

ナノ構造エレクトロクロミックディスプレイ素子の開発

評価技術課 本保栄治 山崎茂一

1. 緒言

エレクトロクロミック（EC）ディスプレイ素子とは、電気化学的な酸化還元反応により、可逆的に色変化を示すEC効果を利用した表示素子である。この素子は、鮮明で視野角依存性がない、動作電圧が低い、消費電力が低い、メモリ機能があるなどの特徴がある。しかし、表示・消去の繰り返し寿命が短い、反応速度が遅い、マトリクス表示に適さないなどの問題点が実用化を阻んでいた。

最近、焼成した多孔質TiO₂薄膜にECを示すビオロゲン誘導体を化学結合させた新しい構造の素子が開発された¹⁾。この素子は、250 ミリ秒で色が変わり、消費電力も少なく、実用化が期待される。

一方、我々はこれまでスパッタリング法により多孔性TiO₂膜を作製する技術を利用して、色素増感太陽電池の研究を行ってきた。この膜は、ナノサイズの柱状構造であり、比較的薄い膜で高い効率を示す。また、非加熱プロセスであるため、耐熱性の低いITO電極や樹脂基板を利用できる。この成膜技術を新しい構造のECD素子に利用することにより、透明性やマトリクス表示などより優れた素子の開発が可能になると考えられる。

そこで、スパッタリング法によるTiO₂膜を利用したECD素子を作製し、そのEC特性を評価したので報告する。

2. 実験方法

図1は、作製したECD素子の構造である。表示面は、3 cm×4 cmである。基板はITOガラス（シート抵抗値 5Ω/□）、スペーサーはポリエステルフィルム（厚さ 400 μm）、シールはスリーボンド1171シール剤、電解質溶液はLiClO₄のγ-ブチロラクトン溶液（濃度 0.2mol dm⁻³）、EC色素は図2に示す合成したビオロゲン誘導体を用いた。TiO₂膜は、表1の成膜条件で形成した。EC素子の作製フローを図3に示す。得られた素子のEC特性の評価として、透過率スペクトルは、分光光度計によって測定した。印加電圧による透過率の変化、及び応答性は、マルチチャンネル分光システムによって測定した。また、TiO₂膜の構造をラフネスファクター、及びSEM観察によって評価した。

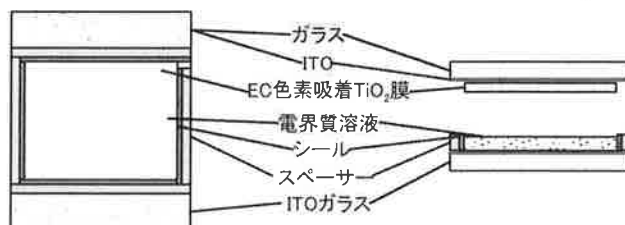


図1. E C素子の構造

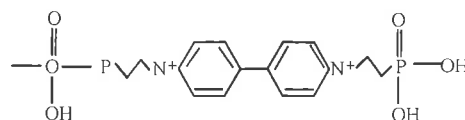


図2. 合成したビオロゲン誘導体

表1. 成膜条件

基板	ITOガラス
ターゲット	Ti (1070×145mm) (ULVAC カソード)
T-S 間距離	140mm
投入電力	MF7.5kW (21kHz)
Ar ガス圧	6.3×10^{-1} Pa
O ₂ ガス圧	9.7×10^{-1} Pa

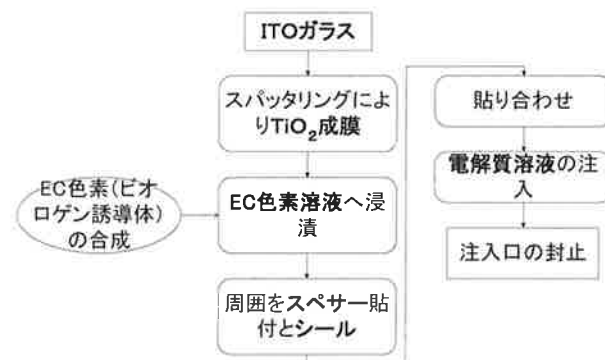


図3. ECD素子の作製フロー

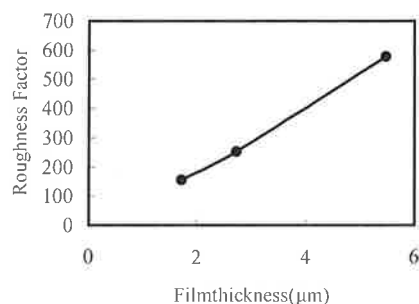


図4. 膜厚によるラフネスファクターの変化

3. 結果及び考察

図4は、 TiO_2 膜厚によるラフネスファクターの変化である。膜厚の増加とともにラフネスファクターは比例して増加しており、膜厚 $5\mu\text{m}$ で約 500 である。これは、焼成による TiO_2 膜と比較して、少し高い程度である。また、膜構造は約 100nm の太さの柱状で柱間に空隙のある多孔質構造である。

図5は、異なる TiO_2 膜厚によるECD素子の印加電圧なしと電圧印加時の透過率スペクトルである。印加電圧なしの時は膜厚 $1.72\mu\text{m}$ では、透過率約 60%で、膜厚 $2.73\mu\text{m}$ に増加してもあまり変化しないが、膜厚 $5.48\mu\text{m}$ に増加すると散乱のため著しく減少する。 TiO_2 側の電極に負電圧を印加すると、ビオロゲン誘導体の光吸収が大きい波長 600nm 付近で透過率が減少して、鮮明な青色を示す。印加電圧 -2.5V で波長 600nm 付近の透過率は、膜厚 $1.72\mu\text{m}$ では約 20%、膜厚 $2.73\mu\text{m}$ では約 10%に減少するが、膜厚 $5.48\mu\text{m}$ ではそれ以上減少していない。このECD素子は、 TiO_2 膜の構造から比較的薄い膜で着色し、無色時の透過率が高い。また、印加電圧を 0 から -2.5V へと変化させると、波長 600nm 付近の透過率は漸減する。

図6は、膜厚 $2.73\mu\text{m}$ のECD素子の着色・消色時の波長 608nm での透過率変化の応答性である。着色時は、100ms 以内に急に透過率が減少し、その後 2~3s 程度で最小透過率に達する。消色時は、約 900ms で無色化する。着色のみが要求される用途には、十分な応答速度である。

4. まとめ

スパッタリング法による柱状多孔質 TiO_2 膜を利用した新しい構造のECD素子を試作したところ、比較的薄い膜で着色し、無色時の透過率が高く、応答性の高い素子機能性が得られた。

今後、実用化のために耐久性などについてさらに研究が望まれる。

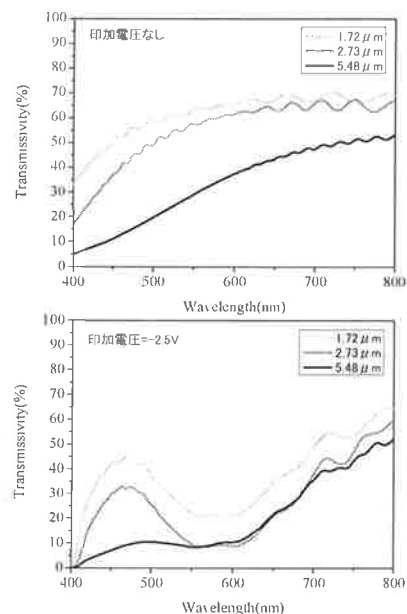


図5. 異なる膜厚による透過率スペクトル

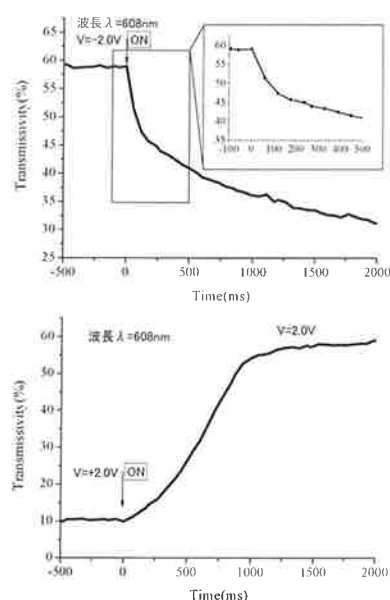


図6. 着色・消色時の応答性 (膜厚 $2.73\mu\text{m}$)

【参考文献】

- 1) D. Cummins et al, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 11449 (2000)

キーワード：エレクトロクロミック，スパッタリング， TiO_2 ，柱状多孔質構造，透過率スペクトル

Development of nano-structured electrochromic display device

Eiji HONBO, Shigekazu YAMAZAKI

New-type electrochromic display devices based on a nano-column structured TiO_2 film were produced. TiO_2 films were prepared on ITO glass by MF sputtering method and modified by chemisorption of viologen molecules. Transmissivity is 60%(bleached) and 10%(colored), and switching is less than 1s on the device constructed by $2.73\mu\text{m}$ TiO_2 film thickness. The devices display excellent performance.