

アモルファスWO₃系薄膜のエレクトロクロミズムに関する研究：その劣化機構と長寿命化および発色機構

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学大学院電子科学研究科 公開日: 2008-04-17 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 橋本, 哲 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10297/1722

氏名・(本籍)	橋 本 哲 (広島県)
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	工博乙第 43 号
学位授与の日付	平成 4 年 10 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文題目	アモルファス WO ₃ 系薄膜のエレクトロクロミズムに関する研究 —その劣化機構と長寿命化および発色機構—
論文審査委員	(委員長) 教授 福田 安 生 教授 藤 安 洋 教授 畑 中 義 式 助教授 喜多尾道火児

論 文 内 容 の 要 旨

アモルファス WO₃ 薄膜を用いたエレクトロクロミック表示素子は、高コントラスト比やメモリー性など様々な利点を有するにもかかわらず、短寿命、低応答速度などの欠点のため、広くは使われていない。

そこで、アモルファス WO₃ 系エレクトロクロミック表示素子の問題点である劣化機構を明らかにし、この劣化機構に基づいて、長寿命のエレクトロクロミック表示材料用薄膜を設計することを目的として研究を行った。その際、繰り返し発色をさせた WO₃ 薄膜の結晶構造や電子構造などの変化を、物理解析手法を用いて調べ、エレクトロクロミズムの劣化現象に寄与する要因を明らかにした。さらに、エレクトロクロミズムの発色機構についても考察を行った。

以上の目的のため、真空蒸着法を用いて成膜したアモルファス WO₃ 薄膜を発色極、ITO あるいは Pt を対極とし、1M LiClO₄- α -プロピレンカーボネートを電解質とするエレクトロクロミック素子を作製した。

これまでに、アモルファス WO₃ 薄膜のエレクトロクロミズムについては、様々な発色機構が提案されてきた。XPS による占有状態の価電子帯の測定と O1sEELS による非占有状態の伝導帯の測定から、青色発色したアモルファス WO₃ 薄膜において、成膜ままのものでは、完全に非占有の伝導帯の底に電子が注入されることが明らかとなった。また、発色したもののフェルミ準位は、Li の注入量に対応して増大すること、バンドギャップ中には、新しい準位は生成しないことが明らかとなった。このような発色による電子構造の変化から、アモルファス WO₃ のエレクトロクロミズムは、発色時に

伝導帯の底に注入された電子と、これより高い非占有の準位との間にバンド内遷移のため生じたものと考えられる。

ついで、アモルファス WO_3 薄膜のエレクトロクロミズムの劣化機構について考察した。X線回折による測定の結果、劣化した薄膜には結晶性化合物が生成していることが明らかとなった。また、SIMS による測定の結果、繰り返し発色すると共に、Li が薄膜中に蓄積すること、消色した薄膜中にも、発色したものの $1/3$ 程度の量の Li が存在することがわかった。ついで、薄膜に Li を蓄積させるため、1回の発色で 75 mC/cm^2 以上の量の Li を注入すると、青色発色から黒褐色のものに変化した。黒褐色を呈した薄膜には、 Li_2WO_4 が生成していることがわかった。以上の結果から、繰り返し発色すると、アモルファス WO_3 薄膜に蓄積した Li がプレカーサーとなり、結晶性の Li_2WO_4 が生成するものと思われる。このため、アモルファス WO_3 薄膜のエレクトロクロミズムが劣化するものと考えられる。

この劣化機構に基づくと、繰り返し発色させても、Li が蓄積しない薄膜のエレクトロクロミックな発色は、寿命が長いことになる。そこで、 WO_3 よりも安定な酸化物あるいは Li の拡散サイトの空洞を有する酸化物と、 WO_3 との WO_3-MO_x 二次系酸化物薄膜 (MO_x : Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , ZrO_2 , NiO , Cr_2O_3 , TiO_2) の寿命を調べた。その結果、 WO_3-TiO_2 薄膜の寿命は、 WO_3 薄膜の数倍以上であることが明らかとなった。X線回折およびラマン分光による測定の結果、 WO_3-TiO_2 薄膜の構造は、 WO_3 薄膜のそれと同様であることがわかった。XPS と EELS による測定の結果、 WO_3-TiO_2 薄膜も、 WO_3 薄膜と同じく、バンド内遷移で発色することもわかった。

最後に、 WO_3-TiO_2 薄膜の長寿命化機構について考察した。X線回折による測定の結果、繰り返し発色させても、 WO_3-TiO_2 薄膜には結晶性化合物が生成しないこと、加熱しても、アモルファス構造は WO_3 薄膜に比べ、安定に存在することがわかった。SIMS および XPS による測定の結果、消色した薄膜 O-Li として存在する Li の量は、 WO_3 薄膜に比べ、 WO_3-TiO_2 薄膜の方が、少ないことが明らかとなった。

以上の結果から、アモルファス WO_3-TiO_2 薄膜では、 $\text{W}-\text{OH}$ 、 $\text{W}=\text{O}$ などのような Li の蓄積サイトが少ない「ネットワーク強化型構造」を有するため、繰り返し発色時に蓄積する Li の量が少なく、結晶化しにくいものと思われる。その結果、長寿命化したものと考えられる。

以上の結果は、長寿命のエレクトロクロミック表示素子用薄膜を設計する上で、貴重な薄膜作製方針を与えるものであり、短寿命との欠点があるエレクトロクロミック表示素子に関する実用化のブレークスルーを与えるものである。

論文審査結果の要旨

本論文の第一章ではアモルファス WO_3 エレクトロクロミズムにおける発色機構、劣化機構についてのこれまでの研究を概観し、それらの機構に定説のないことが述べられている。又、エレクトロクロミズム素子の短寿命が実用化を遅らせている現状も指摘されている。以上のことに鑑み、本研究においては発色機構、劣化機構を解明し、長寿命材料を開発することを目的とした。

第二章においては再現性のあるデータを得るために、再現性のあるアモルファス WO_3 薄膜の作製法を種々検討し、その作製条件を詳細に述べてある。

第三章では、発色前後の電子構造変化を解析し、アモルファス WO_3 薄膜の発色機構を推定した。即ち、XPS (X線光電子分光法) による占有状態の価電子帯の測定と EELS (電子エネルギー損失分光法) による非占有状態の伝導帯の測定から、発色したアモルファス WO_3 では伝導帯の底に電子が注入されることを明らかにした。以上の結果より、この注入された電子のバンド内遷移により発色すると推定した。

第四章ではエレクトロクロミズムの劣化機構について検討した。X線回析の結果から、劣化した薄膜には結晶性の化合物が生成していることが明らかとなった。又、SIMS (二次イオン質量分析計) による分析より、繰り返し発色させた膜中の Li 量が増加することを明らかにした。以上の結果から、アモルファス WO_3 薄膜のエレクトロクロミズムの劣化は Li の蓄積による構造変化に起因すると推定した。

第5章では、前章をふまえた長寿命材料の開発結果について述べている。 WO_3 との二元系のアモルファス材料を種々作製した結果、 WO_3 - TiO_2 薄膜を用いた素子では WO_3 のみの場合に比べて、数倍以上の寿命を有することを見出した。

第六章では開発された WO_3 - TiO_2 アモルファス薄膜を繰り返し発色させ、結晶構造や蓄積 Li 量を調べた。その結果、結晶性化合物は存在せず、Li 量も少ないことが明らかとなった。

第七章では以上の結果をまとめている。

以上のように、本研究ではアモルファス WO_3 薄膜の発色機構と劣化機構を種々の物理解析機器を用いて明らかにした。これらの機構に基づいて長寿命薄膜材料を設計し、 WO_3 に比して数倍長寿命な WO_3 - TiO_2 薄膜を作製した。この一連の研究は、これまで短寿命の点で実用化が遅れていたこの分野に一つのブレークスルーを与えるもので、今後その実用化を図るうえで意義深いものである。よって、本論文は博士 (工学) を授与するに十分な内容であると認定する。