

# 多孔質柱状酸化チタン薄膜によるエレクトロクロミック素子の実用化研究

評価技術課 本保栄治、山崎茂一

## 1. 緒言

電圧をかけると着色するエレクトロクロミックを利用したディスプレイ素子は、着色による鮮明な表示、動作電圧・消費電力が低い、メモリ機能を持つなどの特徴があり、時計などの情報表示や防眩ミラーへの応用が検討されてきた。一方、電気化学的な反応による動作速度、耐久性、微細な表示が課題であった。その構造は、酸化タンゲステンなどの無機薄膜を利用するものや有機色素を含む溶液を利用するものが代表的である。

我々はこれまでに2つのTiターゲットに中周波の電圧を印加するスパッタリング法により、光触媒機能の高い多孔質柱状酸化チタン薄膜を作製する技術を開発した<sup>1)</sup>。ITO基板にこの薄膜を形成し、ピオロゲン誘導体色素を吸着した構造の素子を作製したところ、電圧-2Vで透過率80%から20%へ1秒程度で変化させることが可能であった。この素子は、多孔性が高く、結晶子が柱状に直列していることから、薄い膜で着色効率が良く、非着色時の透過率が高く、着色部の微細表示や多色化も可能である特徴がある。

そこで、本素子の実用化を図るため、電解質の固体化、着色の多色化を検証し、繰り返し耐久性を試験し、調光ミラーや微細な表示素子を試作することにより、製品への応用を実証するための研究を行ったので報告する。

## 2. 実験方法

本素子は、ITO基板に酸化チタン薄膜を形成し、合成したピオロゲン誘導体色素を吸着して、電解質を挟んで対極をITO基板とする構造である。実用性を高めるために、素子の構成要素である電界質の固体化と色素の多色化の開発を行った。固体電解質は、電解質塩  $\text{LiClO}_4$  をプロピレンカーボネートに溶解し、ビニリデンフルオライドとヘキサフルオロピレンの共重合物の P(VdF-HFP) とアセトンを適量加え、80°C で加熱して熔融したものをフィルム化した。色素は、図1のようにこれまでのピオロゲン誘導体色素の置換基を変えた色素を合成した。素子の特性を評価するために、駆動時の分光特性は分光光度計で

測定し、透過率の時間変化はマルチチャンネル測定器により、約 50msec 間隔で測光した。また、V-I 特性の時間変化は、データロガーにより 10msec 間隔で計測した。さらに、素子の繰り返し耐久性を評価するために、バイポーラ定圧電源をシーケンス制御することにより、-3V, 1sec と +3V, 1sec で1サイクルの繰り返し電圧印加試験を行った。

次に、応用素子の評価を行うために、調光ミラーと微細な情報表示素子を試作した。調光ミラーでは Al 膜を電極と反射材を兼ねた型と素子の裏面に Al 膜を設置した型を評価した。情報表示素子は、酸化チタン電極側の ITO 膜と対極の ITO 膜をフォトリソグラフィ工程で 0.5mm の幅と間隔に微細加工し、それぞれ直交させ、8×8 の電極をリレー出力により時分割駆動するマトリクス表示素子を試作した。

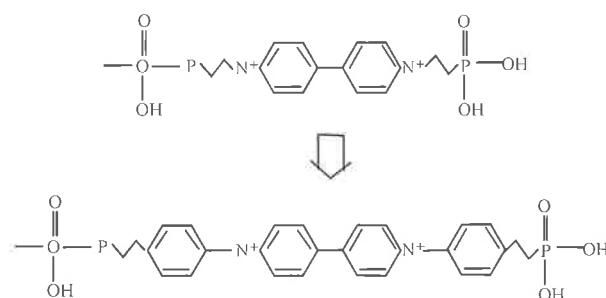


図1. 合成したエレクトロクロミック色素

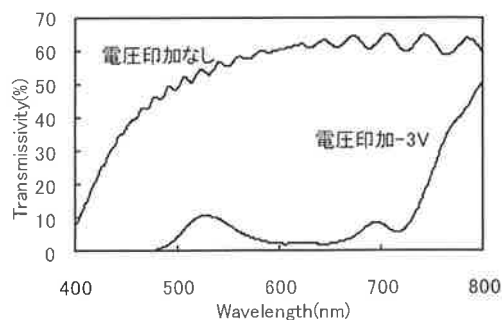


図2. 素子の分光透過率

### 3. 結果及び考察

図2は、酸化チタン膜厚  $3\mu\text{m}$  の素子の電圧印加なしと  $-3\text{V}$  印加時の分光透過率の変化である。印加時は、波長  $550\text{nm}$  以外の大きな吸収のため濃い緑色に変化した。透過率(波長  $646\text{nm}$ )の時間変化は、図3(a)の上図の通り、1秒以内で大きな透過率変化が見られ、液体電解質の素子と同等の応答性が得られた。また、図3(a)の下図の様に電圧印加時の電流値の時間変化は、印加直後は  $0.33\text{mA}/\text{cm}^2$  であるが、急速に減少し、1秒後には  $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$  程度になる。印加を停止した後も、着色は維持し、90分後でも透過率は  $22\%$  であり、消費電力は小さい。

繰り返し耐久性は、100 サイクル程度で透過率の変化は小さくなり、1000 回では変化しなくなった。予想よりも、大幅に耐久性が低く、対策が今後の課題である。

応用素子の試作において、調光ミラーでは反射材を電極として利用する構造では、様々試みたが電極が腐食してしまい長時間使用することができなかった。反射材を裏面に配置すると反射率は、電圧印加なしで  $60\%$ 、電圧印加時は  $25\%$  に制御することができた。次に、微細な情報の表示素子では、X-Yマトリクス表示の構造に酸化チタン側の電極線を  $0.1\sim 1$  秒間隔で順次電圧の印加を移動して、対極側を同期させることにより、表示を行った。図4は、1秒間隔で表示した時の表示の様子である。 $0.1\sim 1$  秒の間隔いずれにおいても、 $0.5\text{mm}$  の線幅・間隔でも十分に表示可能であった。しかし、点表示はされず、図のように線全体が着色してしまった。この素子では、マトリクス表示は不適であり、セグメント表示など別の表示方法を行う必要がある。

### 4. まとめ

多孔質柱状酸化チタン薄膜を利用したエレクトロクロミック素子において、固体化、カラー化を実証した。この素子は、高透過率、低消費電力の特徴がある。耐久性などの信頼性向上を図ることにより、調光窓材など適した製品への応用が期待される。

キーワード：スパッタリング、酸化チタン薄膜、エレクトロクロミック素子

Study of electrochromic devices constructed from porous columnar structured  $\text{TiO}_2$  film

Eiji HONBO, Sigekazu YAMAZAKI

We have developed solid electrolytes and other colorings to put electrochromic devices constructed from  $\text{TiO}_2$  film by MF sputtering method to practical use. The devices were good response and low power. Further optical control mirrors and display devices were manufactured and evaluated for applications.

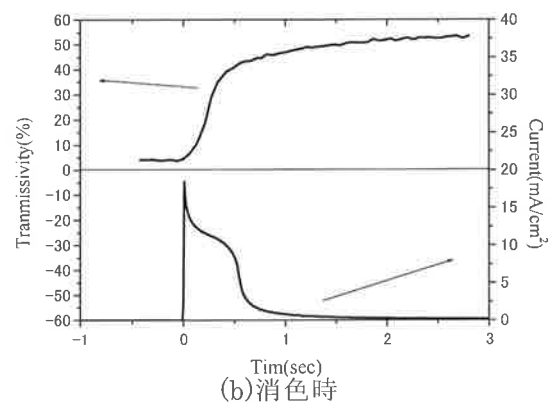
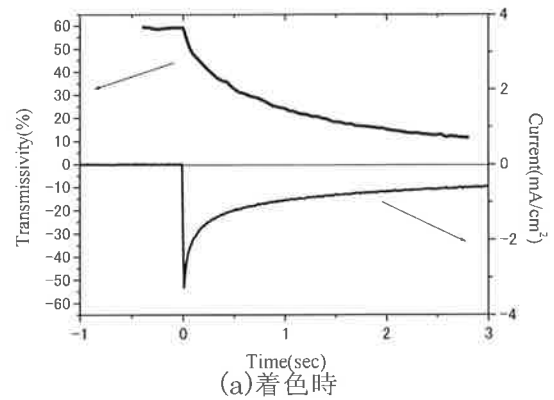


図3. 透過率と電流値の時間変化

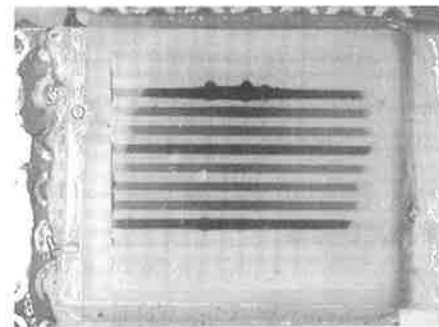


図4. マトリクス表示素子の表示の様子

謝辞：本研究は（独）科学技術振興機構平成20年度シーズ発掘試験の助成を受けて行った。ここに、謝意を表す。

### [参考文献]

1) 本保, 山崎 富山県工業技術センター研究報告 No.21 2007 II-29