

研究

V₂O₅ 膜エレクトロクロミック表示セルの測色特性

下村 輝夫・古田 卓・山口 益生

九州工業大学工学部電気工学科 〒804 北九州市戸畑区仙水町 1-1

(1988年8月22日受理)

Colorimetric Characteristics of an Electrochromic Display Cell with a V₂O₅ Film

Teruo SHIMOMURA, Takashi FURUTA and Masuo YAMAGUCHI

Department of Electric Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, 1-1, Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu 804

Colorimetric characteristics of an electrochromic display cell with a V₂O₅ film are discussed from the standpoint of the color difference between the off- and on-states of the cell, compared with those with a WO₃ film. Since color difference is made up of lightness index and chromaticness index, characteristics of each index are shown as a function of the charge amount injected into a V₂O₅ film. The value of chromaticness index is 3 or 4 times as great as that of lightness index with increasing the charge amount, and the contribution of chromaticness index to the color difference is greater than that of lightness index. Color difference in reflection type exceeds approximately that in transmission type by a factor of 2.5.

1. ま え が き

エレクトロクロミズムは、電圧あるいは電流を加えた場合の表示媒質中での光学吸収帯の生成であると定義できる。エレクトロクロミックディスプレイ (electrochromic display: ECD) の原理は、この現象における可視域の光学吸収変化に基づくものであり、代表的な ECD としては酸化タングステン (WO₃) 膜を動作電極として酸化還元反応により青色表示を行なうシステムがある^{1,2)}。

一方、多色表示を目指して酸化バナジウム (V₂O₅) あるいは酸化モリブデン (MoO₃) を WO₃ 系と組み合わせたシステムが多く研究者により報告されている。このなかで、佐藤ら³⁾ は過塩素酸リチウム添加の炭酸プロピレン溶液を電解液として用いた WO₃-MoO₃-V₂O₅ 混合系について検討し、WO₃-MoO₃ 系では赤系統の発色が、V₂O₅-MoO₃ 系では黄色および青系統の発色が、WO₃:V₂O₅=6:4 と一定に保ち MoO₃ の混合比を変化させると茶色と黄緑色の間の色彩変化が得られることを報告している。次に、小林ら⁴⁾ は主として 1M の

NaClO₄ 炭酸プロピレン溶液を電解液とした V₂O₅ 系について検討している。すなわち、0.5 μm 以下の波長域にある吸収端は着色電荷の増大とともに短波長側に移動するが、この現象は単結晶 V₂O₅ や Na_xV₂O₅ のそれとはほぼ対応することを明らかにし、着色過程の諸特性は WO₃ 系と類似していることから機構も類似していると推測している。また、Fujita ら⁵⁾ は V₂O₅ 系のエレクトロクロミズムを光学濃度、XPS, SIMS 測定を通して検討し、着色は V₂O₅ から VO₂ への分子状態の変化によるものであり、この変化はリチウムイオンと電子との V₂O₅ 膜への二重注入によるものであることを明らかにしている。

このように多色表示を目指したシステムの物性面からの検討は多いが、色の観点から検討した報告はきわめて少ないようである。筆者らはこれまで WO₃ 膜 ECD の光学特性と測色特性^{6,7)} および等価回路⁸⁾ について報告したが、V₂O₅ 膜 ECD の測色特性については明らかになっていない。本論文の目的は、V₂O₅ 膜 ECD の測色特性を詳しく検討し、WO₃ 膜 ECD との比較検討も加え、色の観点からの特性を明らかにすることである。

2. 実験

2.1 セル作製

V_2O_5 膜を用いたエレクトロクロミックセル構造を Fig. 1 に示す。 V_2O_5 膜は、透明導電膜 (ITO 膜) をコーティングしたガラス基板上に電子ビーム蒸着により作製した。すなわち、 V_2O_5 粉末 (純度 99.9%) を錠剤状に固め、ドライボックス内で温度 120°C で乾燥したのち Ta ボード中に入れて蒸着した。蒸着条件を Table 1 に示す。膜厚は水晶振動子を用いた膜厚モニター (ANELVA EVM-32B) により測定した。膜厚測定誤差は $\pm 3\%$ 以下である。

対極は透明導電膜 ITO とし、動作電極 V_2O_5 膜と対極との間にマイクロカバークラス (0.12~0.17 mm) をスペーサとして使用してシリコン系接着剤により固定した。電解液は 1 mol のプロピレンカーボネイト (99%) を炭酸プロピレン (純度 99.9%, 水分 20 ppm 以下) に溶解し、ドライボックス内で温度 120°C で水分を十分除去したものをを用いた。

2.2 測定系および表色系

測定装置のブロック図を Fig. 2 に示す。スペクトロフォトメータ (島津 UV-200S) は透過型セル測定に、

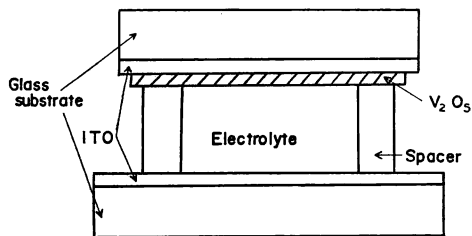


Fig. 1 Cross section of the structure of an ECD cell with a V_2O_5 film.

マイクロカラーフォトメータ (東京電色 TR-3001MX) は反射型セル測定に用いた。透過型セルに対する測色計算は、分光透過率を測定装置から A/D 変換器を通してマイクロコンピュータ (SONY SMC-70) に 10 nm 間隔で読み込み、等間隔波長法で行なった。反射型セルに対する測色計算は、分光反射率およびルータ条件を満たす 3 素子フィルタを通して 3 刺激値を求め透過型セルの場合と同様にマイクロコンピュータ (NEC PC-9801 VM) にデータを読み込んで行なった。なお、反射型セルに対する背景板としてはセラミック白色板 ($X=75.60, Y=77.25, Z=95.92$) を用いた。

表色系は、CIE 1976 $L^*u^*v^*$ 色空間⁹⁾ を適用した。ECD セルに対する電圧印加時と無印加時との表示色の定量的差異は、色空間内の二つの色度点の差すなわち色差 ΔE^* で示され、ユークリッド距離として定義される。

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta C_{uv}^*)^2]^{1/2} \quad (1)$$

$$\Delta C_{uv}^* = [(\Delta u^*)^2 + (\Delta v^*)^2]^{1/2} \quad (2)$$

ここで、 ΔL^* はメトリック明度の差、 ΔC_{uv}^* はメトリック・クロマの差と呼ばれるものであるが、ここでは明度指数 (lightness index)、色味指数 (chromaticness index) と呼ぶことにする。また、 Δu^* 、 Δv^* は表示色の色度点の変化分を示している。なお、色差を計算する

Table 1 Condition of deposition on V_2O_5 films.

Film thickness (Å)	Vacuum degree (Torr)	Velocity of deposition (Å/min)
3000	3×10^{-5}	75
4000	4×10^{-5}	83
5000	3×10^{-5}	108

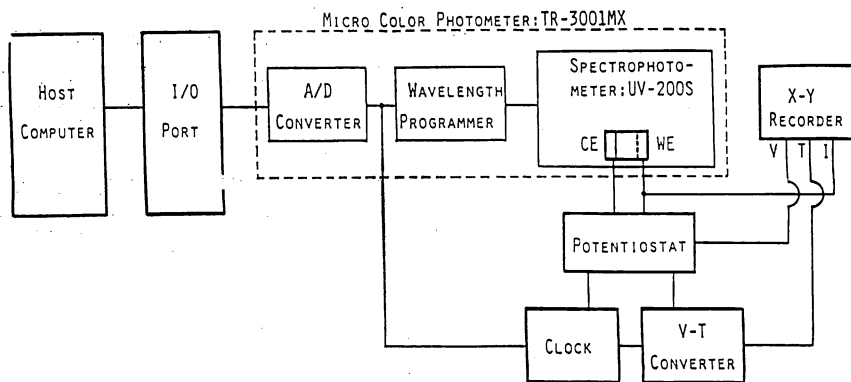


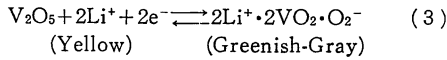
Fig. 2 Block diagram of measuring system. CE: counter electrode, WE: working electrode, V: voltage, T: time, I: electric current.

ために用いた照明は標準光 D_{65} である。

色差を(1)式のように表示すると、表示色間の色差構成成分の寄与の程度がよくわかる。

3. 結果および検討

V_2O_5 膜での酸化還元反応は、次式で与えられる⁵⁾。



すなわち、リチウムイオンと電子との V_2O_5 膜への二重注入によりバナジウムイオンは V^{5+} から V^{4+} へと還元され、その結果 V_2O_5 膜は V_2O_5 の分子状態から VO_2 の分子状態へと変化することにより着色すると考えられている。

Fig. 3~5 は、3種類の膜厚での可視域における分光透過率曲線を示す。膜厚は WO_3 膜の特性⁷⁾ と比較す

るため、3000, 4000, 5000 Å とした。膜厚が大きくなるにつれて曲線の本数が減少しているが、これは膜厚が大きくなるにつれて光透過率変化が密になるので現象をわかりやすいように途中の変化分を省略したことによる。

図中での“as grown”の記述は膜作製時にすでに yellow に着色していることを意味し、一方“fading”の記述は注入電荷量の増加により波長 520 nm 以下では光透過率が増加し、それ以上の波長域では低下する過程が進行して退色し、最終的には greenish-gray となることを意味している。

Fig. 6, 7 は、注入電荷量に対する色味指数と明度指数との関係を示す。これらの図の縦軸のスケールが異なることに留意すれば、注入電荷量の増加に伴う色味の変

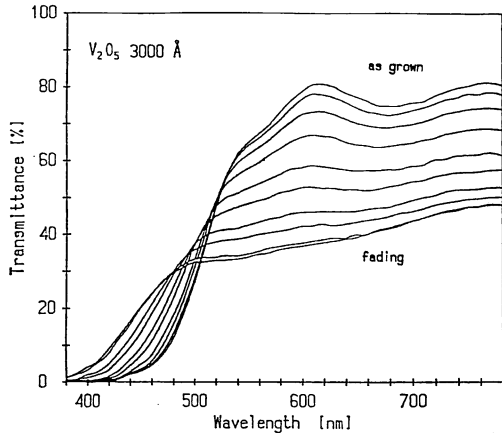


Fig. 3 Spectra of an ECD cell with a V_2O_5 film (film thickness : 3000 Å).

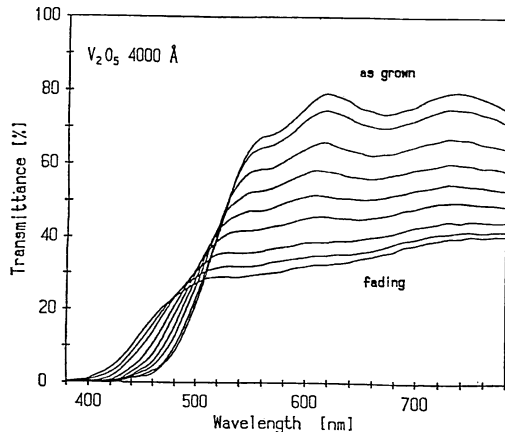


Fig. 4 Spectra of an ECD cell with a V_2O_5 film (film thickness : 4000 Å).

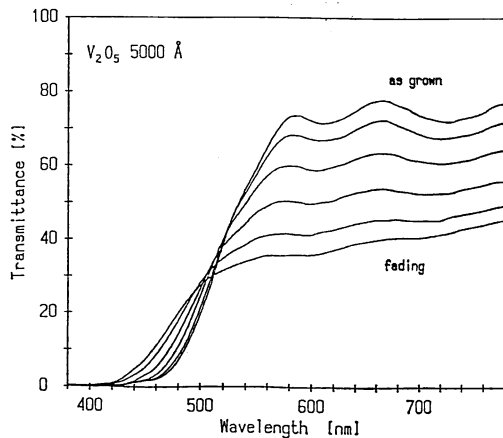


Fig. 5 Spectra of an ECD cell with a V_2O_5 film (film thickness : 5000 Å).

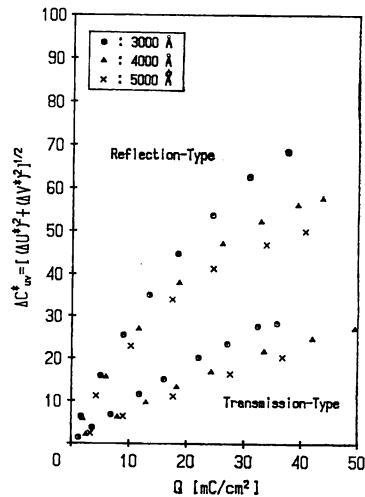


Fig. 6 Chromaticness index ΔC_{uv}^* as a function of the injected charge amount Q mC/cm².

化は明るさの変化よりも3~4倍程度大きいことがわかる。膜厚は3000 Å の場合が他の膜厚と比較して両指数とも良好な結果を示している。これは、薄い膜のほうがリチウムイオンと電子との二重注入が行なわれやすいためと考えられる。

色味指数と明度指数は注入電荷量の増加につれて徐々に飽和し、とくに注入電荷量が30 mC/cm² を越えるとその傾向が著しくなる。これに対してWO₃膜では注入電荷量が20 mC/cm² 程度になると飽和し、この傾向はとくに色味指数の場合に顕著である⁷⁾。

Fig. 8 は、注入電荷量に対する色差の関係を示す。反射型の色差は透過型の色差の約2.5倍となる。これ

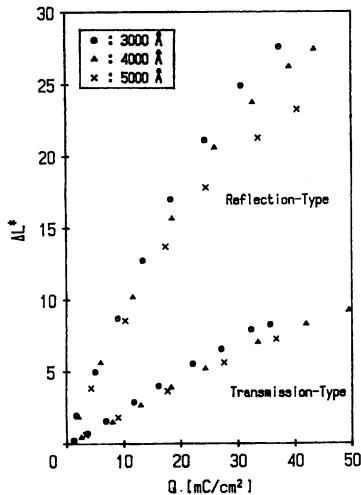


Fig. 7 Lightness index ΔL^* as a function of the injected charge amount Q mC/cm².

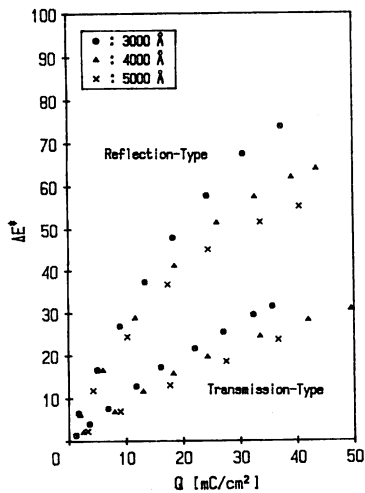


Fig. 8 Color difference ΔE^* as a function of the injected charge amount Q mC/cm².

は、反射型では光がセルを2回通過することにより光吸収が大きくなり、明るさの寄与よりも色味の寄与のほうが大きいためと考えられる。この反射型における色味の寄与はWO₃膜ではさらに大きくなり、色差は透過型の色差の3倍強に達する。この原因は背景白色板に対する表示色の色対比の相違、すなわち greenish-gray/white と blue/white との色対比の相違によるものと推定される。

Fig. 9 は、注入電荷量をパラメータとした明度指数と色味指数との関係を示す。原点からの距離が色差の大

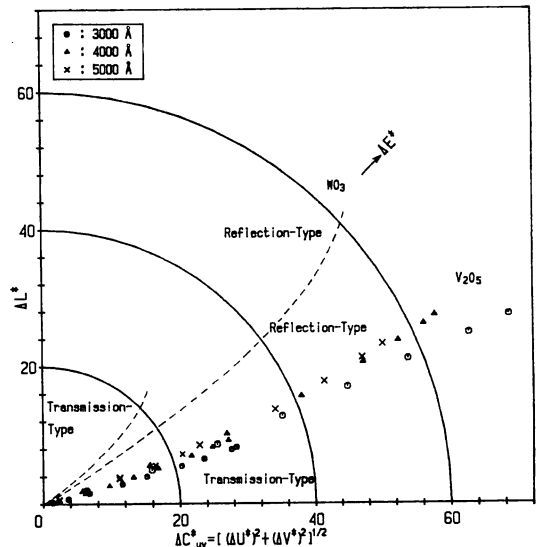


Fig. 9 Lightness index ΔL^* as a function of the chromaticity index. Broken lines: an ECD cell with a WO₃ film.

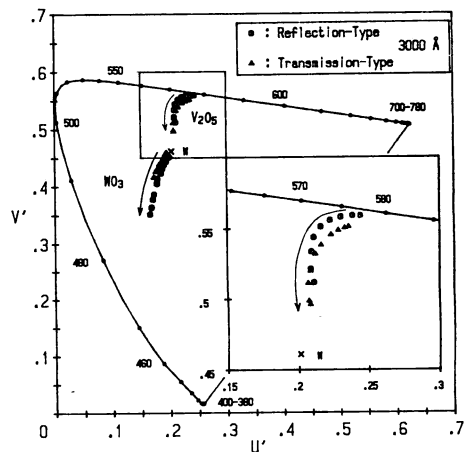


Fig. 10 Variations of the chromaticity coordinates with increasing the injected charge amount for ECD cells with a V₂O₅ and WO₃ films at the fixed film thickness, 3000 Å.

きさに対応する。Fig. 6, 7 の結果より推測されるように、透過型、反射型両方とも明るさの変化よりも色味の変化が顕著に現われている。この傾向は Fig. 9 で点線で示した WO₃ 膜の特性⁷⁾ と比較しても強い。すなわち、WO₃ 膜の場合には、明るさ、色味の変化ともほぼ同程度で着色が進行している。

Fig. 10 は、着色過程の進行に伴う色度点の変化を UCS 色度図である (u' , v') 座標系で示す。V₂O₅ 膜での色差は 3000 Å の膜厚のとき最も大きいので、膜厚はこの厚さに固定するとともに特性比較のため WO₃ 膜の厚さも同一とした。

V₂O₅ 膜による ECD セルの表示色の主波長は注入電荷の増加に伴い 577 nm から 572 nm へとわずかながら変化する。つまり、表示色は yellow から greenish-yellow へとまず変化して、次に純度が減少して greenish-gray へと着色が進行することがわかる。一方、WO₃ 膜による ECD セルの表示色の主波長も注入電荷の増加に伴い 480 nm から 475 nm へとわずかながら変化する。このことから表示色は greenish-blue から blue へと変化することになるが、着色進行過程は V₂O₅ 膜の場合とは逆に低純度から高純度へと移行するため、すなわち white の領域から blue の領域へと移行するため主波長の変化はほとんど知覚されないことになる。

また、V₂O₅ 膜による ECD セルの表示色と WO₃ 膜による ECD セルの表示色とは主波長の関係からほぼ補色となる。

4. ま と め

V₂O₅ 膜 ECD の測色特性を色差の観点から詳しく検討し、WO₃ 膜 ECD の測色特性と比較した。すなわち、色差が明度指数と色味指数とから構成されることに着目し、各指数の注入電荷量との関係を求め、次に注入電荷量をパラメータとした色差の各指数の寄与および色度点の変化を色度図上に示して検討した。この結果、以下のことが明らかとなった。

(1) V₂O₅ 膜 ECD の注入電荷量の増加に伴う色味の変化は、明るさの変化により 3~4 倍程度大きい。また、色味指数、明度指数とも注入電荷量が 30 mC/cm² を越えると飽和する。これに対して、WO₃ 膜 ECD では 20 mC/cm² を越えると飽和し、この傾向はとくに色味指数で顕著である。

(2) 反射型と透過型とでは、V₂O₅ 膜 ECD は反射

型の色差が透過型の色差の約 2.5 倍となり、この結果カラースイッチングは反射型のほうが大きくとれる。一方、WO₃ 膜 ECD では反射型の色差は透過型の色差の 3 倍強に達するが、これは背景白色板に対する表示色の色対比の相違、すなわち greenish-gray/white (V₂O₅ 膜) と blue/white (WO₃ 膜) との色対比の相違によるものと推定される。

(3) WO₃ 膜 ECD では各指数の色差への寄与がほぼ同程度であるのに対し、V₂O₅ 膜 ECD では色味指数のほうが明度指数よりも色差への寄与が大きい。

(4) V₂O₅ 膜 ECD と WO₃ 膜 ECD との表示色は補色となる。V₂O₅ 膜の着色過程はまず yellow から greenish-yellow へと高純度領域で進行するためこの変化は知覚され、それから徐々に greenish-gray へと進行する。これに対して、WO₃ 膜の着色過程は white からまず greenish-blue へと進行するが低純度領域のためこの変化は知覚されず、ほぼ white のまま blue へと進行する。

今後の課題としては、V₂O₅ 膜 ECD の化学的安定性およびその基礎となる等価回路の確立、さらにメモリー性の評価が主として挙げられる。

なお、本研究は文部省科学研究費補助金、一般研究 C (課題番号: 63550043) のもとで実施したものである。

文 献

- 1) 山田祥二: "エレクトロクロミック現象とその応用", 光学, **17** (1988) 152.
- 2) 永井順一: "調光窓", 光学 **17** (1988) 164.
- 3) 佐藤 進, 清野洋介: "WO₃-MoO₃-V₂O₅ 系蒸着薄膜におけるエレクトロクロミズム", 電子通信学会誌, **J65-C**, (1982) 629.
- 4) 小林敏志, 阪本弘和, 金子双男, 齊藤 昇: "V₂O₅ 真空蒸着膜のエレクトロクロミック特性", 電子通信学会誌, **J67-C** (1984) 397.
- 5) Y. Fujita, K. Miyazaki and C. Tatsuyama: "On the electrochromism of evaporated V₂O₅ films," Jpn. J. Appl. Phys., **24** (1985) 1082.
- 6) T. Furuta, T. Shimomura, H. Mada and S. Kobayashi: "Colorimetric measurements of the WO₃ electrochromic display," Jpn. J. Appl. Phys., **20** (1981) L 768.
- 7) T. Shimomura, T. Furuta and T. Maki: "Colorimetric evaluation of an ECD for the reflection- and transmission-types," Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987) L299.
- 8) 下村輝夫, 白土竜一, 古田 卓: "電解液形エレクトロクロミック表示デバイスの等価回路の検討", 電気学会論文誌, **108-C** (1988) 485.
- 9) 日本色彩学会編: 色彩科学ハンドブック (東京大学出版会, 東京, 1981) 4章, 8章.