

# 反応性スパッタで作製した酸化タングステン薄膜の エレクトロクロミック特性

薄膜・表面物性研究室 飯嶋 佑斗

M166102 Yuto IIJIMA

## 背景と目的

タングステン酸化物は、エレクトロクロミック (EC) 特性と呼ばれる、電気的な酸化還元反応による可逆的な色調変化を示すことで広く知られる材料であり、無色から青色に変化する。この現象は 1.5 V 程の低電圧でも起き、かつメモリー性を有することから非常に省電力である。このことからディスプレイなど幅広い応用が期待され、既に航空機の窓へ電子カーテンとして実用化されている。

酸化タングステンにおける EC 現象のメカニズムとしては、スモールポーラロン吸収によるものが有力視されている。膜中に  $H^+$  や  $Li^+$  等のカチオンが注入されると、電気的中性を保つために同時に電子が注入される。このとき膜中の  $W^{5+}$  と  $W^{6+}$  間で電子の遷移が起こることによって光の吸収が起きる。ここで、 $W^{5+}$  の生成の原因として酸素欠乏があげられ、酸化タングステンにおいては化学量論的な  $WO_3$  組成よりも適度に酸素の欠乏した組成 ( $WO_{3-x}$ ) において良好な EC 特性を示すことが報告されている[1]。また一般に、EC 膜はカチオン注入のされやすさから、ポーラスな構造において良好な特性を示す[2]。

本研究では反応性スパッタで酸化タングステン薄膜を作製し、酸素流量と Ar 圧力の条件を変化させ、これらが EC 特性に与える影響を調査した。

## 実験方法

DC 反応性マグネトロンスパッタで酸化タングステン膜を ITO 基板上に製膜した。製膜条件は電力 50 W、製膜時間 30 min、T-S 距離 50 mm、Ar 圧力 3.0, 7.0 Pa とした。Ar 圧力を設定する際には、排気速度が一定となるようまず Ar 流量をそれぞれ 4.3, 10 sccm 導入し、バルブ開閉によって調節した。その後  $O_2$  を導入し、流量を制御することで、各 Ar 圧力において①酸化物→金属モード遷移点近傍、②金属→酸化物モード遷移点、③酸素過剰条件の 3 点で製膜した (図 1)。

作製したサンプルに対して、製膜直後にサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定と透過スペクトル測定を行い、EC 特性を評価した。CV 測定は作用極にサンプル、対極に Pt 板、参照極に Pt 線を用いた三極構造とし、ポテンショスタット、ファンクションジェネレータおよび記録用レコーダーを用いて行った。電解液には 1 mol/L の  $LiClO_4$ -炭酸プロピレン溶液 50 ml を用いた。印加電圧の掃引範囲は  $-1.5 \sim +1.5$  V とし、一周期 588 s ( $f = 1.7 \times 10^{-3}$  Hz) で、1 サンプルあたり 3 周測定を行った。透過スペクトル測定にはダブルビーム分光光度計を用い、着色状態 (CV を  $-1.5$  V で停止した状態) と消色状態 (同じく  $+1.5$  V で停止した状態) で電気化学セルから取り出した試料の測定を行った。また、着色状態で保管したサンプルに数日の期間をあけて CV を行い、再度 EC 特性を示すか確認した。

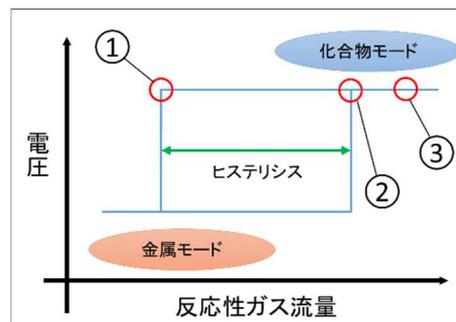


図 1 ヒステリシスと製膜条件

## 結果および考察

図2~4に、3.0 Paにおいて図1の①~③の条件で作製したサンプルの透過スペクトルを示した。酸化物→金属モード遷移点近傍の条件において非常に良好なEC特性を示す薄膜が得られた。①の条件における着色時の最大透過率は約2%、②では約10%、③では約20%であり、O<sub>2</sub>流量が小さいほど、着色時透過率が小さくなる傾向であった。これは低O<sub>2</sub>流量側で製膜した試料に酸素欠乏が生じたためだと考えられ、酸素欠乏膜のEC特性における優位性が裏付けられる結果であった。また、O<sub>2</sub>流量を制御することでEC特性を制御できることが示唆された。

7.0 Paにおいても着色時最大透過率は同様の傾向であったが、着色時最大透過率は3.0 Paよりもわずかに大きい傾向であった。また、着色状態でデシケータ内に保管したサンプルは、数日後には消色し、再度CVを試みてもEC特性を示さなかった。一方で、同様に保管した3.0 Paのサンプルは着色状態を維持し、注入される電荷量は低下するものの2週間後でも再度EC特性を示した(図5)。これらは大気との反応によって膜組成が化学量論組成へと変化したためと考えられる。一般に、製膜時圧力が高い条件で作製したスパッタ膜は空隙を多く含むことから、空隙率が膜の組成変化のしやすさに影響しているものと考えられる。

## 結論

3.0 Pa、7.0 Paともに①酸化物→金属モード遷移点近傍の条件で非常に良好なEC特性を示す薄膜が得られた。このことから酸素欠乏の程度がEC特性に大きく影響することが確認され、遷移点近傍条件のEC特性における優位性が示唆された。

7.0 Paにおいて製膜から数日経過するとEC特性を示さなくなった。また、3.0 PaでもECは示すもののその特性は劣化していった。これらは大気との反応による組成変化のためと考えられ、組成変化のしやすさは膜の空隙率が影響すると示唆された。

## 参考文献

- [1] L.Berggren *et al.*, J. Appl. Phys., **102** (2007) 083538.
- [2] C.G.Granqvist, Thin Solid Films, **564** (2014) 1.

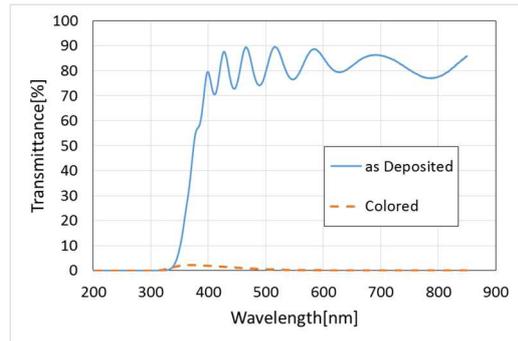


図2 ①3.0 Paの酸素過剰条件での透過スペクトル

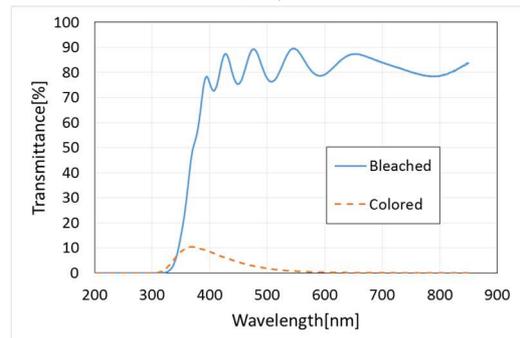


図3 ②3.0 Paの金属→酸化物モード遷移点での透過スペクトル

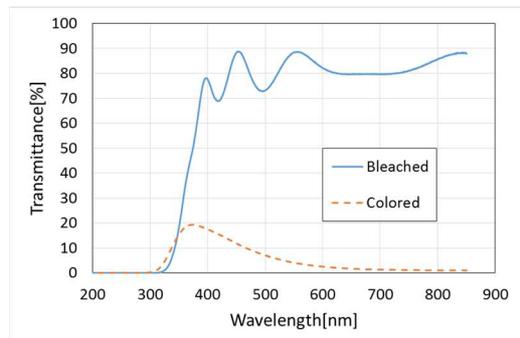


図4 ③3.0 Paの酸化物→金属モード遷移点近傍条件での透過スペクトル

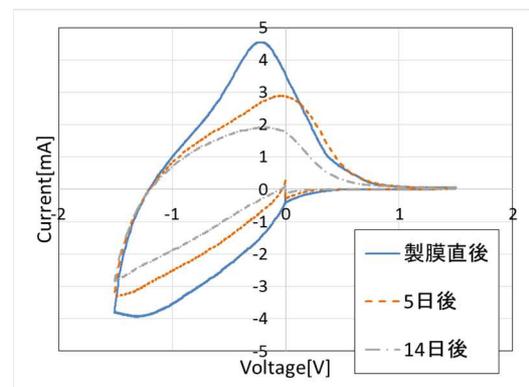


図5 3.0 PaにおけるEC特性の経時変化