

全固体薄膜型エレクトロクロミックガラス

(株)ニコン開発本部研究所 丹羽 達雄

All-Solid-State Thin Film Electrochromic Glass

Tatsuo Niwa

Research Laboratory, Nikon Corporation

1. はじめに

エレクトロクロミズムとは電圧あるいは電流を印加したときに可逆的な電気化学反応によって光学的吸収が起きる現象として広く定義されている。

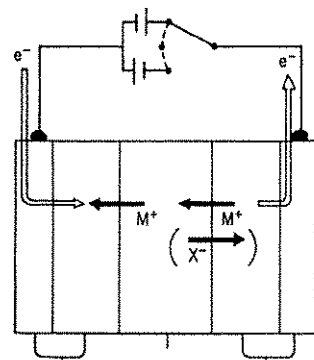
この現象を利用したエレクトロクロミック素子(ECD)は応用面から光量制御用と表示用に分類できる。光量制御用としてのEC調光ガラスは建築用、車両用の窓材や調光レンズとして様々な応用が期待されている。材料面からは有機型、無機型、構成面からは液体型、ゲル型、固体型のECD素子が報告されている。ここでは全固体薄膜型ECDを中心に我々が開発を行っているECD調光レンズ及びECD防眩ミラーについて主に述べ、比較のために調光用ガラスとしては先行している液体型ECガラスにも触れる。

2. ECDの構造と原理

エレクトロクロミズムの定義は広いが実用の可能性のあるのは電気化学的な酸化還元反応を利用したタイプに限られている。Fig.1に示すように代表的なECDはEC電極、電解質、対向電極の3つの部分から構成されている。EC電極は電子の移動を助けるために透明電極基板上にEC材料を積層し形成することが多い。還元反応により着色するEC材料を用いた素子を例にとると、外部電圧を印加するとEC電極に外部電源より電子が、電

解質から着色イオン M^+ が注入され着色する。この時対向電極ではEC電極と逆の反応が生じる。対向電極は電源に電子を引き抜かれ、電解質へ M^+ を放出するかあるいは陰イオン X^- を取り入れる。電解質はこれらのイオンを運ぶ働きをする。電圧の印加をやめ外部回路をオープンにするとECDは消色状態へ戻ろうとするが電解質は電子を通さないため素子は起電力を残したまま着色状態を保持する。これがメモリー性である。逆電圧を印加すると着色時と逆の反応が生じ消色する。

具体的に全固体型ECDを例にとりて説明する¹⁾。透明電極膜付基板上に酸化タングステン膜、酸化タンタル膜、水酸化イリジウム膜、透明電極



EC electrode Electrolyte Counter electrode

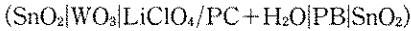
Fig. 1 Coloration mechanism of ECD.

4. ECDの応用

ECDの用途として実用が近い調光ガラス、調光めがねと既に商品になっている防眩ミラーへの応用例を示す。

4.1 調光ガラス

調光ガラスは窓材としては視覚的な快適さ、赤外線等の熱線からの遮蔽、そして省エネルギーの目的で使用される。サンプルが供給されている素子は液体型であり、固体型はまだ無い。液体型素子の構造はFig.2(b)で、構成は



である¹³⁾。WO₃は透明電極SnO₂上に蒸着法で形成、プルシアンブルー(PB)はSnO₂上に電解析出で作製しスペーサを介して電解液を挟み込んでいる。WO₃膜が環元発色して青色に成ると同時にプルシアンブルーも酸化発色して着色を呈するため着色効率も高く、消色状態では透明である。

長時間の使用による両EC電極の電荷のバランスを保つために、酸化反応量の大きいポリトリフェニルアミンとカーボンからできている第3の電極を補助電極として用いている。その特性をTable 1に示す。約10⁵回の繰り返し寿命が確認されているが、自動車用部品として用いるには耐熱性、耐光性の向上が必要とされている。現在45mm×450mmのサンプル出荷も始まっている。大型ガラスの場合、電極の抵抗による電圧低下のため素子の着色時間が長くなることも課題の一つで

ある¹⁴⁾。高分子電解質を使ったタイプの報告もある¹⁵⁾。

省エネルギー用途の窓材として、反射増加薄膜をコートしたガラスが現在使用されている。しかし冷房のエネルギーを小さくはするが、照明のエネルギーを大きくするため省エネルギーの利点は小さい。機能性ガラスとして開発中のフォトクロミックガラス、サーモクロミックガラスはどちらか一方のエネルギーだけを小さくする。液晶は偏光板を使用したタイプは透過率が低く、散乱を利用したタイプは視覚を遮蔽するがエネルギー的には通常の窓ガラスと大差が無いため、省エネルギーの効果は低い。ECD調光ガラスは冷房と照明の両者のエネルギーを低くできるため最も窓材として優れている。

4.2 調光めがね

エレクトロクロミックレンズの構造をFig.3に示す¹⁶⁾¹⁷⁾。(a)は正面図、(b)は断面図である。EC素子の部分はこのガラス基板上に形成され、ITO透明電極膜(下部電極)、酸化イリジウム膜(IrO_x)、酸化タンタル膜(Ta₂O₅)、酸化タングステン膜(WO₃)、ITO透明電極膜(上部電極)の5層膜からなり、それぞれ200nm、400nm、700nm、500nm、200nmの膜厚である。真空薄膜プロセスで形成するため基板は曲面でもよい。

ガラス基板の端面は断面がFig.3に示すように上に尖った形(これを薬研と呼ぶ)をしており、

Table 1 Characteristics of ECD.

	EC window	EC lens	EC mirror
Device	Liquid	Solid	Solid
Transmittance (Reflectance)	70~10%	80~10%	(70~10%)
Response time color	25 sec (1V)	10 sec (1.55 V)	10 sec (1.35 V)
bleach	15 sec (-0.5 V)	3 sec (-1.55 V)	3 sec (-1.35 V)
Substrate	21 x 30 cm ² (flat)	7 cmφ (curved)	12 x 16 cm ² (flat or curved)
Heat resistance	65°C	80°C	90°C
C/B repeat count	>10 ⁵	>10 ⁶	>10 ⁶

フレームの溝にはめ込んで固定しやすくなっている。

この薬研部に金属膜をメッキする。この金属膜はAg膜 Au膜の積層膜からなり、Fig.3(a)に示すように、上部電極側と下部電極側に分離されている。EC膜を保護し、耐久性を持たせるために接着樹脂と厚さ1mmのガラスレンズで封止し、レンズは完成する。封止レンズに度を付ければ度付きECレンズになる。ECレンズに着色電圧1.55Vを加えると、5秒後に20%となる。ここで電圧の印加をやめ回路をオープンにすると、メモリー性により20%の透過率が維持される。オープンに

せずに続けて印加すると10秒後に10%となる。この後逆電圧-1.55Vを印加すれば、3秒後に消色状態となる。

Fig.4にECレンズの紫外から近赤外までの透過率を示す。酸化タングステンと酸化イリジウムに比べて、着色効率が大きいのでECレンズの色は青色となる。消色透過率のカーブで波打っているのは薄膜の干渉の効果である。

ECレンズの仕様をTable1に示す。現在調光レンズとしてフォトクロミックレンズ、液晶レンズが商品となっている。応答速度は液晶レンズが⁽²⁷⁾速く、フォトクロミックレンズが最も遅い。

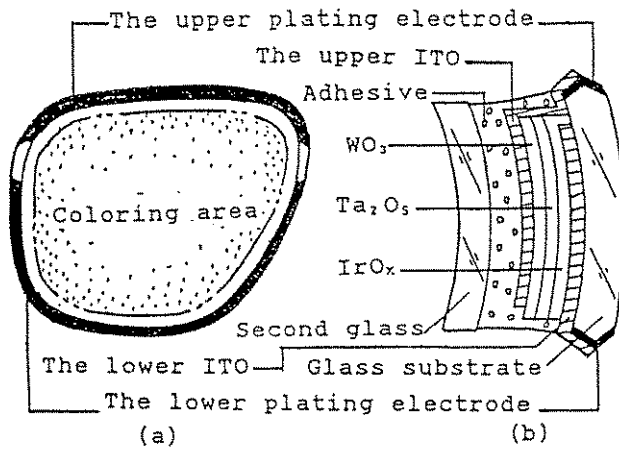


Fig. 3 Structure of the EC lens.

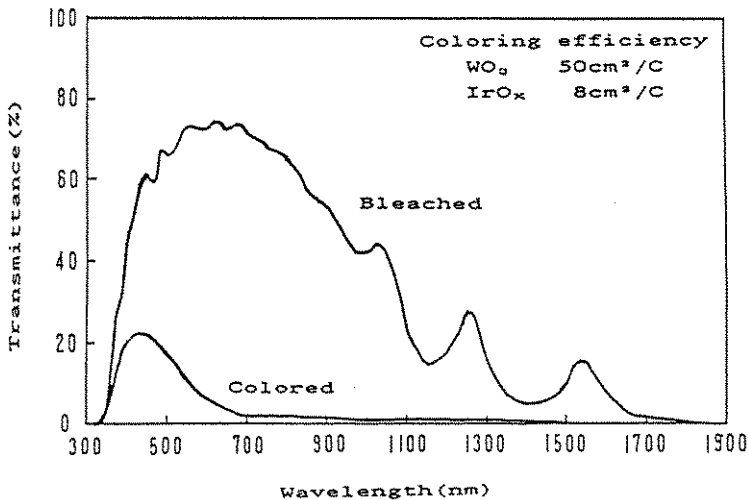


Fig. 4 Spectral transmittance of the EC lens.

フォトリソミックレンズも改良が進み着色速度は10秒程度のレンズは発売されているが、消色速度は遅いままである。液晶の透過率が低いのはツイスト・ネマティック型液晶で、偏向フィルムを使用しているためである。

これらの性能の比較からECレンズは有力な次世代レンズであると考えられる。

	PCレンズ	液晶レンズ	ECレンズ
応答時間	数分	数+m秒	数秒
透過率	90~10%	28~6%	70~10%
電源	不用	6V 交流	1.5V 直流
角度依存性	なし	有り	なし
球面基板	容易	難	容易
度付き	容易	難	容易
制御性	不可	可能	可能
タイプ	固体	液体	固体

4.3 防眩ミラー

EC防眩ミラーの構造は前節の調光メガネと基本的には同じである¹⁷⁾¹⁸⁾。EC素子の部分は、ドアミラーであれば球面のガラス基板上に、室内ミラーであれば平面基板上に形成され、素子構造でECレンズと異なるのは上部電極がITO膜ではなく、100nmのAl膜である点である。

Al膜は耐食性が弱く、液体型ECDでは、電極膜として使うことが出来ず、電極と反射膜を別に設ける必要がある。Al膜はITO透明電極に比べて抵抗も1桁低いため、着色消色応答速度も液体

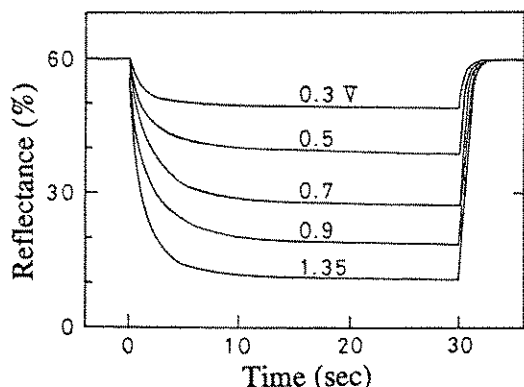


Fig. 5 Response characteristics of EC mirror.

型と比べて速くなる。

ECミラーの着色消色応答特性をFig.5に示す。縦軸は入射角20度での視感反射率である。着色電圧1.35Vを加えると、反射率は数秒後にほぼ一定となり、10秒以上加えても余り変化しない。加える電圧を変えれば到達する反射率も変えることができる。

電圧で制御が難しく電荷量で制御するECDの場合はECD内に貯っている電荷量をメモリーしていなければならず、駆動回路は複雑になる。このECミラーの場合、電圧を制御さえすれば望みの反射率に設定することが出来るため、簡単な駆動回路ですむ。

防眩ミラーとしては、反射率可変幅が大きく、任意の反射率が得られる素子が望まれ、ECミラーは現在では最も防眩ミラーとして適した素子であると考えられている。以下にプリズムミラー、液晶ミラー、ECミラーの比較を示す。

	プリズムミラー	液晶ミラー	ECミラー
応答時間	数百m秒	数+m秒	数秒
反射率	90~4%	40~10%	70~10%
中間反射率	不可	難	容易
球面基板	難	難	容易
素子タイプ	固体	液体	固体
駆動法	—	交流	直流
耐紫外線	良	不良	良

5. さいごに

全固体薄膜型ECDは液体型の素子に比べて信頼性(特に耐紫外線)、曲率基板上に作製できる点で優れている。今後の開発課題として多色化、大面積化、高速応答化、高信頼性化が必要とされている。多色化のためには新しいEC材料の開発が必要となる。調光ガラスや調光眼鏡ではブラウン系やグレー系の色が好れており、酸化ニッケル¹⁹⁾等の遷移化合物が研究されている。大面積化や高速応答化のためには着色効率の高いEC材料の開発、伝導度の高い電解質層の開発、低抵抗透明電極の開発が必要と考えられる。

参考文献

全体の解説 “エレクトロクロミックディスプレイ” 馬場宣良他著, 産業図書

- 1) 高橋陽介, 光学, **11**, 366 (1982). 高橋陽介他, 工業材料, **31**, 10, 51 (1983).
- 2) 近藤敏雄他, テレビジョン学会技術報告, **3**, 24, 7 (1979).
- 3) 桑田廣也, テレビジョン学会技術報告, **3**, 24, 13 (1979).
- 4) T. Miyoshi et al., SID Symp., **11**, 126 (1980).
- 5) H. Take et al., Proc. Display, 380 (1983)
- 6) H. Akahoshi et al., J. Phys. Chem., **85**, 818 (1981).
- 7) W. C. Dautremount-Smith, Display, **3**, 3 (1982).
- 8) W. C. Dautremount-Smith, Display, **4**, 67 (1982).
- 9) I. Shimizu et al., J. Appl. Phys., **50**, 4027 (1979).
- 10) K. Itaya et al., J. Appl. Phys., **53**, 504 (1982).
- 11) I. F. Chang et al., IEEE Trans Electron Dev. **ED-22**, 749 (1975).
- 12) N. Yoshiyuki et al., J. Electrochem Soc., **139**, 2284 (1980).
- 13) 河合幹夫他, 第5回エレクトロクロミー研究会資料, **1** (1986).
- 14) 水橋衛他, 第4回エレクトロクロミー研究会資料, **1** (1986).
- 15) 多田宏明, 第7回エレクトロクロミー研究会資料, **2** (1988).
- 16) M. Mizuno et al., Proc. Japan Display '89 Kyoto 110 (1989).

- 17) 丹羽達雄, 電子通信学会会誌, EID 88-49, 7 (1989).
- 18) T. Niwa et al., Proc. Japan Display '86 Tokyo 372 (1986).
- 19) S. I. Cordoba-Torresi et al., J. Electrochem. Soc., **138**, 1554 (1991).

【筆者紹介】



丹羽 達雄 (にわ たつお)

1974年 大阪大学基礎工学部物性物理工学科卒業

1976年 同大学院修士課程修了
1976年 (株)ニコン入社, 研究所に配属, 現在に至る.

【連絡先】

〒140 東京都品川区西大井1-6-3
(株)ニコン 大井製作所開発本部研究所
TEL 03-3773-1111

Abstract

Coloration mechanism and structure of light modulating electrochromic device (ECD) was explained. We applied all-solid-state ECD in non-glare automobile mirror and light modulating eyeglasses. The ECD is prepared by using a vacuum deposition process and structured in five thin film deposited on the glass substrate; (glass/ITO/IrOx/Ta₂O₅/WO₃/Al or ITO). IrOx and WO₃ are EC layers and Ta₂O₅ is a solid electrolyte layer. The total thickness of the layers is approximately 2 μm. Reflectance range of ECD mirror is 70%~10% and transmittance range of ECD lens is 80%~10%. The coloration (bleaching) time of these ECD is 10 sec (3 sec).