、消色スキャン側では負の電圧で新たなピークが発生している。これも、酸化タングステン膜の劣化によると考えられる。この負の電圧で流れる電荷量は、印加電圧をゼロにしたとき、わずかな消

色反射率の低下になるが、使用上問題のない範囲である。

本方式の ECD は防眩ミラーとして15年以上前から実用化されており、十分な耐久性を有している。

5-5 結論

着色膜として酸化タングステン膜、固体電解質として酸化タンタル膜、対向電極として酸化イリジウムと酸化スズの2元蒸着膜を用いた薄膜型で反射型の全固体ECDを作成した。膜作成にはRFイオンプレーティング等を用いた。素子の大きさは150cm²であり、そのCV特性は酸化イリジウム膜の特徴のある形状をしている。応答特性は着色、消色応答時間が数秒以内であり、素子の光学特性と80度1000時間の高温耐熱テスト、連続駆動テスト1000回で電荷量の変化量は10%以下と良好な結果を示した。作成したタイプの素子は自動車用防眩ミラーとして実用化されている。

関連論文

[i] All-solid-state reflectance-type electrochromic devices using iridium tin oxide film as counter electrode.

Tatsuo Niwa, Osamu Takai, Thin Solid Films 518 (2010), pp. 5340-5344

参考文献

- [1] S.K. Deb, Philos. Mag. 27 (1973) 801.
- [2] P.M.S. Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, Electrochromism and Electrochromic Devices, Cambridge University Press, New York, 2007.
- [3] A. Ishikawa, A. Sakamoto, T. Niwa, J. Soc. Photo. Sci. Tech. Jpn 60 (1997) 303.
- [4] M. Higuchi, D.G. Kurth, Chem. Rec. 7 (2007) 203.
- [5] T. Niwa, K. Uchikawa, T. Endo, Proceedings of the 6th International Display Research Conference (Society for Information Display and the Institute of Television Engineers of Japan, Tokyo, 1986), p.372
- [6] J.Nagai, Electrochimica Acta 46 (2001) 2049
- [7] K. Yoshimura, Y. Yamada, M.Okada, Appl. Phys. Lett.81 (2002) 4709.
- [8] M. Mizuno, T. Niwa, T. Endo, Proceedings of the 9th International Display Research Conference (Society for Information Display and the Institute of Television Engineers of Japan, Kyoto, 1989), p.110
- [9] J.L. Shay, G. Beni, L.M. Schiavone, Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 942.

- [10] L.M. Schiavone, W.C. Dautremont-Smith, G. Beni, J.L. Shay, J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 1339.
- [11] Y. Sato, K. Ono, T. Kobayoshi, H. Wakabayashi, H. Yamanaka, J. Electrochem. Soc. 134 (1987) 570.
- [12] T. Saito, Y. Ushio, M. Yamada, T. Niwa, Solid State Ionics 40/41 (1990) 499.
- [13] M. Duggan, T. Saito, T. Niwa, Solid State Ionics 62 (1993) 15.

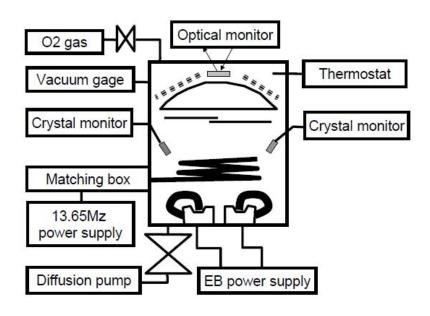


図 5-1 成膜装置の概要

Film	Process	Gas	Pressure *10 ⁻² Pa	RF powe	r Target	Thickness nm	Rate nm/min
Ir Ox SnO ₂	ion-plating	O ₂	4.0	200	Ir Sn	total 120	1 7
Ta_2O_5	ion-plating	O_2	5.3	400	Ta_2O_5	700	84
WO_3	deposition	O_2	5.3	0	WO_3	500	60
Al	deposition_		>0.1	0	Al	100	10

表 5-1 全固体エレクトロクロミック素子の成膜条件

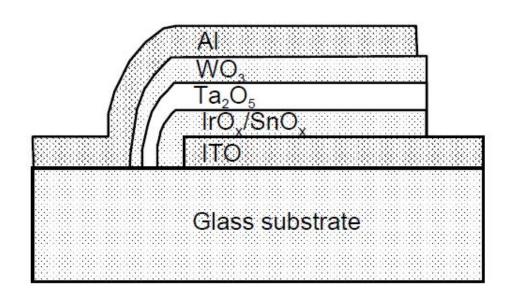


図 5-2 全固体薄膜型エレクトロクロミック素子の構造

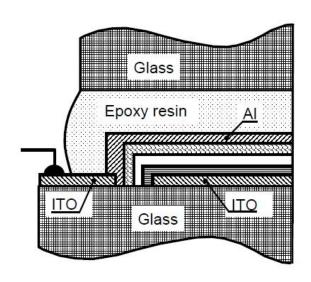


図 5-3 全固体薄膜型エレクトロクロミック素子の電極部の断面図

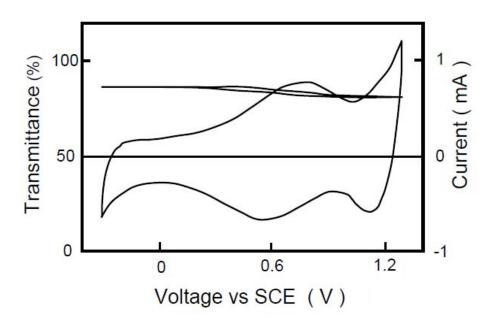


図 5-4 イリジウム・スズ酸化膜(IRTOF)のサイクリックボルタムグラム

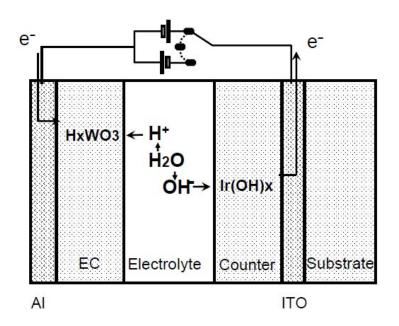


図 5-5 エレクトロクロミック素子の動作原理

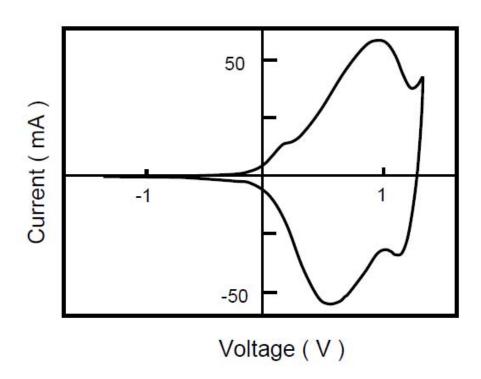


図 5-6 全固体エレクトロクロミック素子のサイクリックボルタムグラム

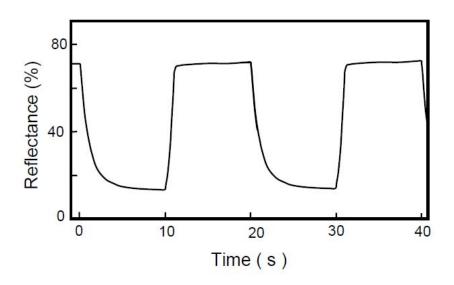


図 5-7 矩形波で駆動したときの反射率変化特性

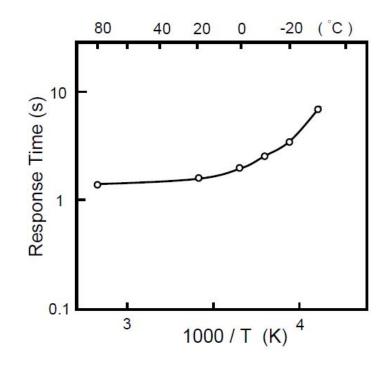


図 5-8 エレクトロクロミック素子の着色応答速度の温度依存性

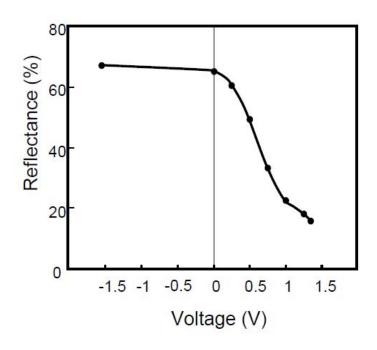


図 5-9 着色電圧と到達反射率の特性

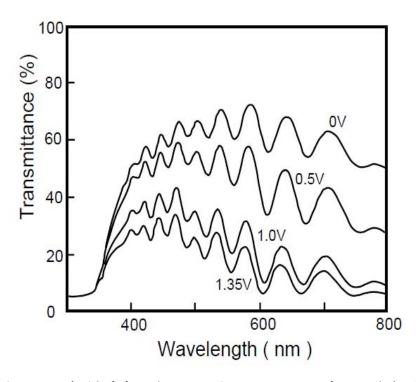


図 5-10 電圧を印加したエレクトロクロミック素子の分光反射率

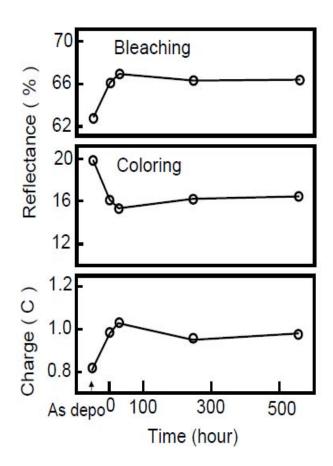


図 5-11 エレクトロクロミック素子の連続駆動特性 初期化処理を終わった時間零点とする。

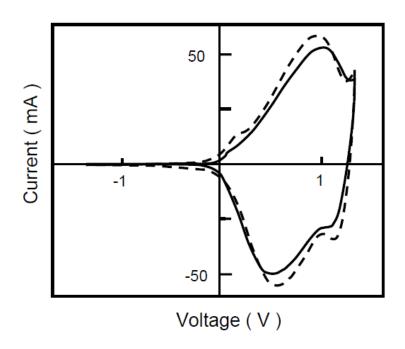


図 5-12 10000 回駆動後の素子のCV特性 点線は初期特性

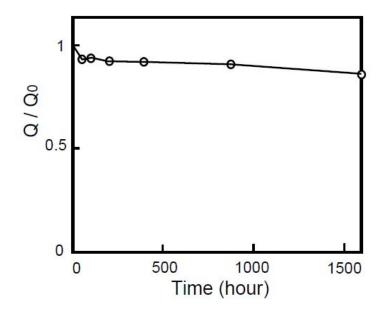


図 5-13 エレクトロクロミック素子の80 $^{\circ}$ C1000時間耐熱特性 Q_0 は電荷量Qの初期値

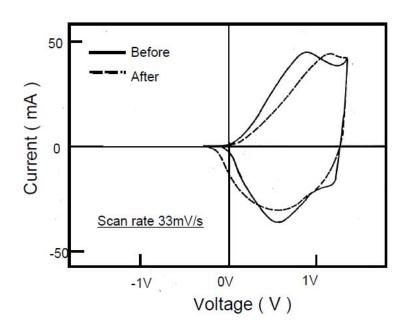


図 5-14 80℃1000時間放置前後のCV特性

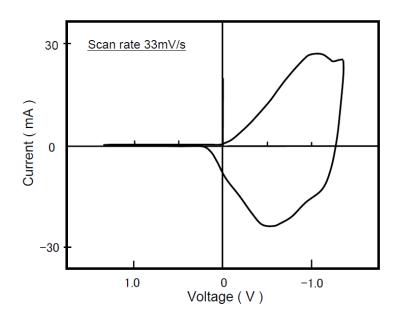


図5-15 室温で15年放置した素子のCV特性

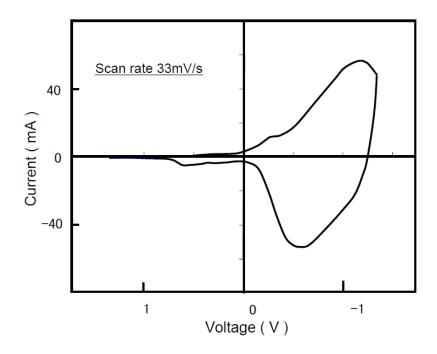


図 5-15 屋根なし駐車 (千葉県) の車内に 1 2年間設置した ドアミラー形状の C V 特性

第6章

全固体型エレクトロクロミック素子の製品への応用

6-1 眼鏡レンズへの応用

6-1-1 序章

めがねの使用目的は視力の矯正用が主な目的であるが、現在は多様化し、それに伴い新たな機能も要求されている。調光レンズは任意に着色濃度を変えることが出来るカラーレンズと考えることが出来、多くの可能性を秘めている。カラーレンズの主な使用目的として以下のものが考えられている。

- 1) 紫外線、赤外線、高強度光線など有害な光線からの目の保護用
- 2) 眼疾患の治療用
- 3) 防眩用、または快適視用
- 4) ファッション用

これらの全ての目的において明るさなど外部環境が変化するときにレンズの透過率が変化するほうが好ましい。現在は1)の紫外線に対してと、2)の治療用に透過率の変化するフォトクロミックレンズが使用されている。しかし、フォトクロミックレンズはレンズに入射する紫外線の量によって透過率が変化するため、個人差や好みに応じた調整が出来ていない。この欠点を解決する一つとしてエレクトロクロミック(EC)レンズがある。

6-1-2 眼鏡レンズの構造と製造プロセス

ECレンズの構造を図 6-1-1 に示す。(a)は正面図、(b)は断面図である。素子の部分は球面のガラス基板上に形成され、ITO透明電極膜(下部電極)、酸化イリジウムスズ膜、酸化タンタル膜、酸化タングステン膜、ITO透明電極(上部電極)の5層膜からなる。ガラス基板の厚さはそれぞれ1mmであり、薄膜の厚さと封止樹脂の厚さを全て加えても10μmのオーダーであるのでレンズ全体の厚さは2mmとなる。めっき電極は玉摺り後の薬研面に施され、上部と下部に分割されている。このめっき部と配線の役割をするメタルフレームが接触し、電圧が供給される。フレームの回路図と小型スイッチの部分の写真を図 6-1-2 に示す。金属フレームは上部と下部が電気的に絶縁されており、プラスチックのねじでジョイントされるようになっている。

着消色原理はすでに前の章で述べたとおりであるが、外部電池を取り外し、回路をオープンにすると、ECレンズは安定状態つまり消色状態に戻ろうとするが、電解質の電子に対する絶縁性により元に戻れなくなり、着色状態を維持する。これがメモリー性であり、素子の電極間にはほぼ印加電圧と等しい電圧が残る。ECレンズの場合、フレームに組み込むことが出来るバッテリーの大きさに制限があるため、メモリー性は重要な特性である。

作成プロセスを図 6-1-3 に示す。厚さ1mm直径70mmから80mmのレンズ用ガラスを玉摺りと呼ばれる工程によりフレーム型に研磨する。端面は薬研といわれる断面が図 6-1(b)に示すように上に尖った形をしている。フレームの溝にはめ込み固定するようになっている。この薬研部に金属をメッキする。湿式プロセスでAg膜とAu膜の積層膜を形成し、図 6-1-2 に示すように上部電極側と下部電極側に分離されている。RFイオンプレーティング法で下部電極側の金属膜に重なるようにITO下部電極が形成される。続いて、

3層を同一マスクで形成した後、最後に上部電極側の金属膜に重なるようにITO上部電極が形成され、EC膜は完成する。上部電極と下部電極の重なった部分が表示部となる。保護の目的で、2液性の透明なエポキシ樹脂で厚さ1mmの保護ガラスを接着し、ECレンズは完成する。封止レンズに度をつければ度つきECレンズになる。

6-1-3 エレクトロクロミック眼鏡レンズの特性

ECレンズの着消色応答特性を図6-1-4に示す。縦軸は視感透過率であり、着色電圧を1.55V加えると、5秒後に20%になる。ここで回路から電池を外し、オープンにするとメモリー性により20%の透過率が維持される。オープンにせずに続けて印加すると10秒後に17%、15秒後に10%となる。その後、逆電圧-1.55Vを印加すれば、3秒後に消色状態となる。印加電圧を1.55Vにしたのは、通常のボタン電池の電圧が1.55Vであり、EC素子に少し厳しい電圧になっているが、逆に、駆動回数は少ないため、実用に問題のない範囲と判断した。

下部ITO膜の面積抵抗は10 Ω/□、上部ITO膜の面積抵抗は20 Ω/□ と大きく、応答速度はこの抵抗による電圧降下により、主に決められている。面積抵抗を有効的に下げるために、レンズの周囲ほぼ全体に取りだし電極としての金属膜を施している。図中の丸印は測定した透過率を示す。消色スピードが早いのは逆電圧を印加しているためで、電極を短絡し0ボルトにすると、着色時と同じくらいの速度で消色する。

図 6-1-5 に EC レンズの紫外から近赤外までの透過率を示す。酸化タングステンは酸化イリジウムよりも着色効率が大きいので、ECレンズの色は青色となる。消色透過率のカーブで波打っているのは薄膜の干渉の効果である。赤外域での透過率の減少はITO膜の自由電子による反射率増加のためである。

図 6-1-6 に注入電荷量と光学濃度の関係を示す。注入電荷が10mC/cm²まではよく 比例しており、注入された電荷が着色反応に寄与していることがわかる。10mCを過ぎる と比例関係が崩れ、着色反応とは異なる反応に電荷が使われる。着色効率は50cm²/C であり、ほぼタングステンの着色効率と同じである。

ECレンズに着色電圧を印加し、10%の透過率にした後、外部電池を取り除き放置したときの透過率変化を図 6-1-7 に示す。放置10時間後には透過率が14%に変化する。長時間放置すれば、いずれ透過率は70%以上の消色状態に戻る。この透過率変化は酸化タンタル膜の絶縁性により生じているので、これより、酸化タンタル膜の体積抵抗率は $10^{+8}\Omega$ cmのオーダーとなる。

6-1-4 ECサングラスへの応用

図 6-1-8 はECサングラスの製品例を示す。メタルフレームがレンズの固定と配線を兼ねている。電池及びスイッチはユニット化されており、よろい部と呼ばれるフロントとテンプル部の接点である蝶番のところに組み込まれている。右のスイッチを押せば着色し、手を離せばそのときの透過率が維持される。 左のスイッチを押せば色が薄くなる。 完全に消色する前に手を離せばそのときの透過率が維持される。

ECレンズの仕様は表 6-1-1 に示す。

6-2 自動車用防眩ミラーへの応用

6-2-1 エレクトロクロミック自動車用防眩ミラーの構造

夜間に車を運転しているときの後続車のヘッドランプの眩しさを防ぐために、後方の視界の明るさを制御する目的で、自動車用防眩ミラーがある。現在実用化しているのはEC以外に液晶式、プリズム式がある。この中でもEC式は曲率の可能、任意の明るさに制御可能などの利点を有している。

図 6-2-1にEC防眩ミラーの構造を示す。ドアミラーであれば球面のガラス基板上に、 室内であれば平板のガラス基板上に形成され、既に前に述べた5層の膜からなる。 封止 ガラスの厚さは1mmであり、駆動回路への接続はばね上のクリップ電極を用いて取り出 し、クリップごと封止ガラスとともにエポキシ樹脂で封止される。

EC レンズと異なるのは上部電極がAI膜である点である。アルミ膜は耐食性が高くないため、液体型では電極材として使うことは出来ず、電極膜と反射膜を別々に設ける必要がある。このため液体型素子の場合、通常の反射膜は2枚目のガラス基板の裏側に設けることが多く、ガラス化工面からの反射によるゴーストが発生しやすくなり、着色状態では見にくくなる。全固体型ではアルミ膜を電極として用いることができ、着色状態でもゴーストは少なくて見やすい。また、アルミ膜はITO膜に比べて、抵抗が低く、応答速度にも良い影響を与える。

6-2-2 エレクトロクロミック防眩ミラーの働きと比較

図 6-2-2 に夜間における防眩ミラーの働きを示す。縦軸はミラーを通してみる外界の

明るさである。たとえば、バックミラーを通して見た、後続車のライトの明るさである。横軸は時間軸である。後続車が近づいたり離れたりすることで明るさが時間とともに変化する。細い実践は反射率の変化しない通常のミラーを通して見た明るさを示す。人間の目は前方の明るさに適応して瞳孔は開いているため、後方からのライトの明るさがある、一定以上になるときに、眩しく感じ、運転の安全性に影響が生じることがある。その明るさをBoとしその時間をtoとする。Boの明るさは外界の明るさによっても個人差によっても異なる。前方の明るさを感知する光センサーが設けられている。現在、最も普及しているプリズム型防眩ミラーは図の一点鎖線で示すが、反射率を90%から4%程度まで減少させるために明るさは20分の1に減少し、眩しくはなくなるが、ほとんど後方は暗くて見えなくなる。液晶ミラーは破線で示すが、基本的におなじであり、反射率は4分の1くらいに減少してしまう。任意の反射率で調整できるECミラーの場合は太い実線で示すが、明るさの急激な変化は起こらず、反射率可変幅の範囲で一定の明るさBoを保つことが出来る。防眩ミラーとしては、反射可変幅が大きく、任煮の反射率が得られるそしがのぞまれ、ECミラーは現在では最も適した素子であると考えられている。

表 6-2-1 に各種ミラーの比較を示す。また、ドアミラーの試作例を図 6-2-3 に示し、そのECミラーの仕様を表 6-2-2 に示す。

最後に自動車用防眩ECミラーの特徴を以下に示す。

- 1) 全てのプロセスを真空薄膜形成法で行えるために曲率基板上に平板と同じプロセスで作成できる。
- 2) 溶液では難しいプロトンを着色イオンとして使用しているため、応答速度が速い。
- 3) もし割れたときも液体が流れ出ず、安全性が高い。
- 4) 電圧で反射率を任意に変えることが出来るために駆動回路が簡単になる。

図 6-2-3 に自動車用室内ミラーの製品例を示す。前方センサーが夜と昼の判断をし、後方センサーが後ろの車のヘッドライトの光を検出する。図 6-2-4 に自動車用ドアミラーの写真を示す。左側が低反射率状態、右側が高反射率状態である。ドアミラーは凸面鏡で出来ており、右と左で曲率が異なる。明るさセンサーと駆動回路は室内ミラーにまとめて組み込まれている。

6-3 一眼レフカメラのファインダー表示への応用

6-3-1 カメラ用ファインダーと視野内表示

一眼レフカメラのオプティカルビューイングファインダーは様々な機能を有し、どこにフォーカスが合っているのか示すフォーカシングエリヤを表示する機能も有する。カメラユーザーが任意にフォーカスエリヤを選択できる機能を有する。選択されたエリヤをファインダー視野内に表示するため、従来の液晶素子LED表示素子に代わり開発した全固体型エレクトロクロミック素子を用いた。ここでは視野内表示に用いたエレクトロクロミックスクリーン(ECスクリーン)の表示原理、素子構造、製造方法、特徴について報告する。

AFセンサーモジュールは3つのCCDで構成され、5つのフォーカシングエリヤが十字に配置されている。また、周期構造を有する被写体に対応できるようフォーカスセンサーはクロス及び斜めに配置されている。ECスクリーンによる視野内表示は図 6-3-1 に示すように角フォーカスセンシングエリアの中央に[]形状のセグメントが表示されている。エレクトロクロミック素子だけを取り出した表示を図 6-3-2 に示す。

6-3-2 エレクトロクロミック素子の基本構造と表示原理

ECDの基本構成はすでに報告したとおり、ITO膜、イリジウムスズ酸化膜、五酸化タンタル膜、三酸化タングステン膜、ITO膜の5層膜からなる。光制御型の素子との違いは、表示部がパターニングされていることであり、図 6-3-3 で示す酸化タングステンのA部分は対極に対向電極としての酸化イリジウムBが形成されており、着色するが、酸化タングステンのCの部分は対極反応をすべき電極がなく着色はおこらない。図 6-3-3 は膜の厚

さ方向を拡大して描かれているためにBの部分と斜めのCの部分の反応が起こるように 見えるが、実際は膜厚は1ミクロン程度であり、その反応は無視できる。

6-3-3 エレクトロクロミック(EC)スクリーンの構造と製造方法

ECスクリーンの表示セグメント付近の断面構造の模式図を図 6-3-4 に示す。厚さ0.7 mmのガラス基板上に形成されている透明電極(ITO)膜を通常のフォトリングラフィー、 エッチング工程でパターニングする。パターニングはITO膜のあるなしの差を見えにくく する目的で、10ミクロンの溝を作成する。幅が30ミクロン以上になると斜めの光を入れれ ばクモの糸のようにひかり、見えるようになる。表示パターンはイリジウムのパターニング で行う。対極の引き出し電極も作成するため、5つのセグメントに対応する電極とあわせ て六分割する。次にガラス基板の裏側に反射防止膜を形成する。より高い透過率が要求 される。表示セグメントはリフトオフ法で表示セグメントに対応した酸化発色層のイリジウ ム・スズ酸化膜を作成する。この素子は表示部が小さいこともあり、消色時に視認が出来 なくなる。非選択時もそこに表示があることがわかるようにするほうが望ましいときがあり、 そのときは透過率調整層を設ける。固体電解質である五酸化タンタル膜をRFイオンプレ ーティングで、3酸化タングステン膜を真空蒸着法で連続的に形成する。続いて蒸着マ スクの交換を行い、対極となるITO膜をイオンプレーティングで形成する。 薄膜の厚さは 全体で2 µ mである。成膜した素子を保護するためにあらかじめ反射防止膜が形成され ている保護ガラスを透明な2液性エポキシ樹脂で封止する。ここまでの工程は4インチ角 サイズで行われ、一基板に六個の素子の多数個とりプロセスとした。最後にダイシングソ ーを用い所定の大きさに切断してECスクリーンを得た。

6-3-4 ECスクリーンの特徴

ECスクリーンの五つの表示セグメントのうちの一つのセグメントのサイクリックボルタムグラムを図 6-3-5 示す。スキャン速度は 100mV/sである。このサイクリックボルタモグラスは着色表示部分だけでなく、大きな非表示部分を含んでおり、その特徴がいくつか出ている。電圧が正の部分では表示部分は通常の全固体型の素子のサイクリックボルタモグラムと同じ特徴を有するが、マイナス電圧側ではコンデンサーの特徴を示す形状を示す。表示部が0.35mm²程度、非表示部が200mm²程度と表示部の面積は小さい。非表示部から求めたコンデンサーの容量は5μF程度と大きく、単純な薄膜型コンデンサーではなく、電気二重層コンデンサーを形成していると考えられる。

EC素子は、印加電圧により表示部の透過率が連続的に変化する特徴を持つ。図 6-3-6 は素子の両端に印加する電圧を-1. 2Vから+1. 2Vまで、徐々に上げていったときのHe-Neレーザ(633nm)の透過率を表している。 透過率の変化幅は20%から70%である。これまでに開発したEC防眩ミラーなどの光制御素子はこのような中間透過率が電圧の設定だけで変えられると特徴を生かした用途である。一方ECスクリーンにおいては表示のON-OFFの二つの状態だけを切り替えるものであり、矩形波の電圧印加で駆動している。

ECスクリーンの各部の分光透過率を図 6-3-7 に示す。着色状態は1.33V、消色状態は-1.33Vで測定した。表示部の着色状態の透過率は長波長側で低くなり20%以下になっている。表示色はダークな青色を呈している。消色状態ではほぼ波長に対して平坦であり、70%の透過率になっている。また、イリジウム膜ない非表示部の透過率もほぼ平坦であり、85%程度の透過率を示している。表示部の消色状態と非表示部とは透過率で15%の差を透過率調整膜で作ってある。これにより、スクリーン上での表示パタ

ーンの位置を表示を切り替える前にあらかじめ認識することが出来る。

ECスクリーンの応答速度の評価には図 6-3-8 で示す測定システムを作成した。温度特性を測定するときはビームイクスパンダー、対物レンズ、サンプル、検出器を高温槽の中にいれ光ファーバーを用いてレーザー光をビームイクスパンダに導いた。測定で得られた応答速度の定義を図 6-3-9 で示す。応答時間を目で見たときの速度感覚に近いものとして次のように定義した。表示部の消色状態の透過率を100%としたときに、

着色応答時間:透過率が50%に低下するまでの時間

消色応答時間:透過率が40%から90%になる時間

応答速度と動作環境温度の関係を図 6-3-10 に示す。室温以上においては0.2秒以下の応答速度をしめすが、温度の低下とともに急激に応答速度が低下する。酸化タンタル膜のイオン伝導に依存する。低温での応答速度の改善には酸化タンタル膜の伝導率を変えることは難しいため、印加電圧を上げることで対応した。大きな電圧印加は素子の劣化を招く。各温度に対して素子の劣化を起こさない電圧を選び、さらに印加時間の初期段階の比較的短い時間とし、2段階の印加方式を採用した。各温度におけるステップ電圧、保持電圧は次のようである。

ステップ電圧 $V_s = -0.01125 T + 1.575$

保持電圧 Vk = -0.0025 T + 1.05

ステップ電圧駆動により、改善を行ったときの着色応答速度の温度特性を同じく図 6-3-10 に示す。ステップ駆動を行わなかった場合に比べ、室温より低温側での速度改善がなされた。

6-3-5 視野内表示素子の比較とまとめ

カメラの視野内素子としてはこれまで液晶素子、LED-導波回路素子などが用いられてきている。各視野内表示の比較を表 6-3-1 に示す。企画段階で着目した点は透過率、有効表示エリヤ、表示の見え、必要スペースなどである。特に比較的透過率が高くファインダーが明るいこと、液晶と異なり周辺封止を必要としないため、素子端面まで光学的に使用可能で有効エリヤが広いこと、LED-導波回路素子に比べ電極接点以外にスクリーンの周りに特別なスペースを必要としないことなどが特徴として挙げられる。

図 6-3-11 に1眼レフカメラのニコンF5に搭載したECファインダーの写真を示す。ファインダーには凸レンズと組み合わされて用いられる。

我々は全固体の透過型エレクトロクロミック素子を開発し、視野内表示として世界で初めて商品に搭載した。開発したECスクリーンは有効エリア100%透過率85%以上応答速度0.2秒であった。

関連文献

6-1

[i] Light modulating electrochromic device applied to eyeglasses

Mitsuyoshi Mizuno, Tatsuo Niwa, Tatsuo Endo,

proc. Japan Display 89 p110-113 (Society For Information Display)

6-2

[ii] All-solid large-area variable reflectance EC mirror with a compound film of iridium oxide and tin oxide.

Tatsuo Niwa, Kiyoshi Uchikawa, Tatsuo Endo,

proc. Japan Display 86 p372-375 (Society For Information Display)

- 6-1 6-2 共通
- 1) 光制御用 エレクトロクロミック素子 防眩ミラーとメガネへの応用

丹羽達雄

電子情報通信学会技術報告 88 (349) pp.7-14, 1989 (EID88-49)

2)酸化タングステンを用いたミラー用ディスプレイ

丹羽達雄

5回エレクトロクロミー研究会資料, pp. 13-20 (1987)

3) 防眩ミラーと調光めがね

丹羽達雄

7 回エレクトロクロミー研究会資料, pp. 33-40 1988

4) Electrochromic Properties IrOx/WO3 All Solid Type Smart Windows K.Nakase, H.Inaba, A.Ishikawa, **T.Niwa** 日本 MRS シンポジウム Q11,p 20 1996

6-3

[iii] エレクトロクロミック素子を用いた一眼レフカメラのファインダー内表示 石川 彰, 坂本 晶子, **丹羽 達雄**,

Journal of The Society of Photographic Science and Technology of Japan 60 (5), pp.303-306, 1997

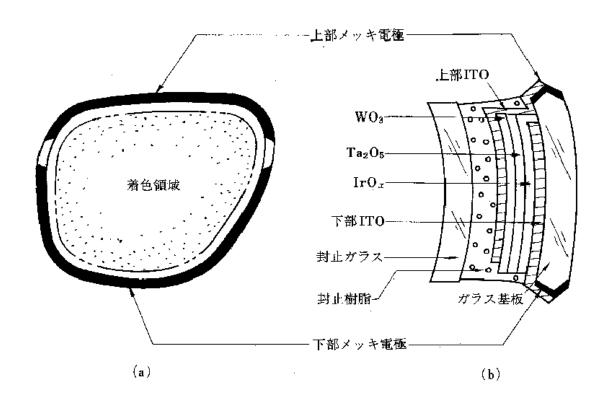


図 6-1-1 全固体エレクトロクロミックレンズの構造。
(a) 正面図、(b)断面図。

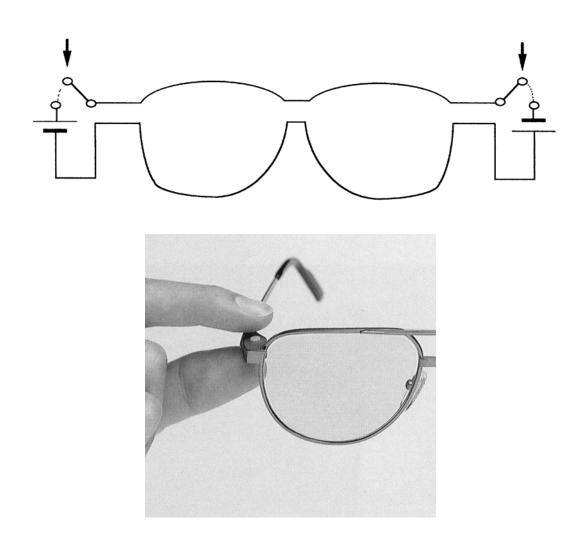


図 6-1-2 フレームの電気回路図と小型スイッチの部分の写真

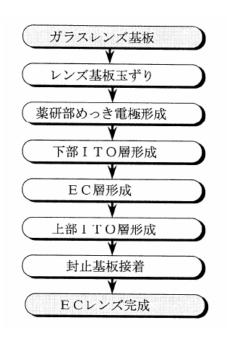


図6-1-3 エレクトロクロミックレンズの作成プロセス図

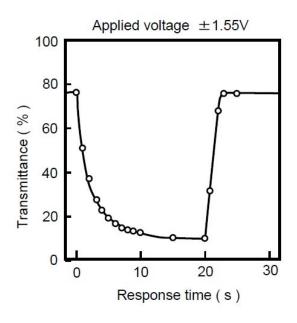


図6-1-4 エレクトロクロミックレンズの着消色応答特性

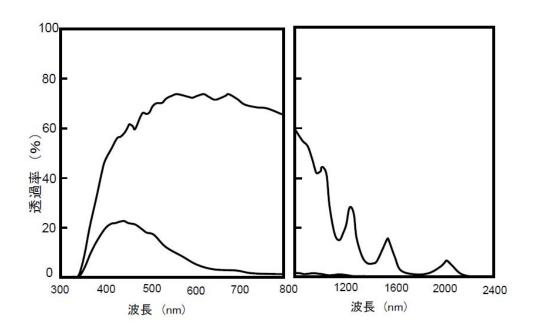


図 6-1-5 エレクトロクロミックレンズの分光透過率

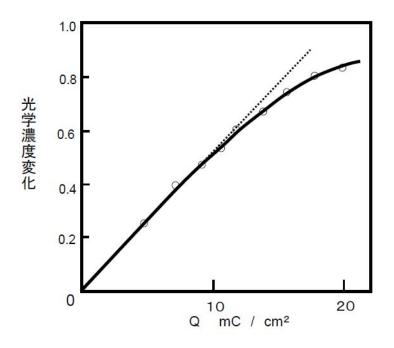


図 6-1-6 注入電荷量と光学濃度

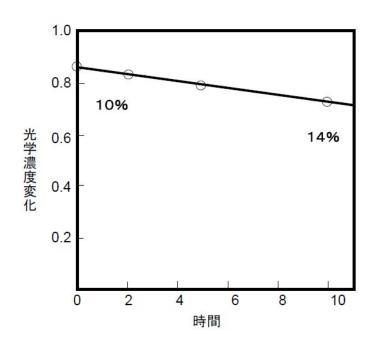


図 6-1-7 放置したときの光学濃度変化



図 6-1-8 EC サングラスの製品例

透過率範囲 印加電圧 応答時間

注入電荷量 レンズ形状 レンズ厚さ 電源 動作温度 75%~21% 中間は無段階 ±1.55V 着色 9秒 75%→21% 消色 4秒 21%→75% 0.3C レンズ1枚あたり 曲率基板 1.9mm 酸化銀電池 SR41 2個 -10℃~60℃

表 6-1-1 エレクトロクロミックレンズの仕様

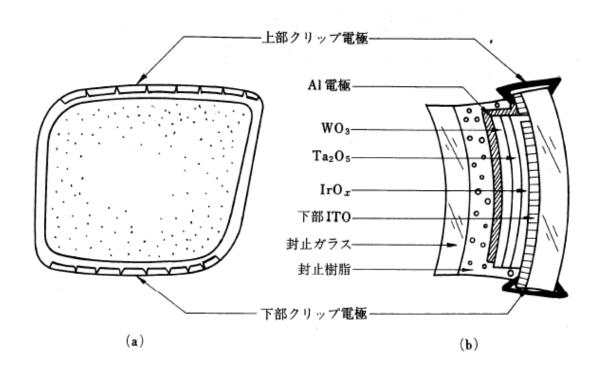


図 6-2-1 エレクトロクロミック自動車用防眩ミラーの構造

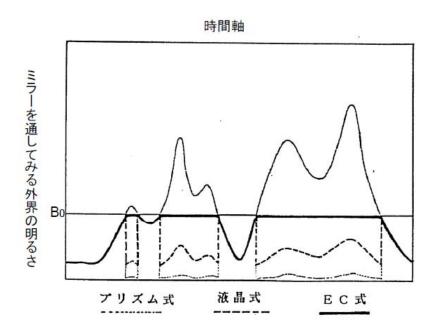


図 6-2-2 に夜間における防眩ミラーの働き

	プリズム	液晶	EC
	数百ミリ秒	数十ミリ秒	数秒
反射率幅	90~4%	40~10%	70~10%
中間反射率	不可	難	可能
曲率基板	難	難	容易
素子タイプ	固体	液体	固体
駆動法		交流	直流
耐紫外線性	良	不良	良

表 6-2-1 各種防眩ミラーの比較

表 6-2-2 エレクトロクロミック自動車用防眩ミラーの仕様

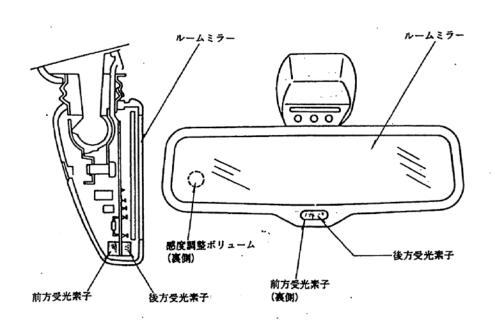


図 6-2-3 自動車用ルームミラーの製品例



図 6-2-4 自動車用ドアミラーの製品写真

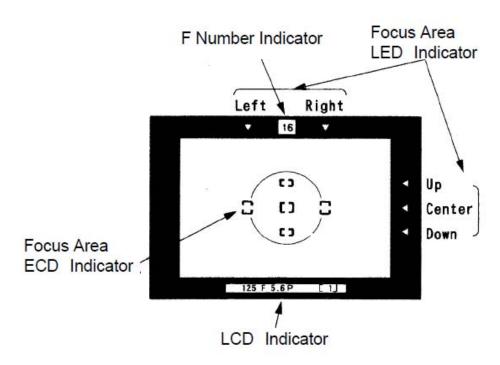


図 6-3-1 エレクトロクロミックスクリーンによる視野内表示

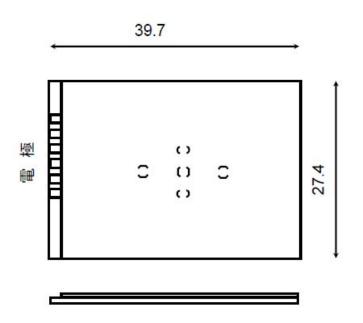


図 6-3-2 視野内表示エレクトロクロミック素子部

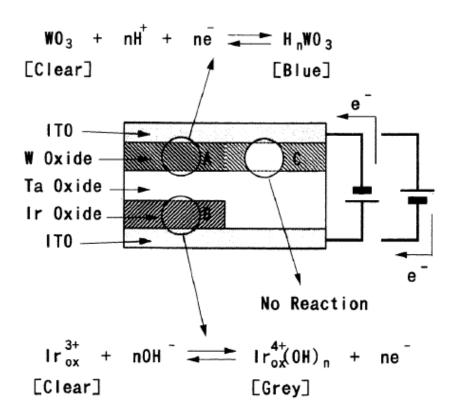


図 6-3-3 エレクトロクロミック素子の基本構造と表示原理

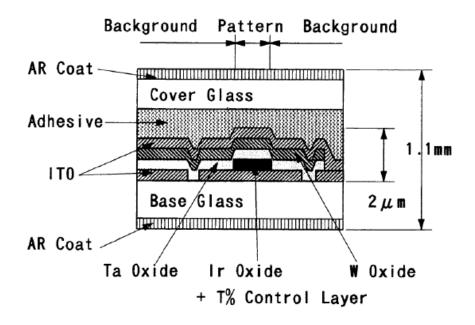


図 6-3-4 ECスクリーンの表示セグメント付近の断面構造の模式図

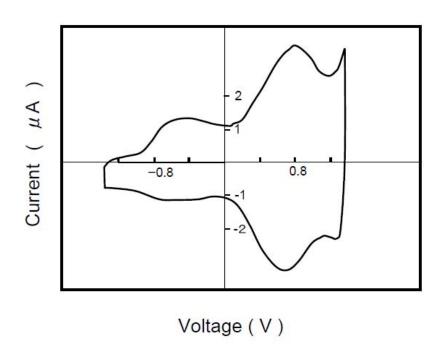


図 6-3-5 EC スクリーンの一つのセグメントのサイクリックボルタムグラム

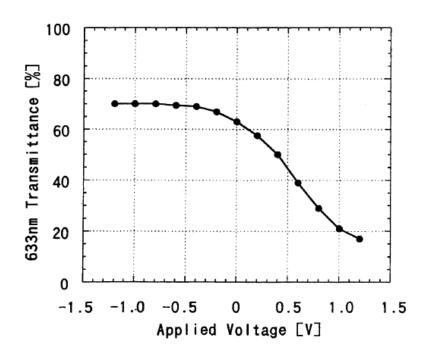


図 6-3-6 EC スクリーンの素子の両端に印加する電圧と透過率

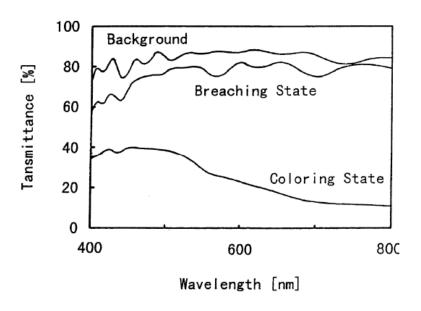


図 6-3-7 ECスクリーンの各部の分光透過率

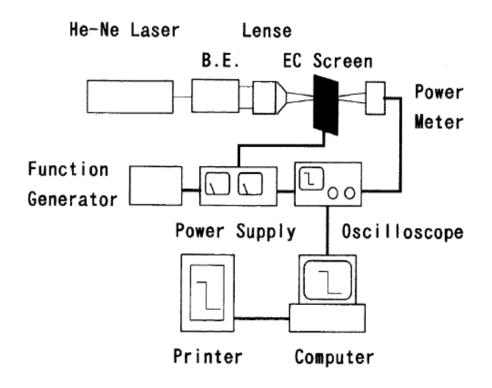


図 6-3-8 EC スクリーンの測定システム

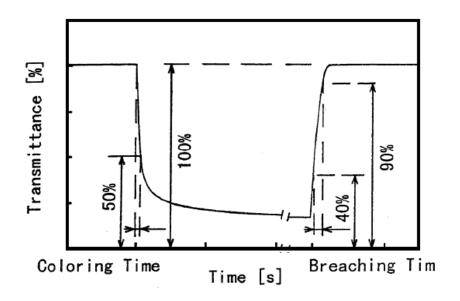


図 6-3-9 EC スクリーンの応答速度の定義

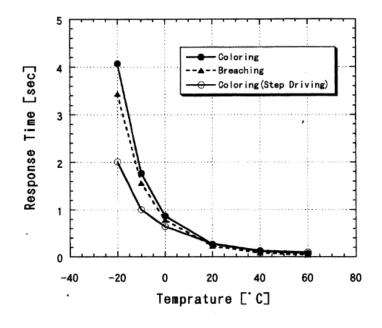


図 6-3-10 EC スクリーンの応答速度と動作環境温度の関係

Device Type	ECD	LCD	Waveguide +LED
Background T%	>85 %	>75 %	>90 %
View in the Bright	0	0	×
View in the Dark	×	×	\circ
Response Time	Slow	Middle	Fast
Effective Screen Area	100 % of Device Size	Seam around Device	100 % of Device Size
Necessary Space	Small Electrode	Small Electrode	Large LED

表 6-3-1 各視野内表示の比較



図 6-3-11 1 眼レフカメラに搭載した EC ファインダーの写真

第7章

総括

7-1 本論文の総括

第1章においては研究の背景、目的、および論文の構成について述べた。

第2章「固体電解質層としての酸化タンタル膜の特性」においては、エレクトロクロミック素子を全固体化するために必要な酸化タンタル膜のイオン伝導性について述べた。

酸化タンタル薄膜は真空成膜法で作成し、イオン抵抗を交流インピーダンス法で測定した。RFスパッタリングで作成した透明な酸化タンタル膜は最大で3.3×10⁻⁶S/cmと小さな値に対して、RFイオンプレーティングの膜は安定して1.5×10⁻⁵S/cmの伝導率を示した。RFスパッタの膜において、イオンの移動度の活性化エネルギーは透明な膜においては一定であるが、光学的な吸収につれて増加し、吸収係数は、酸素欠陥の数に関連し、この欠陥が酸化タンタル膜の移動度の制御に重要な役割を担っていると考えられる。イオン抵抗は吸収膜から透明膜に変化する酸素分圧でミニマムになることを示した。RFイオンプレーティングで作成した膜が、RFスパッタリングで作成した膜より高い導電性を有しており、高いイオン伝導性の膜の重点密度は低く、赤外に〇一H吸収を有していた。膜中の表面に吸着した水が酸化タンタル膜のプロトン伝導に大きな影響を与えていると考えられる。RFイオンプレーティング法で作成した酸化タンタル膜はスパッタの膜に比べて、全固体型の透明な固体電解質として向くと考えることができる。

第3章「陽極酸化イリジウムを対向電極に用いた全固体型エレクトロクロミック素子の特性」においては、陽極酸化法で作成した酸化イリジウム膜を用いた全固体型エレクトロクロミック素子の特性とその着色機構について述べた。

全固体型のエレクトロクロミック素子を5層の薄膜で作成し、その特性を測定した。作成した素子は、五酸化タンタル膜を固体電解質とし、物理吸着水に由来するプロトンを着色イオンとし、安定した着消色特性を持つことを示した。素子の応答速度は0.2秒と固体型素子としては速い特性を有していた。複素インピーダンス法を用いて、素子の応答速度は固体電解質のイオン抵抗に律されていることを示した。固体電解質膜のイオン伝導率は3×10⁻⁶S/cm、活性化エネルギーは0.31eVであることを示した。

第4章「対向電極としての酸化イリジウムと酸化スズの混合膜の特性」においては、 全固体型素子を全て真空製膜プロセスで作成可能にするため、酸化イリジウムの膜を 陽極酸化せずに作成可能とする酸化スズとの混合膜の特性について述べた。

酸化イリジウム膜と酸化スズ膜の混合膜であるIRTOFをRFイオンプレーティングを用いて作成することで、化学反応時に劣化も少なく、安定した膜が作成できた。そのIRTOFの光学的、電気的、電気化学的特性を測定した。CV特性は良好な再現性を示し、着色効率がイリジウムの割合が増えるにつれて増加することを示した。IRTOFの導電率は8桁近くも変化し、0.1<x<0.2で伝導率が最も低くなり、活性化エネルギーが最も高くなることを見出した。この電気的特性をxが増すにつれてn型からp型半導体に変化するモデルで説明した。イリジウムの割合が増すとサイクリックボルタムグラムの消色ピーク位置がシフトし、エレクトロクロミック素子の着色残りが発生し、着色ムラが起こるため、また、割合が少ないと着色効率がマイナスになるため、全固体型の対向電極としては0.1<x<0.2のIRTOFが優れていることを示した。

第5章「酸化イリジウムと酸化スズの混合膜を対向電極として有する全固体反射型エレクトロクロミック素子」においては、全て真空プロセスで作成可能で上部電極をアルミニウムの反射膜と兼ねる全固体型エレクトロクロミック素子について述べた。

着色膜として酸化タングステン膜、固体電解質として2章で求めた酸化タンタル膜、対向電極として4章で求めた酸化イリジウムと酸化スズの混合膜を用いて5層構造からなる反射型の全固体型エレクトロクロミック素子を作成した。膜作成には全て同一の通常の真空蒸着器が用いられた。作成したミラー形状のエレクトロクロミック素子の大きさは150cm²であり、サイクリックボルタムグラム特性は硫酸溶液中で測定した酸化イリジウム膜の特徴のある形状を有している。応答特性は着色、消色応答時間が数秒以内であり、素子の光学特性と80度1000時間の高温耐熱テスト、連続駆動テスト1000回で電荷量の変化量は10%以下と良好な結果を得たことを示した。

第6章「全固体型エレクトロクロミック素子の製品への応用」においては、本報告で開発したエレクトロクロミック素子を用いて製品化された商品について述べた。

眼鏡レンズへの応用ではメガネの曲率のある基板に作成するプロセスを解析し、透過率が変えられるECサングラスの仕様を報告した。自動車用防眩ミラーの開発では、素子の基本的な構造は5章で述べたとおりであるが、防眩ミラーとしての構造や働きについて報告した。

1眼レフカメラ用ファイダーへ応用では光量制御型ではなく、表示素子としての応用であり、表示部がフォトリソグラフィーでパターニングを行った唯一の固体型素子である。 消えると透明表示になる、細線構造表示の作成プロセスや駆動方法、その表示の利点について報告した。 本章「総括」においては本論文の各章で述べた研究結果を報告した。

付録A「酸化タンタル膜の反応性スパッタリングにおける成膜機構」では、固体電解質層として用いる五酸化タンタル膜のDCスパッタリング法による成膜機構について述べた。

最も高速成膜が期待されるタンタル金属をターゲットにする反応性DCスパッタリングにおいて、基板上での酸素分圧の影響を局所的なガスを噴出す方法で検討し、基板における酸化が膜の特性に影響を与えることを示した。透明な膜はターゲット電流が0.85Aで得られた。この条件において、タンタル膜の73%はターゲットで酸化し、残りは基板で酸化し、基版の上の酸素フラックスがタンタルフラックスのストイキオメトリーの40倍以上の値であった。

付録B「酸化還元反応時の酸化ニッケル膜の劣化機構」では、エレクトロクロミック素 子の対向電極となりうる酸化ニッケル膜の劣化機構について述べた。

KOH水溶液中で調べたエレクトロクロミック材料としての酸化ニッケル薄膜の劣化(駆動による透過率の減少や着色効率の減少)は高い酸化電圧を印加することでもたらされる。劣化は表面領域で起き、劣化が強く進んだ領域は構造的にもろい状態になる。 注入電荷の量は劣化機構に重要な役割を演じていると考えられる。残念ながら、酸化ニッケル膜は全固体型の電極材料としては寿命が短く使用することが出来なかった。

7-2 今後のエレクトロクロミック素子について

エネルギー消費量の低減が必要性が増していく中、エレクトロクロミック素子は時代が要望する素子の一つであると思う。残念なことに、開発当初の競合材料である液晶の隆盛に比べれば、エレクトロクロミック素子は広くは普及していない。もっとも普及しているのは防眩ミラー用であり、液体型エレクトロクロミック素子であり、累積1億台以上の実績がある。全固体型の用途としても防眩ミラー用がほとんどであるが、固体型は液体型に比べてコストがかかるために普及については大きく遅れている。太陽電池やディスプレイ向けの成膜プロセスの開発が盛んになり、その成膜プロセスの一つであるロールツーロールなどの低コスト化できる可能性が増してきている。低コスト成膜プロセスと組み合わせることができて初めて、大きく普及することになる。エレクトロクロミック素子の方式もフレキシブル基板に向く固体型が最も可能性があると考えている。

世界のエレクトロクロミーの研究開発は論文数や特許の数から見ると増え続けている。 日本は開発時期が早すぎたためか、開発研究者の多くは他方式のディスプレイ開発に流れて行き、日本だけが、停滞している。ヨーロッパも伸び率は高くはないが、研究活動が最も盛んであり、環境問題を解決する手段として大きな注目を浴び続けている。また、BRICs地域での論文の伸びが最も大きい。材料的にはやはり、酸化タングステンがもっとも良く研究されているが、この時代が求める技術は、今後も、多く研究されていくと思う。

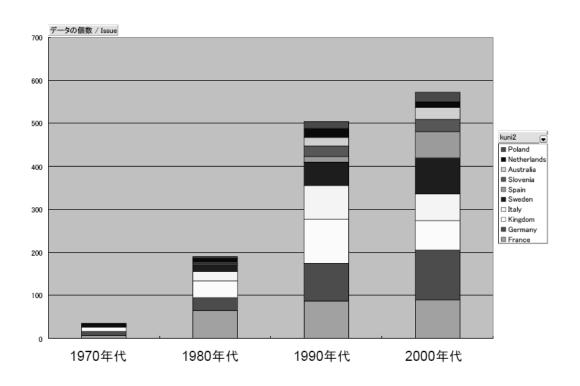


図 7-2-1 ヨーロッパのエレクトロクロミック論文数推移

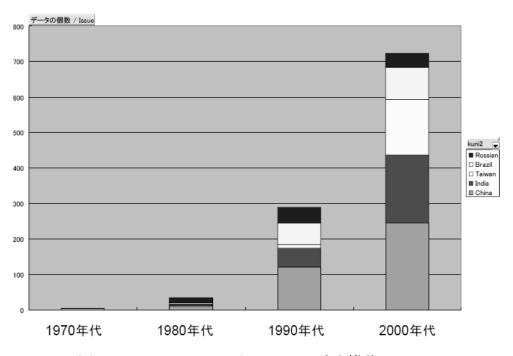


図 7-2-2 BRICsのエレクトロクロミック論文推移

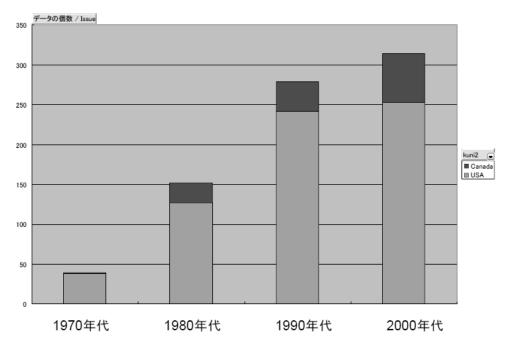


図 7-2-3 北米のエレクトロクロミック論文数推移

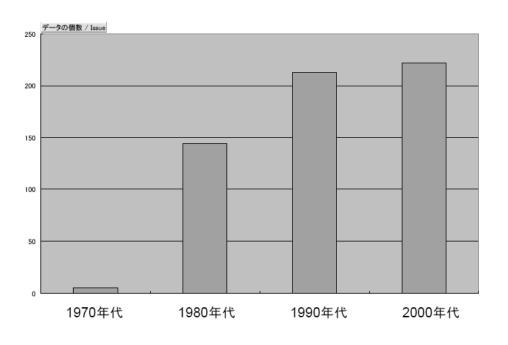


図 7-2-4 日本のエレクトロクロミック論文数推移

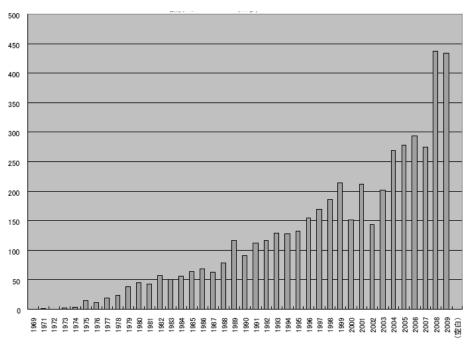


図 7-2-5 世界のエレクトロクロミック論文の経年推移

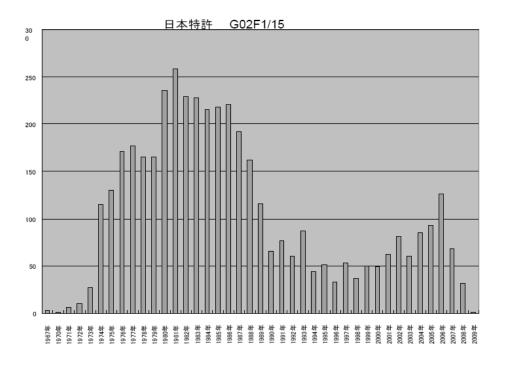


図 7-2-6 日本のエレクトロクロミック特許の出願推移

付録A

酸化タンタル膜の反応性スパッタリングにおける成膜機構

8-1 序章

反応性スパッタリング法は化合物膜を作成するために多くの利点があることはよく知られている[1,2]。酸化タンタル膜を高速に成膜する方法として、金属ターゲットを用いてDCスパッタリングを行うことは有力な方法の一つである。特に固体型のエレクトロクロミックの場合、酸化タンタル膜はもっとも厚い膜厚が必要とされており、高速に成膜できる可能性を持つ。また、キャパシターとして、エレクトロルミネッセンス表示用として、この方式を使用してエレクトロクロミック用[3,4]としてタンタル酸化膜は利用されている。しかし、反応性スパッタリングは薄膜の形成において複雑な振る舞いをすることが知られている[5,6]。ターゲットと基板の両方で反応が起こるために基板に金属原子が一定量供給されるときにストイキオメトリックな膜にするためには、反応ガス分子をどのくらい必要とするかは明確ではなかった。反応性ガス分子の供給に対する最適な条件は通常は経験や多くのトライアルの実験が必要であった。Vossen [7]らは反応性スパッタリングをしている間、基板に反応性ガスの圧力の傾斜を作りだす方法を開発した。

この報告では、タンタルをスパッタリングしている間、酸素ガス分圧の傾斜分布を作る ために、彼らの実験と同様に、ノズルを通して酸素ガスを基板の一点にスプレイした。こ の傾斜分布は膜の特性に変化をつくりだしたので、それを光学的方法、ESCAにより分 析をしたので報告する。基板に降り注ぐ酸素ガス分子の密度は理論計算を行い最適な 酸素供給を議論した。

8-2 酸化タンタル成膜実験及び評価方法

スパッタリング装置の模式図を図 8-1 に示す。ターゲットは99.9%の5インチのタンタル円形平板ターゲットを用いた。ターゲットと基板の距離は10cmである。

図 8-2 に基板の上のノズル配置の詳細を示してある。座標系を図に示すように撮った場合、ノズルの先端口の中央(0,0,a)から注目の基板上の・点(x、y、0)までの距離をRで記す。透過率のスペクトルは点Aと点Bで測定した。 アルゴンガスはチャンバーの壁の近くから導入され、一様にチャンバー内に拡散していると考えた。酸素ガスはチャンバー内に細いパイプで導入され、パイプの先端のノズル(直径0.7mm 深さ0.7mm)を通してスプレイした。チャンバーの壁で測定した全圧はプラズマがないときは5×10⁻³Torrで、スパッタリング中はおよそ5%減少する。酸素ガスのガス流量はおよそ3.5sccmの一定の値に保った。酸素分圧はスパッタリング中はおよそ6×10⁻⁴Torrであった。

スパッタレイトを変更するためにターゲット電流は0.8Aから1.5Aに変化させた。そのときのターゲット電圧は410Vから430Vに変化した。ターゲット電流が0.4A異常でないとプラズマは安定して起こらなかった。成膜時間は本報告で作成した膜はすべて10分間である。スパッタリングの間の基板温度の上昇は基板の裏水で冷却して抑えた。成膜条件を表 8-1 に示す。反応性スパッタリングで作成した酸化タンタル膜の光学特性を分析した。膜の屈折率や膜厚は、測定した透過スペクトルより求めた。膜の場所による光学濃度の変化はマイクロデンシトメータで測定した。タンタル原子数と酸素原子数の比はESCAの測定から求めた。

8-3 酸化タンタル膜の実験結果

図 8-3 はターゲット電流が0.8A, 0.9A, 1.0A、1.1A、1.2A、1.5Aのときのガラス基板上に成膜した酸化タンタル膜の写真である。これ以後はこれらの膜を0.8Afilmなどのように表現をする。これらの膜はガラス基板の後ろ側から均一な光を照明し、撮影した。スティックのような白い形状はガスを導入したパイプの影である。0.8Afilmは基板の全ての場所で透明であり、0.9Afilmは基板の周辺の部分がわずかな茶色の吸収を呈していた。全ての膜は1.5Afilmを除いてノズルの回りは透明であった。1.5Afilmはこの実験における最大のタンタル原子の供給レイトの膜である。1.2Afilmと1.5Afilmの大部分の場所は金属的な反射を呈しており、面積抵抗の値は1M Ω 、0.3M Ω であった。この二つの膜以外の膜は基板のあらゆる場所で絶縁体であった。

ポイントB(-8, -10, 0)での膜厚は図 8-6 に示すようにターゲット電流と比例する。 1. 1Afilm と 1. 2Afilm のポイントB(-8, -10, 0)での膜厚は可視域での吸収が大きいため、ポイントA(3, 0, 0)で波長1500nmから2600nmの近赤外の分光透過率の測定から求めた。0. 8Afilmの成膜速度は78nm/minである。 1. 0Afilmは周辺部が吸収で不透明であるが、絶縁体であり、実際には2 μ m以上の波長では透明であ る。

図8-7は1.1Afilmの酸素ガスパイプの方向に沿って測定された光学濃度を示す。ノズルの先端をX軸の原点に取った。測定した光束のスポットサイズの大きさは $80\,\mu\,\mathrm{m}\times 80\,\mu\,\mathrm{m}$ である。光学濃度は薄膜の干渉効果によるわずかな振動が原点付近にあり、 $X=30\mathrm{mm}$ より離れた地点ではほぼ一定値に飽和する。図 8-8 は $X=10.5\mathrm{mm}$ のところでの Y方向での光学濃度を示す。光学濃度のカーブは $Y=0\mathrm{mm}$ で最小値をとり、X軸に関して対称である。

図 8-9 に各々の酸化タンタル膜の吸収係数、酸素原子とタンタル原子の比をターゲット電流の関数として示した。吸収係数はポイントBで波長700nmでの吸収係数を示す。酸素原子とタンタル原子の比は0.8Afilmの値を2.5に規格化し、ESCAより求めた。吸収係数と酸素とタンタル原子の比は良く似た傾向を示しており、酸素欠陥濃度は光学濃度に比例していると考えることが出来る。

8-4 成膜プロセスの理論と実験の考察

われわれの実験をもとにして、基板上の一つのタンタル原子を酸化するのにいくつの酸素分子が必要であるのか考察する。DCスパッタリングの間の反応は基板とターゲットでのみ起こる。つまり、チャンバーの空中での衝突によっては反応しないと仮定する。また、簡単化のためにタンタルの価数は0か+5の二種類の値しか取らないと考え、ターゲットで酸化しスパッタされたたタンタルは酸化したまま基板まで運ばれると仮定する。酸化されたターゲット表面の割合を θ to、酸化された基板表面の割合を θ so θ so θ so θ vo θ so θ s

$$\theta \text{ to } + \theta \text{ tm} = 1$$

$$\theta \text{ so } + \theta \text{ sm} = 1 \tag{8-1}$$

基板表面における反応は次の6つのプロセスに分類できる。図8-10に模式図を示す。

- (P1) タンタルの基板表面の上にターゲットからのタンタルフラックス(Ftm)が蒸着するプロセス
- (P2) タンタルの基板表面の上にターゲットからの酸化タンタルフラックス(Fto)が蒸 着するプロセス
- (P3) 酸化タンタルの基板表面の上にターゲットからのタンタルフラックス(Ftm)が蒸 着するプロセス
- (P4) 酸化タンタルの基板表面の上にターゲットからの酸化タンタルフラックス(Fto) が蒸着するプロセス
- (P5) タンタルの基板表面の上に空中からの酸素分子フラックス(Fo)が付着するプロセス
- (P6) 酸化タンタルの基板表面の上に空中からの酸素分子フラックス(Fo)が付着するプロセス

単位面積当たりにこれらのプロセスが起こる割合は

- (P1) θ smFtm, (P2) θ smFto, (P3) θ soFtm,
- (P4) θ soFto, (P5) θ smFo, (P6) θ soNo,

ここで、Noは酸化タンタル基板上に吸着される酸素分子である。

プロセス(P1)から(P5)までの基板への タンタル、酸化タンタル、酸素分子の付着確率 は1と仮定する。プロセス(P6)で酸化タンタル基板に一時吸着した酸素分子は表面に 沿って拡散し、最終的に、タンタル原子と反応するか、反応せずに再び空中に脱離する。

Noは基板温度や環境により変化するが今回の計算では一定とする。 タンタル成分の全フラックスは次のように表せる。

Ftot =
$$\theta$$
 smFtm+ θ smFto+ θ soFtm+ θ soFto
= Ftm + Fto (8-2)

1個のタンタル原子と結合する酸素分子の数はβで表し、今回の場合は1.25の数値になる。それゆえ、基板に付着する酸素分子のトータルの数は次の公式によって表される。

$$\beta \theta \text{ smFto} + \beta \theta \text{ soFto} + \theta \text{ smFo} + \theta \text{ soNo}$$

$$= \beta \text{ Fto} + \theta \text{ smFo} + \theta \text{ soNo} \quad (8-3)$$

膜を完全に酸化するのに必要な酸素分子の数は β Ftotである。この値と方程式(8-3)の値の差がタンタルを完全に酸化するのに不足する酸素分子の数になる。

Do =
$$\beta$$
 Ftot - { β Fto + θ smFo + θ soNo }
= β Ftm - No - θ sm{ Fo - No } (8-4)

基板表面の酸化タンタルの割合 θ so はプロセス(P2)、(P5)、(P6)で増加し、プロセス(P3)で減少する。 θ soは定常状態では定数になり、次の方程式になる。

$$\beta \theta \text{ smFto} + \theta \text{ smFo} + \theta \text{ soNo} = \beta \theta \text{ soFtm}$$
 (8-5)

(1) 式を (5)式に代入して θ smの値を求めることが出来る。

$$\theta \text{ sm} = (\beta \text{ Ftm} - \text{No}) / (\beta \text{ Ftot} + \text{Fo} - \text{No})$$
 (8-6)

(6)式と(4)式から

Do =
$$\beta (\beta \text{ Ftm } - \text{ No }) \text{ Ftot } / (\beta \text{ Ftot } + \text{ Fo } - \text{ No })$$
 (8-7)

Doを計算するためにはFtmとFoが必要とされる。まず、Ftm とFtotの関係を導き出す。 FtmとFtoは次のように表すことができる。

$$Ftm = \gamma Sm \theta tm I / e, \qquad (8-8)$$

Fto =
$$\gamma \operatorname{So} \theta \circ I / e$$
 (8-9)

ここでSmはターゲットのタンタル部分のスパッタリングイールドでSoはターゲットの酸化タンタル部分のスパッタリングイールドである。γ はターゲットからスパッタされた全粒子のうち注目しているフラックスになる係数であり、Iはターゲット電流である。(8-8)式と(8-9)式から次の方程式が導かれる。

Ftm /
$$\gamma$$
 Sm + Fto / γ So = I / e (8-10)

膜厚はFtotに比例すると仮定することでターゲットのエフェクティブな スパッタイールドStotは次式で与えられる

Ftot /
$$\gamma$$
 = Stot I /e (8-11)

(2)式、(10)式、(11)式より次の方程式が導かれる。

C はターゲット電流に依存しない定数である。 Ftm が Ftot に比例する関係がみいだされた。 次に Fo に注目する。 Fo は二つの部分に分けることが出来る。

$$Fo = Fod + Fob \tag{8-13}$$

Fod はガス導入パイプから直接くる酸素ガスフラックスである。Fob は一様な酸素ガス分 圧による酸素ガスフラックスを表す。酸素分子はターゲットと基板を叩く。基板やターゲッ トを叩かない酸素分子はチャンバーに戻り、最終的にはポンプで排出されてしまう。スパッタされたタンタルの完全な酸化のためには β Ftot/γ 個の酸素分子が必要になる。 これらの酸素分子がゲッターされる効果により、酸素分圧は減少し、スパッタリングを始める前後の差として次のようにあらわせる。

Fob = F'ob (N
$$-\beta$$
 Ftot / γ) / N

N はチャンバー内に導入するフローレイトであり、F'ob はスパッタリングが始まる前の酸素分子フラックス である。

ノズルの出口での酸素分子フラックスは次の式で与えられる。[9]

$$J d\omega = N / \pi T(\theta) \cos \theta d\omega$$

$$\theta = \cos^{-1}(x / R)$$
(8-15)

 θ はノズルの軸の方向から計ったガスのフラックスの方向である。 $T(\theta)$ はノズル先端の径と深さに依存するDaytonの公式の分配関数dωはノズル先端が原点とする無限小立体角である。酸素のフラックスの基板表面への入射角は θ 'と表し、ノズルの先端のポイント(a, 0, 0)からフラックスが叩く基板上のポイント(x, y, 0)までの距離をRで表す。

$$J d\omega = N / \pi T(\theta) \cos \theta \sin \theta ' / R^2 dS$$

$$\theta ' = \sin^{-1}(x / R)$$
(8-16)

dSは $d\omega$ の投影に相当する基板表面の面積成分である。式(8-16)はFod・dSに等しい。それゆえ次の式が得られる。

$$Fod = N / \pi \cdot a \times T(\theta) / R^4$$
 (8-17)

実験のパラメータを使い、式(8-12)、(8-13)、(8-14)、(8-17)からタンタルと酸素の場所の関数としてフラックスが計算できる。酸化タンタルの酸素不足が吸収中心を作成すると、光学的吸収係数 α や光学濃度Odは次の式から導かれる。

$$\alpha = k \text{ Do } \tau / d \tag{8-18}$$

$$Od = k Do \tau (8-19)$$

kは比例定数であり、τ はスパッタ時間、d は膜の厚さである。

式(8-18)、式(8-19)を使うことによって膜の吸収係数と光学濃度は計算され、測定された値いと比較される。 図8-7、図8-8、図8-9の点線のカーブは計算で求めた値である。計算結果と実験結果はよい一致を示した。計算に用いたパラメータの数値を列挙する。

C と Noは式(8-7)と式(8-19)を実験結果にフィッティングすることにより見積もった。Sm、Stotは実験値である。Soは式(8-12)から計算した。

スパッタリングの間の酸化は図 8-11 に記したように酸化が起こる場所によって分類できる。基板に到達する73% (= 1-C) のタンタル原子が既にターゲットで酸化され、残りが基板で酸化される。これは成膜レイトにかかわらず一定である。図 8-11 から容易に、ターゲット電流が0. 85A以下ではタンタル原子は全て酸化され、膜は透明になることがわかる。これらの値を比較して、完全に酸化させるために必要な酸素分子の数は、膜のストイキオメトリーの値の40倍以上の数 (= Fob/β Ftot) が必要になる。高い酸素ガス分圧下 $Po_2=7.5\times10^{-5}$ Torr ターゲット電流1Aでスパッタされた膜は透明であり、この膜の Fob/β Ftotの値は46であり、上記の検討した結果とコンシステントな結果を示し

た。この論文で行ったいくつかの仮定は実験結果を説明するためにモデルを単純化するためである。このモデルはStot、Sm、βを変更することで他のスパッタ材料にも適用できると考える。

8-5 結論

DCスパッタリングおいて酸素分圧の傾斜した基板上で反応性成膜をプロセスを検討した。基板における酸化が膜の特性に影響を与えることを示した。光学濃度の場所分布やターゲット電流に吸収係数が依存することを、タンタルと酸素分子がターゲット上と基板表面上でのみ反応すると仮定して説明をすることが出来た。透明な膜はターゲット電流が0.85Aで得られた。この条件において、タンタル膜の73%はターゲットで酸化し、残りは基板で酸化し、基版の上の酸素フラックスがタンタルフラックスのストイキオメトリーの40倍以上の値であった。

関連論文

[i] Reactive sputtering of Ta under gradient oxygen pressure.

Tatsuo Niwa, Tadahiko Saito, Akira Kinbara, J. Vac. Sci. Technol. A 11, 2790–2795 (1993)

参考文献

- [1] W.D. Munz, J. Heinbach, S.R. Reinick, Thin Solid Films, 86 (1981) 175
- [2] M. Scherer, P. Wirz, Thin Solid Films, 119 (1984) 203
- [3] T. Niwa, K. Uchikawa, T. Endo, Proceedings of the 6th International Display Research Conference (Society for Information Display and the Institute of Television Engineers of Japan, Tokyo, 1986), p.372
- [4] T. Saito, Y. Ushio, M. Yamada, T. Niwa, Solid State Ionics 40/41 (1990) 499
- [5] S. Berg, T. Larsson, C. Nender, H-O. Blom, J. Appl. Phis. 63 (1988) 887
- [6] S. Schiller, G. Beister, W. Sieber, Thin Solid Films, 111 (1984) 259
- [7] J. L. Vossen, S. Krommenhoek, V. A. Koss, J. Vac. Sci. Technol. A9 (1991) 600
- [8] Y.-K. Tu, W.-S. Wang, S.-L. Huang, Thin Solid Firms 162 (1988) 325
- [9] B.B. Dayton, 1956 National Symposium on Vacuum Technology Transaction, Pergamon, London, 1951, pp. 5–11

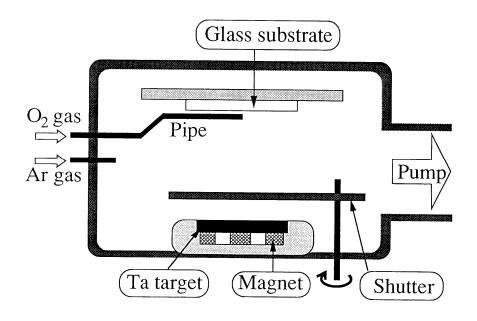


図8-1 反応性DCスパッタリング装置の配置図

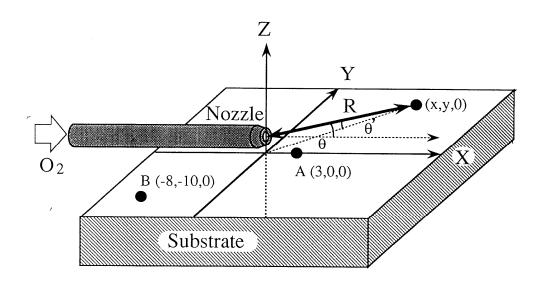


図8-2 酸素ガス導入パイプと基板と座標系の配置図。

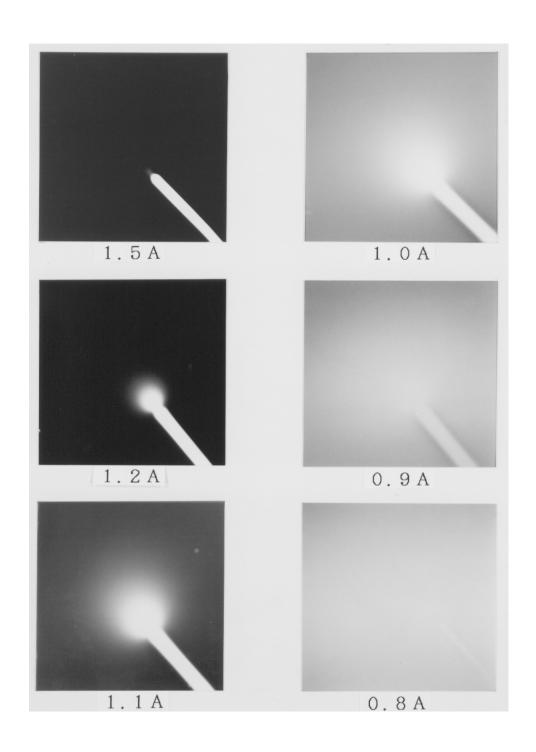
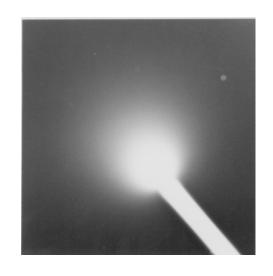


図8-3 ターゲット電流が0.8,0.9,1.0,1.1,1.2,1.5Aのときの 酸化タングステン膜の写真。(表8-1 の成膜条件)





0 1 2 3 4 5 cm

図8-3

ターゲット電流が1.1Aのときの酸化タングステン膜の写真と透過率色分離図。

Ta (>99.9%)	
Glass (1.0 mm thick)	
100 mm	
5.0×10^{-3} Torr	
6.0×10^{-4} Torr	
0.8–1.5 A	
430–410 V	
Constant current	
10 min	

表 8-1 成膜条件

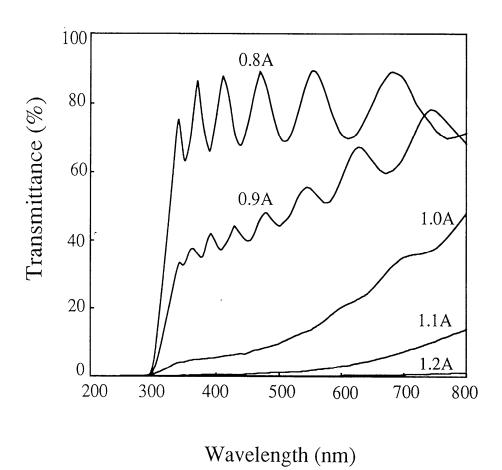


図8-4 ターゲット電流 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.5 A のときの B点における酸化タンタル膜の分光透過率

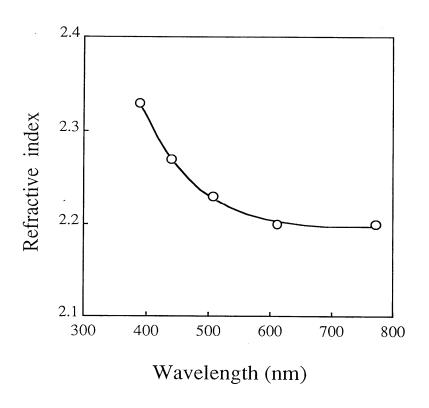


図8-5 0.8A酸化タンタルの屈折率の波長依存性.

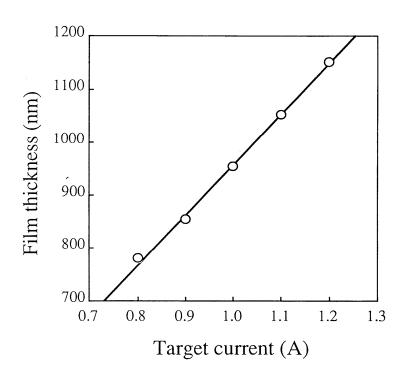


図8-6 酸化タンタル膜厚とターゲット電流との関係

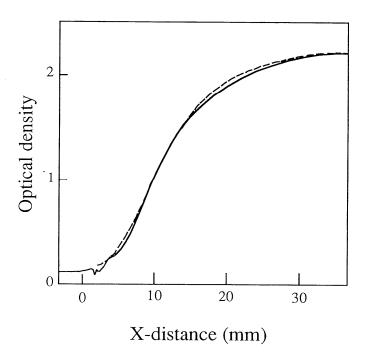


図8-7 1.1A酸化タンタル膜の光学濃度 点線は計算値

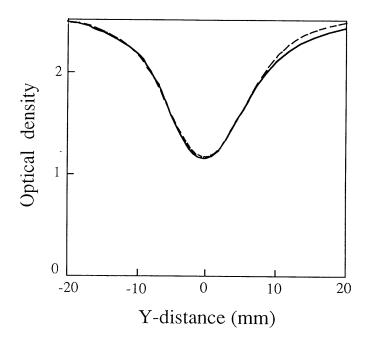


図8-8 1.1A酸化タンタル膜のY軸に沿った光学濃度 (点線は計算値)

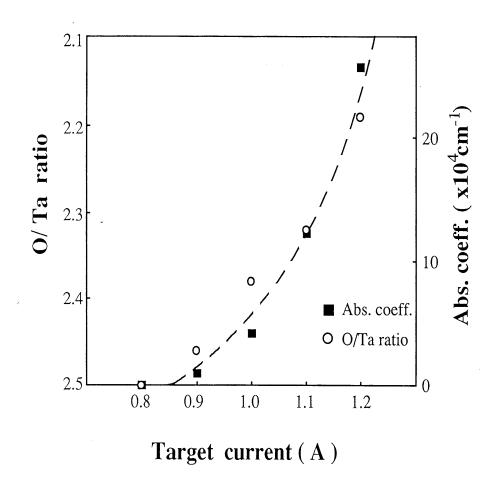


図8-9 ターゲット上での吸収係数と酸素とタンタル原子の比 (点線は計算値)

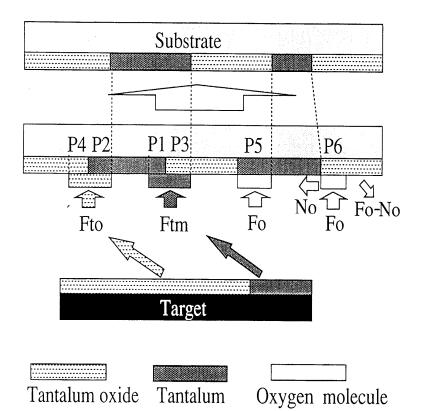


図8-10 ターゲット表面と基板表面上の反応の模式図

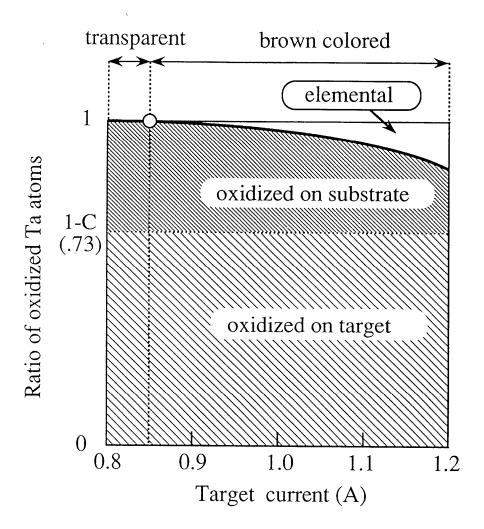


図8-11 基板に付着した酸化したタンタル原子の比率

付録 B

酸化還元反応時の酸化ニッケル膜の劣化機構

9-1 序論

酸化ニッケル膜はバッテリーの電極としてよく知られているが、エレクトロクロミックの素子としての機能も知られている。エレクトロクロミック酸化ニッケル膜は還元状態のとき可視域で透明であり、酸化状態でブラウンの色を呈する。ブラウンの色合い、着色効率の高さ、低価格などの特徴を持つため、光量制御素子や表示素子へのエレクトロクロミック材料として注目されている。蒸着膜[1-5]、電着膜[6-12]、スパッタリング膜[13-22]として成膜され、エレクトロクロミック特性が報告されている。

酸化ニッケル膜は酸化タングステン膜と異なり実用化にはまだいたっていない。これは膜の信頼性が低いのが原因である[1,23-24]。スパッタリングで成膜された素子で良好な信頼性を示した報告[16-17]や、金属イオンを添加することで、信頼性の改良に有効との報告[9,25]がある。しかし、着消色サイクルでエレクトロクロミック酸化ニッケル膜の劣化のメカニズムについては十分に調べられていない。この報告ではスパッタで作成された酸化ニッケル膜の劣化について報告する。構造の変化、組成の変化、着色効率の変化、サイクリックボルタムグラムの変化が劣化メカニズムを調べるために測定された。

9-2 酸化ニッケル膜の成膜方法及び評価方法

酸化ニッケル膜はガラス上のITO透明電極の上にRFマグネトロンスパッタリング法により成膜した。ITO膜は0.2μmの膜厚で、面積抵抗は10Ω/□である。表9−1には膜の作成条件が示してある。スパッタ条件は透過率が大きく変化するところに設定した。着消色の実験は1MのKOH溶液中で行った。対向電極として白金メッシュ電極が、参照電極としてSCEを使用した。着色10秒消色10秒の矩形波による電圧印加を行った。矩形波電圧はSCEに対して±500mV、±1000mV、±1500mVである。光学的な吸収はCIEの標準光源の一つであるC光源で測定した。注入電荷量とサイクリックボルタモグラム掃引速度20mV/秒で行った。組成の変化や膜の構造の変化はSEM像やオージェ電子分光(AES)やX線光電子分光(XPS)により測定した。

9-3 結果

作成した膜はX線回折から多結晶の構造であった。成膜直後、透過率はおよそ40%である。KOH溶液の中でカソーディックな電圧を印加すると、70%ぐらいの透過率を有する透明な膜になる。図 9-1 に着色時と消色時の分光透過率を示す。図 9-2 は-500 mV、+500mVで駆動したときの着色透過率と消色透過率、電荷量と着色効率を示す。ここで 〇D は着色時と消色時の着色濃度の差をあらわし、一は還元反応、+は酸化反応方向を示す。

4000サイクル後(23時間後)も透過率も注入電荷量もあまり変化しない。図 9-3 では -500mVと+1000mVのサイクル実験のデータを示す。透過率の低下と注入電荷量 の増加が観測された。結果として着色効率も低くなった。図 9-4 には-500mV、+150 0mVで駆動したときの変化を示す。より急速な変化を起こす。注入電荷量は初期には 増加するが、減少に転じる。還元反応の電位を-500mV、-1000mV、-1500mVと変化させた実験での特性はあまり変化はなかった。サイクリックボルタモグラム特性も-500mV、+500mVでは大きな変化はなかった。サイクリックボルタモグラムの変化はより高い酸化方向の電圧を印加したときに起きる。図 9-5 に矩形波駆動を継続して続けた場合の電流特性が、図 9-6 に-500mV、+1500mVサイクル駆動したときのCVカーブが示してある。劣化が進むにつれて、2.5時間後はアノーディックなピークもカソーディックなピークもプラス方向にシフトする。さらに駆動を続け3.5時間後には両ピークは逆の方向に戻る。これらのピークの位置の変化は注入電荷の変化に関連している。同じように着色消色の応答時間は最初の第一段階の劣化では長くなり、その後遅くなる。劣化がかなり進むと膜表面が粗くなる。-500mV、+1500mVサイクル駆動4時間後の膜表面のSEM写真を図 9-7 に示す。数ミクロンのラフネスは、軽くこすることで表面の粗い部分を取り除くことが出来た。取り除いた後の膜の内部は成膜直後の膜と同じエレクトロクロミック特性を示した。オージェ電子分光から劣化の大きな膜の表面にK元素の析出が見られた。NiやOの変化は見られなかった。

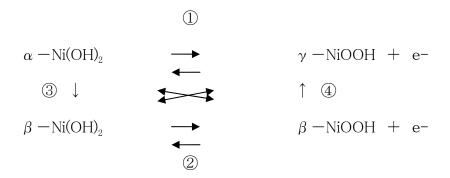
XPS からはニッケルのピーク位置に(Ni 2p3/2)成膜後、着色状態、消色状態で差は観測されなかった。劣化した膜からはニッケルの明らかに異なる価数が示された。図 9-8 に、アルゴンイオンのエッチングしていったときの(Ni 2p3/2)のピークのプロファイルを示す。劣化した膜の表面はより還元した状態にある。このような形状変化は劣化していない膜には現われなかった。200℃で成膜した膜は図 9-9(a)に示すようにより低温で作成した膜よりも透過率の変化範囲が狭く、注入電荷量も小さかった。図 9-9(b)に示すように、同じ電圧で着消色サイクルを行ったときの劣化の進み具合は低温で作成した膜に比べて、ゆっくりしている。加熱膜は高い酸化電位を印加し、早く劣化を示す。加熱していないフィルムと違って、加熱した膜の表面は劣化したあとも粗くはならずスムーズのままであった。同じスパッタ条件で約0.25μmの厚い膜を作成し、測定した。この膜

を透明にするためにはより高い還元電位が必要であった。図 9-10 に-1500mV、+15 00mV で矩形駆動したときの透過率の変化と注入電荷量と着色効率の変化を示す。透過率は1500サイクル駆動後も小さな変化しかなかった。

9-4 議論

CVカーブのピークのずれからわかるように、劣化が進むにつれて、ほとんど酸化されない、還元されない相が形成される。この成長する反応に寄与しない層は膜の表面に形成されるように見える。構造的にもろくなったこの層は還元時の膨張や酸化時の収縮によって作られたと思われる。着色時に注入される電荷の量が劣化に重要な役割を持っている。ある程度劣化が進んだ後、注入電荷量と応答時間は小さくなり始める。このことはエレクトロクロミック活性を持つ有効的な膜厚が、薄くなったためであると考えられる。表面近くにエレクトロクロミック性を示さない層が形成されたためによる。一般に水溶液中の酸化ニッケル膜は水酸化物として振舞うと考えられている。(水酸化物としては振舞わないとの報告もある[26]。

酸化還元反応として次のような反応式が受け入れられている。



①と②の反応はエレクトロンのトランスファーによって起こる。③と④は化学反応により

起こる[25,27]。この反応式が今の系に適用されるならば、パッシブな層は β -Ni (OH) $_2$ か β -Ni OOHであると考えられる。今回の報告においてCVカーブは $\alpha \leftrightarrow \gamma$ サイクルから β II $\leftrightarrow \beta$ III サイクルへの単純な遷移を示しているようではない。この単純な遷移は以前の報告にはニッケル水和物の膜で観測されている。[22, 28-29]

XPSのデータからは今回の研究では劣化した膜の表面領域に還元された部分があること見出した。これらの遷移金属の場合、Arイオンのエッチングによって簡単に価数が変化する。このデータが実際の価数を正確に反映しているとはいえない。しかし、還元の傾向は、通常の酸化ニッケル電極のNi²⁺、Ni³⁺より高い価数の状態の存在を示す実験結果[30-31]とは異なっているように思う。

200℃で作成した膜の注入電荷量は少なくなり、膜内部に取り込まれた水の量を少なくし、結晶性も良くする。この膜の透過率と構造的な強度を両者の信頼性を良くしようと 多くの電荷を注入しようとすることが劣化を進めることになる傾向を有す。

膜厚の厚い膜は注入電荷量が多くても良好な信頼性を示した。厚膜の酸化した絶縁部による抵抗の増加が、CVカーブのピークのずれを作る。応答時間は特に還元時の時間はながくなる。厚い膜の電荷の密度は薄い膜の密度より小さい。これらのことから劣化のプロセスは酸化還元時に注入されるイオンの量ではなく、フラックスの大きさによる。あるいは、印加される過電圧によると考えられる。

9-5 結論

酸化ニッケル薄膜の劣化(駆動による透過率の減少や着色効率の減少)は高い酸化電圧によりもたらされる。劣化は表面領域で起き、劣化が強く進んだ領域は構造的にもるい状態になる。注入電荷の流れは劣化機構に重要な役割を演じていると考えられる。

関連論文

[i] Degradation of the electrochromic nickel oxide film upon redox cycling.

Yushijiro Ushio, Akira Ishikawa, Tatsuo Niwa,

Thin Solid Films 280 (1996) pp. 233-237

参考文献

- [1] C.M. Lampert, R.C. Popowich, Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion VIII, SPIE,1989, p.1149.
- [2] T. Seike, J. Nagai, J. Surf Sci. Soc. Jpn., 10 (1988) 2
- [3] F. Decker, R. Pileggi, S. Passerini, B. Scrosati, J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 3182.
- [4] A. Agrawal, H.R Habibi, R.K. Agrawal, J.P. Cronin, D.M. Roberts, R. Caron-Popowich, C.M. Lampert, Thin Solid Films 221 (1992) 239.
- [5] J. Nagai, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 31 (1993) 291.
- [6] C.M. Lampert, T.R. Omstead, P.C. Yu, Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion IV, SPIE, 1985, p. 562.
- [7] P.C. Yu, G. Nazri, C.M. Lampert, Sol. Energy Mater., 16 (1987) 1.
- [8] M. Fantini, A. Gorenstein, Sol. Energy Mater., 16 (1987) 487.
- [9] R.M. Bendert, D.A. Corrigan, J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 1369.

- [10] S. Morisaki, K. Kawakami, N. Baba, Jpn. J. Appl. Phys., (1988), Part 1: Regular Papers & Short Notes, 27 (2), pp. 314–318.
- [11] M. Chigane, M. Ishikawa, J. Chem. Soc., 88 (1992) 2203.
- [12] Crnjak Orel, Z., Hutchins, M.G., McMeeking, G. Sol.Energy Mater. Sol. Cells, 30 (1993) 327–337.
- [13] J.S.E.M. Svensson, C.G. Granqvist, Appl. Phys. Lett., 49 (1986) 1566.
- [14] J. Stefan, E.M. Svensson, C.G. Granqvist, Appl. Opt., 26 (1987) 1554.
- [15] W. Estrada, A.M. Andersson, C.G. Granqvist, J. Appl. Phys., 64 (1988) 3678.
- [16] S. Yamada, T. Yoshioka, M. Miyashita, K. Urabe, M. Kitao, J. Appl. Phys., 63 (1988) 2116.
- [17] R.S. Conell, D.A. Corrigan, B.R. Powell, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 25 (1992) 301.
- [18] J. Scarminio, W. Estrada, A. Andersson, A. Gorenstein, F. Decker,
- J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 1236.
- [19] S. Passerini, S., B. Scrosati, Solid State Ionics, 53–56 (1992) 520.
- [20] D.A. Wruck, M. Rubin, J. Electrochem. Soc., 140 (1993) 1097.
- [21] I.C. Faria, R. Torresi, A. Gorenstein, (1993) Electrochimica Acta, 38 (18), pp. 2765–2771
- [22] M. Kitao, K. Izawa, K. Urabe, T. Komatsu, S. Kuwano, S. Yamada, Jpn. J. Appl. Phys., 33(1994) 6656.
- [23] A. Pennisi, C.M. Lampert, SPIE, 1061(1988) 131.
- [24] S. Passerini, B. Scrosati, A. Gorenstein, A.M. Andersson, C.G. Granqvist, J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 3394.
- [25] D.A. Corrigan, R.M. Bendert, J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 723.

- [26] V.A. Macagno, J.R. Vilche, A.J. Arvia, J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 1554.
- [27] V.A.Macagno, J.R. Vilche, A.J. Arvia, J. Electrochem. Soc., 129 (1982) 301.
- [28] G. Nazri, D.A. Corrigan, S.P. Maheswari, Langmuir, 5 (1989) 17.
- [29] P. Oliva, J. Leonardi, J.F. Laurent, C. Delmas, J.J. Braconnier, M. Figlarz, F. Fievet, A.d. Guibert, J. Power Sources, 8 (1982) 229.
- [30] J. Desilvestro, D.A. Corrigan, M.J. Weaver, J. Electrochem. Soc., 135 (1988) 885.
- [31] D.A. Corrigan, S.L. Knight, L. Sandra, J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 613.

TARGET	NiO (sintered disk of 5im)
SUBSTRATES	ITO film on glass
THICKNESS	0 . 1μm
SPUTTERING GAS	Ar O ₂ (partial pressure 33%)
SPUTTERING PRESSURE	3 m torr
rf POWER	400W(3.16W/cm²)
RATE	20 A / m i n
SUBSTRATE TEMPERATURE	4 0°C (water cooling) 2 0 0°C

表9-1 酸化ニッケル膜のスパッタ成膜条件

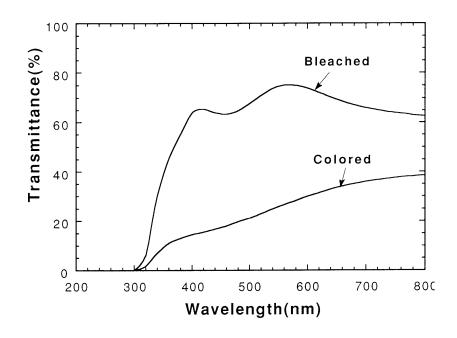
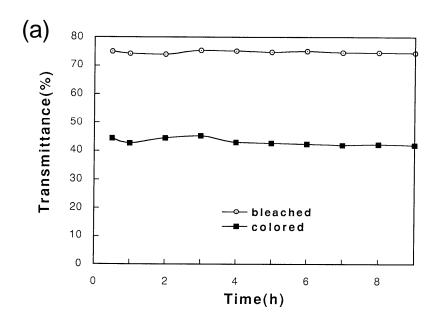


図9-1 NiO 膜の分光透過率(500 mV ↔ +1000mV)



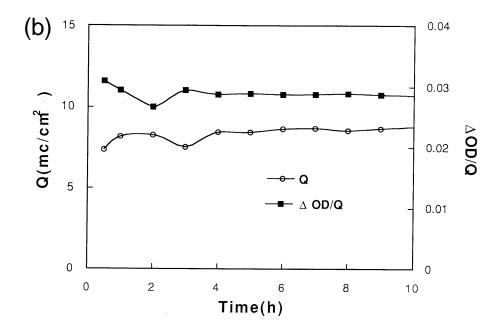
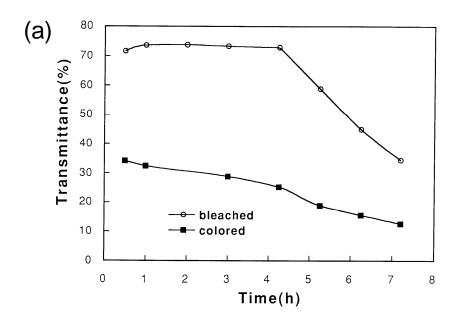


図9-2 透過率の変化(a)と注入電荷量、着色効率の変化(b) 駆動電圧 $-500 \text{ mV} \Leftrightarrow +500 \text{mV}$ cycle.



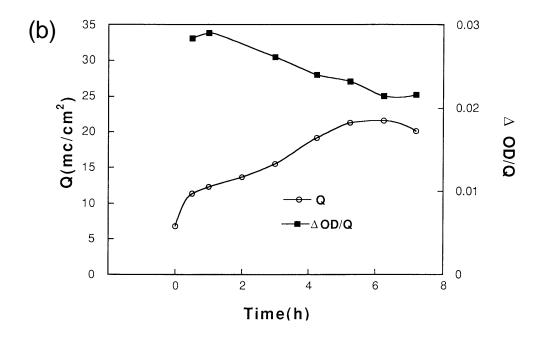
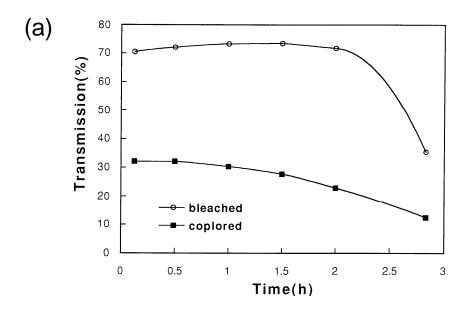


図9-3 透過率の変化(a) \geq 注入電荷量、着色効率の変化(b) 駆動電圧 $-500~\text{mV} \Leftrightarrow +1000\text{mV}$ cycle.



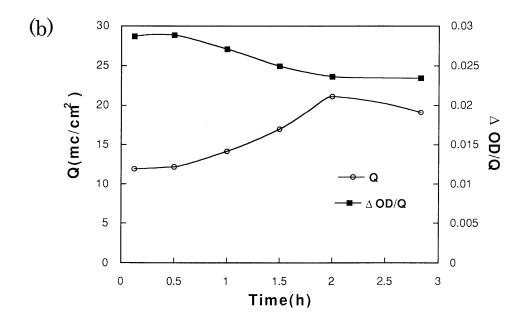


図9-4 透過率の変化(a)と注入電荷量、着色効率の変化(b) 駆動電圧 $-500~\mathrm{mV}$ \leftrightarrow $+1500\mathrm{mV}$ cycle

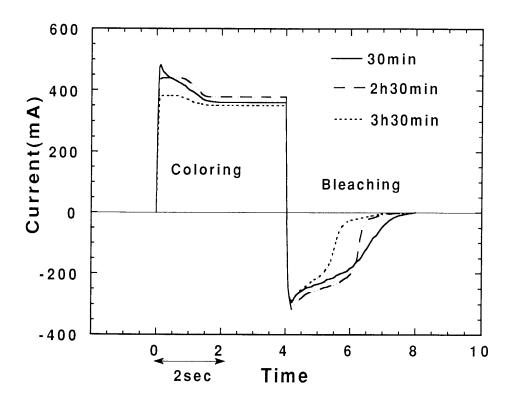


図9-5 駆動電圧 $-500~\mathrm{mV}$ \leftrightarrow $+1500\mathrm{mV}$ の時の 矩形波駆動の電流特性

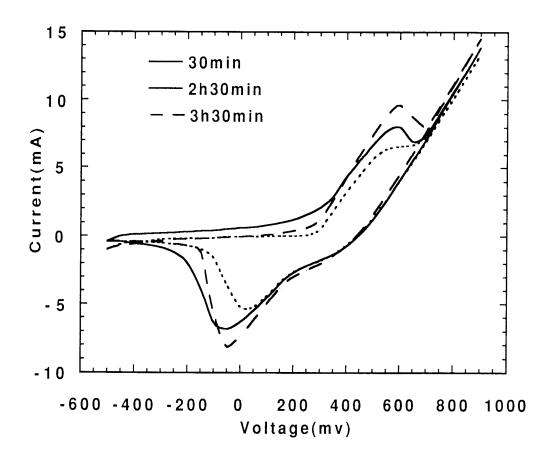


図9-6 駆動電圧 $-500~\text{mV} \leftrightarrow +1500\text{mV}$ の時の サイクリックボルタモグラム

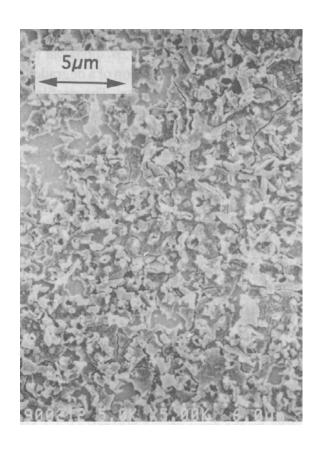


図9-7 酸化ニッケル膜の劣化した表面のSEM写真

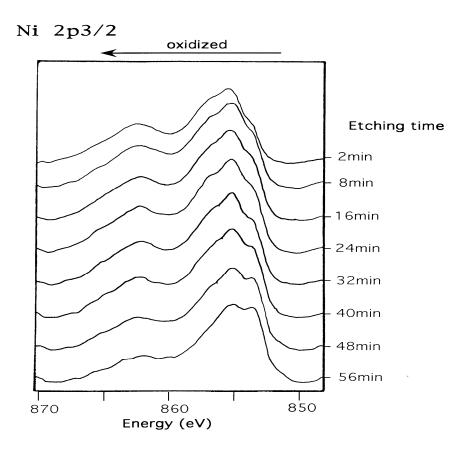
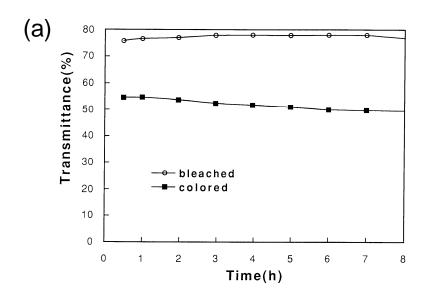


図9-8 Ni(2p 3/2)の信号の深さ特性



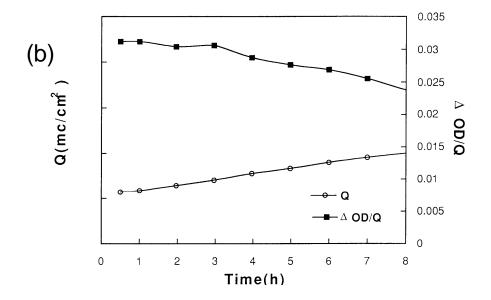
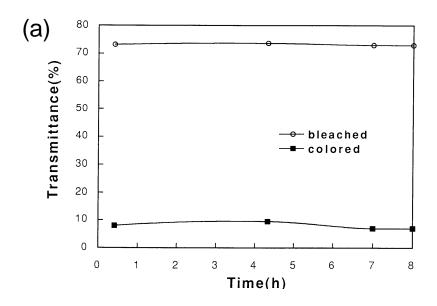


図9-9 200℃で成膜した酸化ニッケル膜の透過率の変化(a)と 注入電荷量、着色効率の変化(b) 駆動電圧 -500 mV ⇔ +1000mV cycle



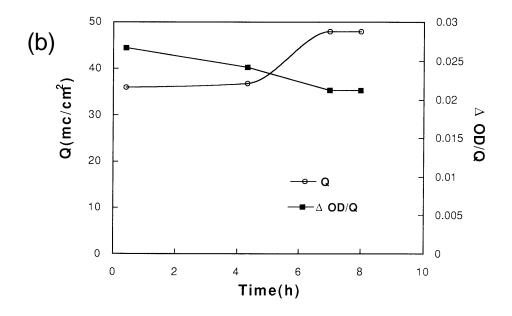


図9-10 厚い膜(約0.25 μ)の透過率の変化(a)と 注入電荷量、着色効率の変化(b) 駆動電圧 $-1500~{
m mV}$ \leftrightarrow $+1000{
m mV}$ cycle

論文リスト

1) Optical and Electrochemical Properties of All-Solid-state Transmittance-type Electrochromic Devices.

Tatsuo Niwa, Osamu Takai, Thin Solid Films 518,pp.1722-1727 (2010)

2) All-solid-state reflectance-type electrochromic devices using iridium tin oxide film as counter electrode.

Tatsuo Niwa, Osamu Takai, Thin Solid Films 518, pp. 5340-5344 (2010)

3) Electrochemical, Optical and Electronic Properties of Iridium Tin Oxide Thin Film as Counter Electrode of Electrochromic Device.

Tatsuo Niwa, Osamu Takai,

Jpn. J. Appl. Phys. 49 pp. 105802-1-105802-5 (2010)

4) Reactive sputtering of Ta under gradient oxygen pressure.

Tatsuo Niwa, Tadahiko Saito, Akira Kinbara,

J. Vac. Sci. Technol. A 11, pp. 2790-2795 (1993)

5) Properties of tantalum oxide thin film for solid electrolyte.

Tadahiko Saito, Yushijiro Ushio, Masayuki Yamada, **Tatsuo Niwa**, Solid State Ionics 40–41 (Pt1), pp. 499–501 (1990)

6) Degradation of the electrochromic nickel oxide film upon redox cycling.

Yushijiro Ushio, Akira Ishikawa, Tatsuo Niwa,

Thin Solid Films 280 (1-2), pp. 233-237 (1996)

関連論文

1) Ionic conductivity of tantalum oxide by rf sputtering.

Michael Duggan, Tadahiko Saito, Tatsuo Niwa,

Solid State Ionics 62 (1-2), pp. 15-20 (1993)

国際学会発表

1) All-solid large-area variable reflectance EC mirror with a compound film of iridium oxide and tin oxide.

Tatsuo Niwa, Kiyoshi Uchikawa, Tatsuo Endo, proc. Japan Display `86 pp.372-375 (1986) (Society For Information Display)

- 2) Light modulating electrochromic device applied to eyeglasses
 Mitsuyoshi Mizuno, Tatsuo Niwa, Tatsuo Endo,
 proc. Japan Display `89 pp.110-113 (1989) (Society For Information Display)
- Propertics of all-solid-state electrochromic display using Ta2O5 solid electrolyte.

Tatsuo Niwa

proc. MRS-Japan The 2nd Annual Meeting and Symposia p. 2-10 (1990)

Electrochromic Properties IrOx/WO3 All Solid Type Smart Windows.
 K. Nakase, H. Inaba, A. Ishikawa, T. Niwa
 proc. MRS-Japan Q11, p. 20 (1996)

日本学会発表

1) 光制御用 エレクトロクロミック素子 防眩ミラーとメガネへの応用

丹羽達雄

電子情報通信学会技術報告 88 (349) pp.7-14, 1989 (EID88-49)

2)酸化タングステンを用いたミラー用ディスプレイ

丹羽達雄

5回エレクトロクロミー研究会資料, pp. 13-20, (1987)

3)防眩ミラーと調光めがね

丹羽達雄

7 回エレクトロクロミー研究会資料, pp. 33-40, (1988)

4)アモルファス酸化イリジウムの UPS スペクトルと電気化学的特性 2p-S-9 土井一郎,内川清,窪田政一,**丹羽達雄**,村田好正 秋の分科会講演予稿集 1985(2), p.388,19850913 (日本物理学会)

雑誌報告

- 1) エレクトロクロミック素子を用いた一眼レフカメラのファインダー内表示 石川 彰, 坂本 晶子, **丹羽 達雄**, Journal of The Society of Photographic Science and Technology of Japan 60 (5), pp. 303-306, 1997
- 2) EC(電子調光素子)ガラスの離れワザ **丹羽達雄**, エレクトロニクス 39 (4), pp. 97-100 (1994)
- 3) エレクトロクロミック素子

丹羽達雄 化学工業 36 (3), pp. 198-205 (1985)

- 4) 全固体型エレクトロクロミック素子高橋陽介, **丹羽達雄** 工業材料 31 (10), pp.48-51 (1983)
- 5) 全固体型エレクトロクロミックガラス

丹羽達雄 NEW GLASS 7(2), pp.145-150 (1992)

日本登録特許一覧

登録番号	登録日	発明の名称
特許第 1358287 号	1987.01.13	エレクトロクロミツク素子
特許第 1280776 号	1985.09.13	エレクトロクロミツク素子の製造法
特許第 1365317 号	1987.02.26	反射防止をしたエレクトロクロミツク素子
特許第 1351894 号	1986.12.11	全固体エレクトロクロミツク素子
特許第 1443891 号	1988.06.08	全固体エレクトロクロミツク表示素子及びその使用方法
特許第 1467365 号	1988.11.30	エレクトロクロミツク表示装置の駆動回路
特許第 1558141 号	1990.05.16	エレクトロクロミツク表示装置の駆動回路
特許第 1762986 号	1993.05.28	樹脂封止された全固体型エレクトロクロミツク表示セル
特許第 1732814 号	1993.02.17	エレクトロクロミツク素子駆動装置
特許第 1638241 号	1992.01.31	エレクトロクロミツク表示素子の色戻り防止装置
特許第 1519346 号	1989.09.29	エレクトロクロミツク表示素子の製造方法
特許第 1820904 号	1994.01.27	エレクトロクロミツク表示装置
特許第 1872017 号	1994.09.26	エレクトロクロミック表示装置
特許第 1856068 号	1994.07.07	エレクトロクロミツク表示装置
特許第 2075175 号	1996.07.25	液晶表示装置
特許第 1845699 号	1994.05.25	スパツタリングによるエレクトロクロミツク薄膜の製造方法
特許第 1814256 号	1994.01.18	防眩ミラーの製造方法
特許第 1927845 号	1995.05.12	透明電極を取出し部とするエレクトロクロミツク素子
特許第 1868802 号	1994.09.06	同一基板の端面に上下電極の各取出し電極部を設けた
		エレクトロクロミック素子

特許第 2104142 号	1996.11.06	端面に取出し電極部を設けたEC素子
特許第 2062968 号	1996.06.24	光励起プロセス装置
特許第 2540737 号	1996.07.25	薄膜型EC素子の駆動装置
特許第 2071958 号	1996.07.25	封止されたエレクトロクロミック素子及びその製造方法
特許第 2696827 号	1997.09.19	エレクトロクロミツク装置の駆動方法
特許第 2632835 号	1997.04.25	スリット部を設けたクリップを有するエレクトロクロミック素子
特許第 2503490 号	1996.04.02	ECD着消色駆動回路
特許第 2512880 号	1996.04.30	第3電極層から電極取出しを行なったEC素子
特許第 2650258 号	1997.05.16	封止構造を有するエレクトロクロミック素子
特許第 2503562 号	1996.04.02	エレクトロクロミック素子の製造方法
特許第 2569439 号	1996.10.24	反射型エレクトロクロミック素子の製造法
特許第 2600862 号	1997.01.29	エレクトロクロミックデバイスの制御回路
特許第 2817178 号	1998.08.21	眼鏡用メタルフレーム
特許第 2936185 号	1999.06.11	エレクトロクロミック素子の製造方法
特許第 2936186 号	1999.06.11	エレクトロクロミック素子の製造方法
特許第 2621735 号	1997.04.04	真空蒸着による透明な酸化イリジウム薄膜の製造方法

米国特許一覧

特許番号	特許日	発明の名称
4,350,414	1982/9/21	All solid state electrochromic device
4,433,901	1984/2/28	All solid type electrochromic display element
4,652,090	1987/3/24	Dispersed iridium based complementary electrochromic device
4,824,221	1989/4/25	Electrochromic device
4,991,951	1991/2/12	Eyeglass frame for electrooptical lenses
5,011,582	1991/4/30	Method for producing electrochromic device with application of
		AC voltage between the electrode layers

謝辞

本研究は、株式会社ニコンに入社以来行ってきた研究開発の成果をまとめたものである。この報告をまとめるにあたって、多くの方にご指導とご助言を頂きました。はじめに、名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学教授高井治先生にはこの論文を書くきっかけを与えていただき、論文作製の遂行と取りまとめに当たり、終始懇切なご指導とご鞭撻を頂ました。ここに深く感謝いたします。

株式会社ニコン顧問の高橋陽介氏、科学技術振興機構技術参事の赤坂秀機氏には 本研究を始めるきっかけをお作り頂き、多くのご指導とアイデアを与えていただき、 ありがとうございました。

株式会社ニコンの内川清氏、斉藤忠彦氏、潮嘉次郎氏、石川彰氏、水野満芳氏、 山田昌幸氏、元ニコン従業員の遠藤達雄氏には素子の開発及び実験に際して、とも に開発し、多くのご協力ご助言を頂きました。皆様のご協力で本研究で開発した素 子が製品となり、本論文をまとめることが出来き、感謝いたします。

ニコンアンドエシロールリサーチセンターの田中彰社長には、実際にこの論文を 書くための肩を押していただき感謝いたします。

本論文の取りまとめに対して、名古屋大学エコトピア科学研究所教授 齋藤永宏 先生、名古屋大学工学研究科教授 興戸正純先生、名古屋大学エコトピア科学研究 所教授 余語利信先生、千葉工業大学工学部教授 井上泰志先生より、適切な御指 導を頂きありがとうございました。

本件研究はこれら多くの方々のご協力とご援助により達成されました。ここに心より感謝の意を表します。