

## タングステンカルボン酸を用いた湿式法によるWO<sub>3</sub> 薄膜の作製とそのエレクトロクロミック特性

清水, 陽一  
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

野田, 和彦  
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

長瀬, 克己  
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

三浦, 則雄  
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

他

<https://doi.org/10.15017/17209>

---

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 12 (4), pp.367-373, 1991-03-01. 九州大学大学院総合理工学研究科  
バージョン :  
権利関係 :

# タングステンカルボン酸を用いた湿式法による WO<sub>3</sub> 薄膜の 作製とそのエレクトロクロミック特性

清水 陽一\*・野田 和彦\*\*・長瀬 克巳\*\*\*

三浦 則雄\*・山添 昇\*

(平成2年11月30日 受理)

## Preparation of WO<sub>3</sub> Thin Film from Tungsten-Carboxylate Solution and Its Electrochromic Properties

Youichi SHIMIZU, Kazuhiko NODA, Katsumi NAGASE, Norio MIURA  
and Noboru YAMAZOE

WO<sub>3</sub> thin films for electrochromic display (ECD) device were prepared by a spin-coating method from the organic tungsten solutions obtained by refluxing a mixture of tungsten hexachloride, a carboxylic acid (typically n-butylic acid) and benzen. Amorphous WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O films were obtained when the spin-coated films were heat-treated at 100°C for 1 h. The electrochromic characteristics of the films depended on the carboxylic acids used for the starting solutions; n-Butylic acid gave a film having higher coloring and bleaching efficiency (injected charge of 4mC/cm<sup>2</sup> for an optical density change of 0.5) as well as faster response (ca. 200 ms), as compared with those films obtained with acetic acid, propionic acid and none. SEM observation revealed that the film obtained with n-butylic acid was ca. 3 μm thick and composed of small WO<sub>3</sub> particles (ca. 0.1 μm).

### 1. 緒 言

エレクトロクロミック表示素子 [Electrochromic Display (ECD) Device] は表示が鮮明で、視野角依存性がなく、しかもメモリー性を有するという液晶にはない特徴を持っており、新しい表示素子として注目されている。ECD 素子の動作原理であるエレクトロクロミズム (EC) とは、一般的に電気化学的酸化還元反応に伴う可逆的な色調変化のことを指す。このような EC を示す材料としては、無機系では WO<sub>3</sub><sup>1)2)</sup>をはじめ、MoO<sub>3</sub><sup>3)4)</sup>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>5)6)</sup>、TiO<sub>2</sub><sup>7)8)</sup>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>9)</sup>、IrOOH<sup>10)</sup>、NiOOH<sup>11)</sup> などの遷移金属酸化物、有機系では希土類ジフタロシアン<sup>12)</sup>、ピオロゲン誘導体<sup>13)</sup>などの種々の材料が研究されている。なかでも WO<sub>3</sub>を用いた ECD 素子は、光学密度変化が大きい、低コストである、低電圧作動が可能といった特長を有しているため、これまでに数多くの研究が活発になされており、一部

実用化されているものもある。WO<sub>3</sub>の作製方法としては、通常は真空蒸着法<sup>1)</sup>やスパッタリング法<sup>2)</sup>等の乾式法が用いられているが、素子の大面積化や製造工程の簡素化、低コスト化を考えた場合には、化学析出法<sup>14)</sup>、電解析出法<sup>15)</sup>、あるいはゾルゲル法<sup>16)</sup>などといった湿式法の方が有利である。本研究では、塩化タングステンを出発原料として用い、そのカルボン酸塩系有機溶液を基板上にスピコート、熱処理することにより、塩化タングステンから直接作製したものより良好な EC 特性を示す酸化タングステン薄膜を作製できることを見出した。ここでは、本湿式プロセスで作製した酸化タングステン膜のキャラクタリゼーション、及びその EC 特性について報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 酸化タングステン膜の作製

本研究で用いたスピコート用溶液は、WCl<sub>6</sub> (7.5mmol) を 50ml のベンゼン (石津製薬, 特級) 溶媒に完全に溶解させた後、45mmol の種々のカルボン酸 (酢酸, プロピオン酸, n-酪酸, すべてキシダ化学,

\*材料開発工学専攻

\*\*材料開発工学専攻修士課程 (現在 九州松下電器(株))

\*\*\*材料開発工学専攻修士課程

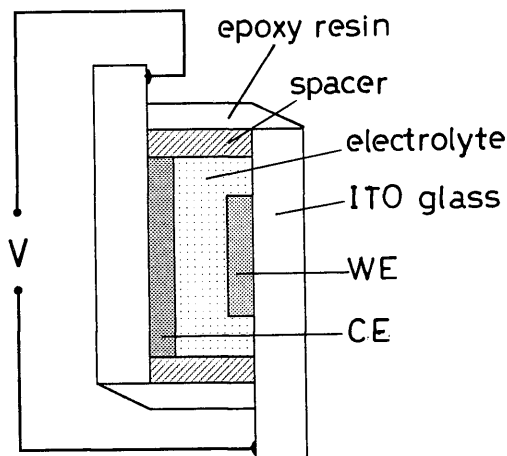


Fig. 1 Schematic view of the ECD cell using WO<sub>3</sub> film.

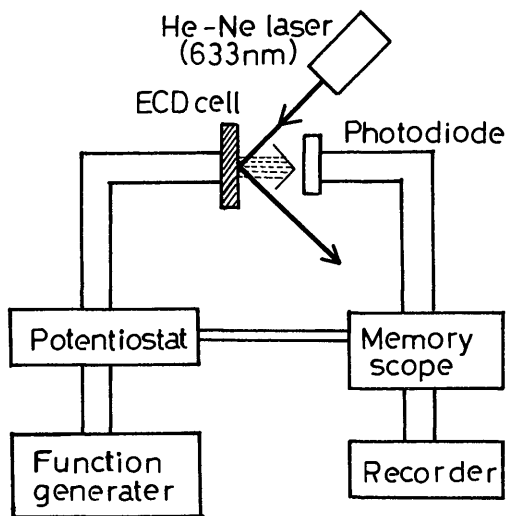


Fig. 2 Optical and electrochromic set-up for the ECD experiments.

特級)を加えて、60℃、8時間還流することにより調製した。この溶液の0.65cm<sup>2</sup>をITOガラス(20×20×1mm、松崎真空被膜製、10Ω/口)表面に回転数2000rpmでスピコートし、所定の温度で空气中、1時間熱処理して酸化タングステン膜を得た。

作製した膜のキャラクタリゼーションは、X線回折分析(XRD、理学電機製、4011)、熱重量分析(TGA、

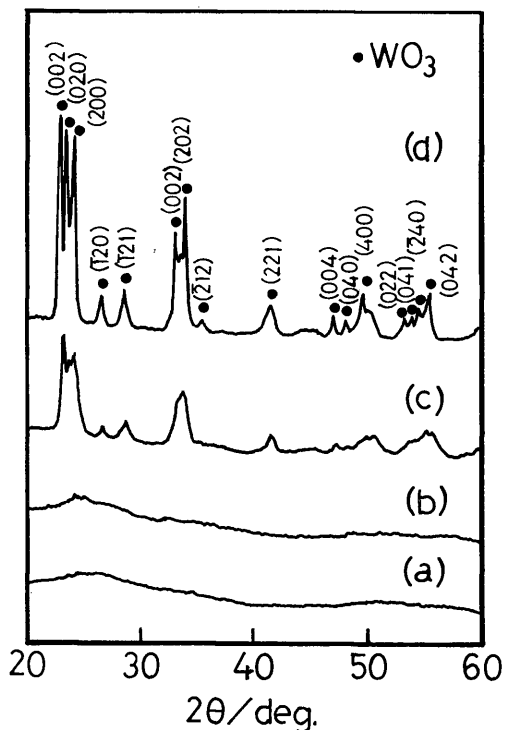


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of WO<sub>3</sub> films treated at various temperatures. (a) 100℃, (b) 200℃, (c) 470℃, (d) 600℃.

真空理工製、GD-3000)、赤外分光分析(IR、日本分光製、A-202型)等により行った。さらに作製した膜の表面観察は走査電子顕微鏡(日立製、S-501)により行った。

### 2.2 EC 特性

得られた酸化タングステンのサイクリックボルタモグラムは、1M LiClO<sub>4</sub>-プロピレンカーボネート溶液中において、対極に白金板を用い、Ag/AgCl に対する電位をポテンショスタット(北斗電工製、HA-303)及びファンクションジェネレーター(北斗電工製、HA-104)で制御しながら測定した。またこの酸化タングステン膜を表示極及び対極に用い、LiClO<sub>4</sub>(1M)のプロピレンカーボネート溶液とTiO<sub>2</sub>を等重量混合したものを電解質溶液として用いることにより、Fig. 1に示すようなECD素子を作製した。

このECD素子の光学密度変化はFig. 2に示すよう

な測定系を用いて行った。すなわち、素子の表示極の電位を対極に対して変化させながら、He-Ne レーザー光 (633nm, 東芝製, LHG-3217) を表示極側に入射し、その時の反射光強度をフォトダイオード (浜松フォトニクス製, S1133-03) により検知し、起電力変化としてメモリスコープ (岩通製, DS-6121A) によりモニターした。なお、測定はすべて室温で行った。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 熱処理温度の $WO_3$ 生成に及ぼす影響

まず、カルボン酸として酢酸を用いた溶液から形成したスピンコート膜を、種々の温度で熱処理した後の XRD パターンを Fig. 3 に示す。これより、熱処理温度が430℃までは回折ピークがほとんど見られないため、膜は非晶質であると思われるが、470℃では  $WO_3$  のピークがかなり現れ、600℃では、ほぼ完全に  $WO_3$  の結晶に成長していることがわかった。次に、スピン

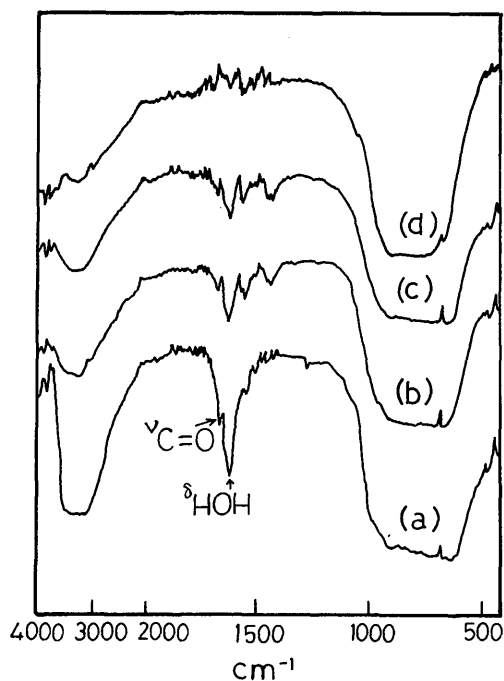


Fig. 4 Infrared spectra of  $WO_3$  films treated at various temperatures. (a) room temperature, (b) 100℃, (c) 200℃, (d) 600℃.

コート膜を各温度で熱処理した後の赤外吸収スペクトルを Fig. 4 に示す。1600 $cm^{-1}$  付近の水分子の変角振動の吸収ピークは室温から600℃まで熱処理することによって減少しており、600℃ではほとんど見えない。これより、加熱によって脱水反応が進行していること

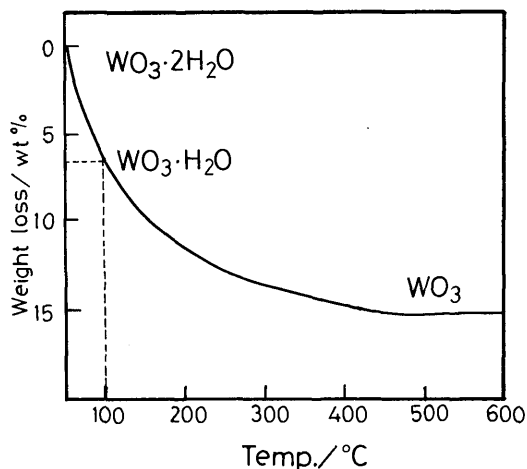


Fig. 5 TG curve of as-deposited film. (In air, heating rate: 10℃ · min<sup>-1</sup>)

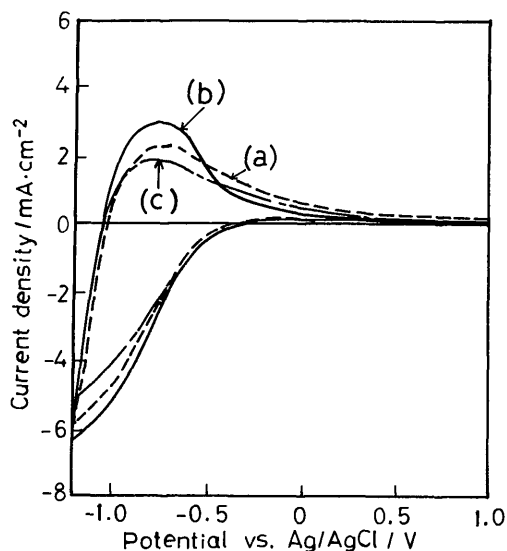


Fig. 6 Cyclic voltamograms of as-deposited film (a), and the films treated at 100℃ (b) and 200℃ (c). (Sweep rate: 100 mV · s<sup>-1</sup>)

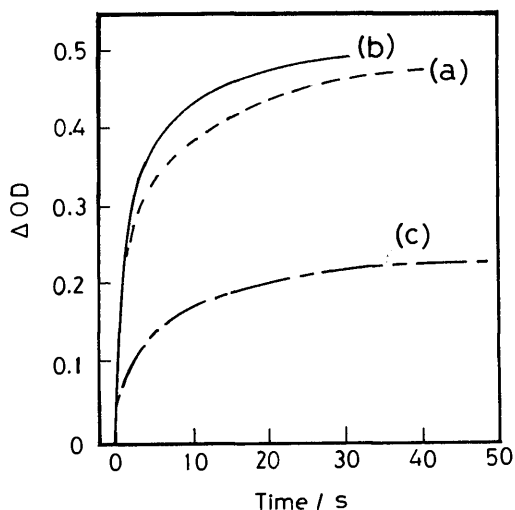


Fig. 7 Coloration characteristics for various ECD cells. (Applied voltage:  $-1.8\text{ V}$ ) (a) room temperature, (b)  $100^\circ\text{C}$ , (c)  $200^\circ\text{C}$ .

がわかる。また、室温乾燥後の膜では、 $1720\text{ cm}^{-1}$  付近に  $\text{C}=\text{O}$  の伸縮振動の吸収ピークが見られるが、 $100^\circ\text{C}$  で処理した場合にはピークはかなり減少しているため、残存有機成分は分解あるいは蒸発することによって取り除かれることがわかった。Fig. 5 には、室温で乾燥したスピンコート膜の TG 曲線を示す。 $100^\circ\text{C}$  までに約 7%， $430^\circ\text{C}$  までには、約 14% の重量減少が見られ、その後は、 $600^\circ\text{C}$  までほぼ一定値を示した。14% の重量減少はちょうど  $\text{H}_2\text{O}$  2 分子に相当するため、 $430^\circ\text{C}$  までの加熱で 2 水塩の脱水反応が起こり、それ以上の温度では  $\text{WO}_3$  の結晶化が進んでいるものと考えられる。

### 3.2 熱処理温度の EC 特性に及ぼす影響

Fig. 6 には、膜の熱処理温度を変えたときのサイクリックボルタモグラム (CV) を示した。室温で乾燥した膜でも良好な CV 曲線が得られているため、非晶質な酸化タングステン膜においても、EC 反応はスムーズに進行すると思われる。 $100^\circ\text{C}$  で熱処理した膜もやはり非晶質であるが、室温乾燥膜と比較して電流密度が高く、より良好な EC 特性を示した。一方、 $200^\circ\text{C}$  で熱処理した膜では逆に特性が劣化することがわかった。Fig. 7 には、熱処理温度を変えた膜に  $-1.8\text{ V}$  の電圧を印加した時の  $633\text{ nm}$  での光学密度の経時変化を示す。この場合、Fig. 6 の結果と対応して、

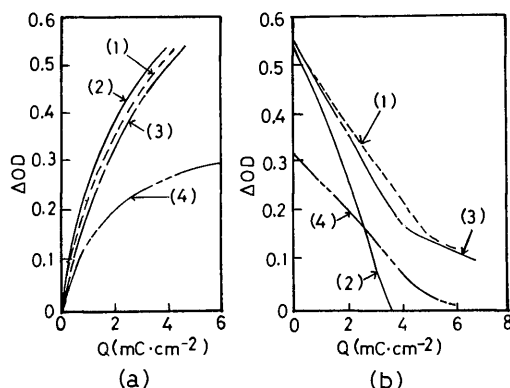
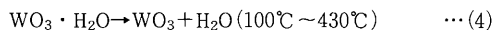
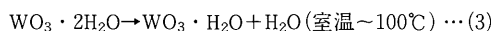
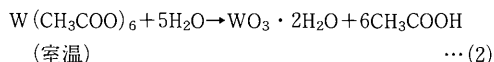
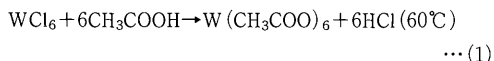


Fig. 8  $\Delta\text{OD}$  as correlated with the electric charge injected (a) and extracted (b) for various  $\text{WO}_3$  thin films. The carboxylic acid used; (1) acetic acid, (2) n-butyllic acid, (3) propionic acid, (4) none.

室温乾燥膜及び $100^\circ\text{C}$ 処理膜の光学密度変化が $200^\circ\text{C}$ 処理膜よりもかなり大きいことがわかる。

### 3.3 WO<sub>3</sub> 薄膜の生成機構

上記で示した XRD, TG, IR による分析結果、及び EC 特性とを考え合せると、室温で乾燥したスピンコート膜は非晶質の  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  であり、 $100^\circ\text{C}$  で処理した膜は、最も良好な EC 特性を示す非晶質の  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  であると考えられる。したがって、本湿式法における  $\text{WO}_3$  の生成過程は次のように考えることができる。まず、スピンコート用溶液中では塩化タングステンと酢酸とが(1)式のように反応して、酢酸タングステンが生成する。この溶液を常温においてスピンコートすると、(2)式のように空気中の水分により加水分解されて非晶質の  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  膜が生成する。これを  $100^\circ\text{C}$  で熱処理することにより、(3)式の脱水反応により  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  が生じ、さらに  $430^\circ\text{C}$  まで加熱すると(4)式の脱水反応が起こり、非晶質  $\text{WO}_3$  が得られる。



$100^\circ\text{C}$  処理膜のように非晶質でしかも結晶水を 1 分子程度含んだ状態の場合に、 $\text{WO}_3$  バルク中での  $\text{H}^+$  や  $\text{Li}^+$  の移動が容易になり、着色応答がスムーズに

行われるものと考えられる。したがって、以下ではすべて100℃で熱処理した膜を用いて検討した。

### 3.4 種々のカルボン酸を用いて作製した膜の EC 特性

種々のカルボン酸（酢酸、プロピオン酸、*n*-酪酸）を添加したスピンコート溶液からの膜を用いて作製した素子についての着色消色効率を、カルボン酸未添加の場合の特性とあわせて Fig. 8 に示した。着色効率については、カルボン酸未添加素子は注入電荷量 ( $Q$ ) が約  $4\text{mC}/\text{cm}^2$  においても光学密度変化 ( $\Delta\text{OD}$ ) は0.3に達しないが、カルボン酸系素子では、いずれの場合にも  $Q=4\text{mC}/\text{cm}^2$  で  $\Delta\text{OD}=0.5$  が得られており、カルボン酸添加が非常に有効であることがわかる。一方、消色効率については、酢酸、プロピオン酸系では着色時と同じ電荷量では完全な消色はできず、これらの酸添加はあまり有効とは言えない。これに対して、*n*-酪酸系素子では着色時とほぼ同じ電荷量で消色でき、EC 反応を可逆的に進行させうることがわかった。

Fig. 9 には、*n*-酪酸あるいは酢酸を添加した素子、及びカルボン酸未添加素子についての CV 曲線を示した。カルボン酸未添加系に比べて、添加系ではいずれも着色消色のピークが明確に現れ、EC 特性が明らかに改善されていることがわかる。また、*n*-酪酸を用

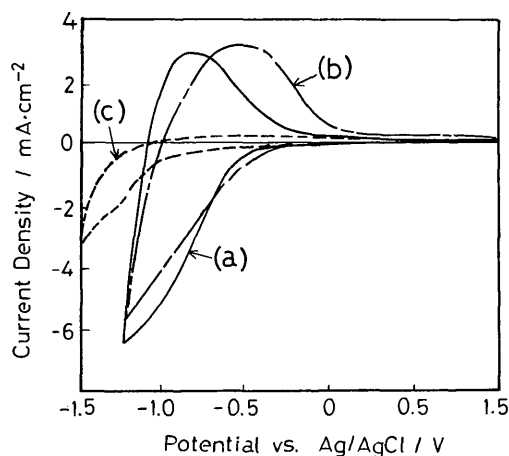


Fig. 9 Cyclic voltammograms of various  $\text{WO}_3$  films. (Sweep rate:  $100\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) Carboxylic acid used; (a) acetic acid, (b) *n*-butylic acid, (c) none.

いた場合には消色特性が良好であるという Fig. 8 の結果とよく対応して、酢酸系よりも消色に対するピーク面積がかなり大きい。

次に、Fig. 10 に各素子についての着色消色の応答曲線を示す。同時間後の  $\Delta\text{OD}$  変化量は添加カルボン酸の種類に依存し、プロピオン酸  $>$  *n*-酪酸  $>$  酢酸の順となった。また、着色応答速度についてもプロピオン酸系が最も大きかった。ただし、消色効率が低かったプロピオン酸系及び酢酸系素子は消色応答が遅いだけでなく、消色時に完全に  $\Delta\text{OD}$  がゼロに戻らないことがわかった。一方、*n*-酪酸系素子の場合には着色時は 200ms 後で実用的な光学密度変化 ( $\Delta\text{OD}=0.5$ ) が得られているし、消色時にも 200ms 後に  $\Delta\text{OD}$  は0.1以下に回復する優れた応答特性を示した。従って、以上の結果から判断すると添加するカルボン酸としては、*n*-酪酸が最適であると言える。

添加するカルボン酸の種類によってなぜ上記のように EC 特性が大きく変化するのかを調べるために、作製した膜の SEM 観察を行った。Fig. 11 に酢酸系及び *n*-酪酸系の素子の表面と断面の SEM 写真を示す。応答特性があまり良くなかった酢酸系素子では、生成した  $\text{WO}_3$  の粒子径が約  $1\mu\text{m}$  とかなり大きいのに対して、優れた応答特性を示した *n*-酪酸系では約  $0.1\mu\text{m}$  とかなり小さいことがわかる。また、膜厚についても、酢酸系が約  $10\mu\text{m}$  であるのに対して、*n*-酪酸系は約  $3\mu\text{m}$  と薄いことがわかる。したがって、

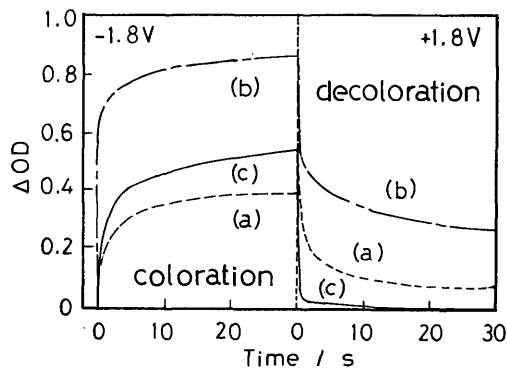


Fig. 10 Coloration and decoloration characteristics of various  $\text{WO}_3$  films in ECD cells. Carboxylic acid used; (a) acetic acid, (b) propionic acid, (c) *n*-butylic acid.

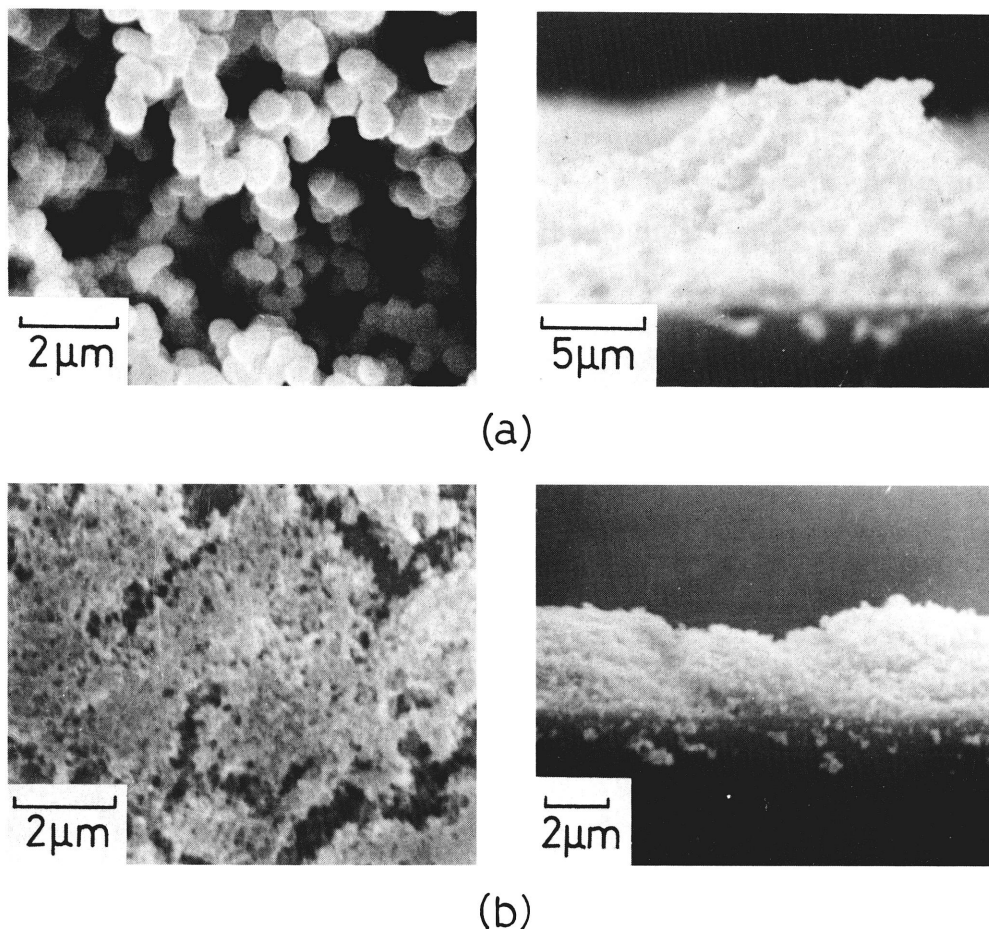


Fig. 11 SEM photographs of the surface and the cross section of various  $\text{WO}_3$  films. Carboxylic acid used: (a) acetic acid, (b) n-butylic acid.

n-酪酸系素子では薄くてかなり緻密な  $\text{WO}_3$  膜が形成されているため、良好な EC 特性を示しているものと思われる。カルボン酸の種類によりなぜこのように  $\text{WO}_3$  粒子の形態が大きく異なるのかについては、現在のところまだ明確ではないが、生成したタングステンカルボン酸溶液の粘度や加水分解速度などの特性が異なるために、スピンコート時に生成する  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の粒径や膜厚に違いが出ると考えることもできよう。

#### 4. 結 論

塩化タングステンに種々のカルボン酸を添加するこ

とによりタングステンカルボン酸のベンゼン溶液を調製し、これを ITO 上にスピンコーティング、熱処理することにより、良好なエレクトロクロミック特性を示す酸化タングステン膜を作製できることがわかった。酢酸添加系では熱処理温度は  $100^\circ\text{C}$  が最適であり、この場合、 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の非晶質膜が生成していると思われる。3種の添加カルボン酸のうち、n-酪酸添加系素子の着色消色特性が最も優れており、 $\Delta\text{OD}$  が  $0.5 \rightleftharpoons 0.1$  の場合の着色及び消色時間はいずれも  $200\text{ms}$  と速いことがわかった。SEM 観察の結果より、n-酪酸系素子では  $\text{WO}_3$  の粒子径が約  $0.1\mu\text{m}$  と小さく、膜厚も約  $3\mu\text{m}$  と比較的薄い緻密な膜であることがわかつ

た。今後、スピコート溶液中のタングステン酸塩の濃度や種類、存在状態をうまく制御すれば、よりEC特性の優れたWO<sub>3</sub>膜が得られる可能性があると思われる。

#### 参 考 文 献

- 1) S. K. Deb, *Phil. Mag.*, **27**, 801 (1973).
- 2) M. Green, W. C. Smith, and J. A. Weiner, *Thin Solid Films*, **38**, 89 (1976).
- 3) 佐藤 進, *応用物理*, **47**, 656 (1978).
- 4) N. Baba, S. Morisaki, and N. Nishiyama, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.*, **23**, 638 (1981).
- 5) S. F. Cogan, N. M. Nguyen, S. J. Perroti, and R. D. Raugh, *Proc. SPIE*, **1016**, 57 (1988).
- 6) M. Nabavi, S. Doeuff, C. Sanchez and J. Livage, *Mater. Sci. Eng.*, **B3**, 203 (1989).
- 7) C. K. Dyer, J. S. Lech, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 23 (1978).
- 8) T. Ohzuku, T. Hirai, *Electrochim. Acta.*, **27**, 1263 (1982).
- 9) R. Cabanel, J. Chanssy, J. Matuer, G. Delabouglise, J. C. Joubert, G. Barral, and C. Montella, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1444 (1990).
- 10) S. Gottesfeld, J. D. E. McIntyre, G. Beni, and J. L. Shay, *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 208 (1978).
- 11) M. Fantini, A. Gorenstein, *Energy Mater.*, **16**, 487 (1978).
- 12) 山名昌男, *応用物理*, **48**, 441 (1979).
- 13) H. Akahoshi, S. Toshima and K. Itaya, *J. Phys. Chem.*, **85**, 818 (1981).
- 14) H. Tada, K. Fujino, H. Kawahara and N. Baba, *Denki Kagaku*, **54**, 584 (1986).
- 15) K. Yamanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 1884 (1987).
- 16) A. Chemseddine, R. Morineau, and J. Livage, *Solid State Ionics*, **9**, 357 (1983).