OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	酸化タングステン薄膜のエレクトロクロミズムに関する研究
Author(s)	白井, 宏子
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37879
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

【53】

氏名	白井宏子
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	第9999号
学位授与年月日	平成4年1月22日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	**酸化タングステン薄膜のエレクトロクロミズムに関する研究**
論文審査委員	(主査) 教授 吉野 勝美 (副査) 教授 濱口 智尋 教授 西原 浩 教授 尾浦 憲治郎

論文内容の要旨

本研究は，酸化タングステン膜の物性とエレクトロクミック特性，エレクトロクロミズムの律速過程と着色飽和現象，並びにエレクトロクロミック素子の構造及び動作条件の最適設計に関するものである。以下，各章毎に研究の概要を包括的に記述する。

第2章「蒸着酸化タングステン膜の物性とエレクトロクロミック特性」では，三酸化タングステン粉末を減圧雰囲気中で加熱蒸発させ形成される酸化タングステン膜の性質の膜堆積時の基板温度依存を明確にした。

第3章「高周波スパッタ酸化タングステン膜の物性とエレクトロクロミック特性」では，三酸化タングステン粉末を加圧成形したターゲットを用い，高周波スパッタ法により形成される酸化タングステン膜の性質が，如何にスパッタ雰囲気の酸素濃度及び全圧力に依存するかを明確にし，膜の組成と形成条件の関係について考察した。

第4章「高周波反応性スパッタ酸化タングステン膜の物性とエレクトロクロミック特性」では，金属タングステンをターゲットとし，高周波電源装置を用いて反応性スパッタ法により形成される酸化タングステン膜の性質が，如何にスパッタ雰囲気の酸素濃度及び全圧力に依存するかを明確にした。

第5章「直流反応性スパッタ酸化タングステン膜の物性とエレクトロクロミック特性」では金属タングステンをターゲットとし，直流電源装置を用いて反応性スパッタ法により形成される酸化タングステン膜の性質が，如何にスパッタ雰囲気の酸素濃度に依存するかを明確にした。さらに，各製法で形成された酸化タングステン膜のエレクトロクロミック特性をまとめ，エレクトロクロミック材料に適した酸化タングステン膜の物性や形成条件についての知見を得た。

第6章「エレクトロクロミック特性に及ぼす緒因子の影響」では，エレクトロクロミズムの律速過

程を明らかにし，エレクトロクロミックセルを流れる電流の式を導き出した。また，着色飽和した酸化タングステン膜の組成をX線解析で明らかにするとともに，注入電荷量からも考察した。さらに酸化タングステン膜着色中心濃度を求めた。

第7章「エレクトロクロミックセルの特性」では，化学スプレー法で形成される酸化スズ透明電極の物性の基板材質と膜厚依存を明確にした。また，非対称型と対称型セルの動作特性を検討し，エレクトロクロミックセルの構造及び動作条件の最適設計を行った。

第8章「結論」では，本研究を通して得られた成果を要約して記述した。

論文審査の結果の要旨

情報化の進展に伴い，表子素子はますます重要なものとなり，その多様化が進んでいるが，非発光型素子であるエレクトロクロミック素子，特に酸化タングステンを用いる素子は，実用化に最も適した材料の一つと考えられている。本論文は，エレクトロクロミック素子に最適な酸化タングステン膜の作成法と，素子を構成する諸因子がエレクトロクロミック特性に及ぼす影響を明らかにする事を目的として行われた研究をまとめたもので，その成果を要約すると次の通りである。

(1) 膜の製法の如何によらず，基板温度とスパッタ雰囲気の酸素濃度と全ガス圧によって決まる比抵抗と可視及び近赤外領域における透過率及び屈折率の間には，相関関係がある。これは，いずれも酸化膜中に格子欠陥が生じ，着色中心が生成されることと関連するためである。

(2) 酸化タングステン膜は，通常非晶質である。しかし，直流反応性スパッタ膜及び400° C以上に加熱した基板上に形成された真空蒸着膜の構造は多結晶WO_3であり，酸化タングステン粉末をターゲットに用いる高周波スパッタ法では形成条件を調整するとことにより，化学量論的組成より酸素が不足した$WO_{2.83}$からWO_3の組成を持つ微細結晶が形成される。

(3) 非晶質あるいは微細WO_3結晶構造のスパッタ酸化タングステン膜のエレクトロクロミック特性は，スパッタ雰囲気の酸素濃度と全ガス圧に依存し，化学量論的組成から外れ電子注入による格子歪みが大きい比抵抗10^7～$10^9\Omega$cmの膜で高い着色効率と速い着色応答が得られる。

(4) 酸化タングステン膜の性質以外に着色過程を律速する因子は，透明導電膜のシート抵抗，酸化タングステン膜の厚さ，印加電圧であり，消色過程を律速する因子は，透明導電膜シート抵抗と注入電荷量である。

(5) セルを着色する場合，低電圧駆動時は酸化タングステン膜と電解液界面での電荷移動が反応を律速する。高電圧駆動時は酸化タングステン膜中での電荷移動が反応を律速する。

(6) 多結晶WO_3膜をエレクトロクロミズムで着色すると，膜はプロトンと電子が膜中に注入されて，$H_{0.33}WO_3$の組織の多結晶膜に変わる。

(7) 実用上必要な光学密度0.5程度の鮮明な安定した動作特性を得るためには，対向電極にも酸化タ

ングステン膜を用いた対称型構造の素子が適しており，酸化タングステン膜厚さを125ｎｍ以上，注入有効電荷量を15ｍＣ／㎠，印加電圧を3.0Ｖ以下に設定する必要がある。

以上の様に本論文は，酸化タングステン膜の物性とその製法，形成条件依存性，エレクトロクロミズムの律速過程を明らかにしたのみならず，これを素子化する上で重要な因子とその設計値を示しており，電子工学の発展に貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。