

行政院原子能委員會  
委託研究計畫研究報告

電致變色元件與薄膜電晶體元件之製程整合特性研究

**Investigation on the Process Integration of Electrochromic Devices  
and Thin Film Transistors**

計畫編號：1032001INER012

受委託機關(構)：國立中山大學

計畫主持人：張鼎張 教授

聯絡電話：07-5252000#3708

E-mail address：tcchang3708@gmail.com

核研所聯絡人員：王敏全 博士

報告日期：民國 103 年 12 月 4 日

## 目 錄

目 錄.....	II
中文摘要.....	1
英文摘要.....	2
壹、計畫緣起與目的.....	3
貳、研究方法與過程.....	4
一、元件結構及光電特性量測研究：.....	4
二、環境溫度對光電特性劣化研究：.....	4
參、主要發現與結論.....	6
一、電致變色元件之光電基本特性.....	6
二、溫變下元件特性變化（電壓驅動）.....	11
三、溫變下元件特性變化（電流驅動）.....	20
肆、參考文獻.....	28

## 中文摘要

電致變色技術可大幅減少能源的消耗以及對於電力的需求，為迫切所需的技術。但欲商業化使用電致變色技術，則會面臨到電致變色元件之可靠度問題，若在長時間操作於日照環境之下會因日照高溫使元件特性產生變化。此外，元件亦可搭配薄膜電晶體作為靜態顯示應用，因此使用小電流驅動該元件為另一個研究重點。本計畫將著重於電致變色元件在不同環境溫度下的可靠度分析，並分別使用電壓驅動以及電流驅動兩種供電方式。利用光電分析方式研究電致變色元件之變色特性，輔助設計出性能更佳、操作特性更穩定之元件。此外，將元件處於不同環境和電應力操作之下，分析元件的特性劣化情形，來釐清電致變色元件之劣化原因，了解相關物理機制，以回饋到製程步驟最佳化，最後達到高可靠度的電致變色元件之結果。

**關鍵詞：**電致變色元件、節能元件、靜態顯示

## **Abstract**

The electrochromic devices can substantially decrease power consumption and energy need, and therefore, people have an urgent need of the key technology of electrochromic devices. For the purpose of mass production of electrochromic devices, the reliabilities of electrochromic devices and thin film transistors are critical. The characteristic of devices changes after long-time operation, and the mura phenomenon may arise. In addition, the electrochromic displays are transparent and under static. When the devices are operated under off-state condition and are exposed to illumination, the metal-oxide thin film transistors have the issues of negative bias illumination instability. The characteristic and reliability of electrochromic devices and thin film transistors will be discussed in this project. We can utilize various measurement methods to analyze the electrochromic property, such as pulsed-IV method and multi-frequency C-V method...etc. Finally, we realize devices with better characteristics and more stable property. Furthermore, the devices are tested via operating under different atmospheres electric stresses to investigate the reliability issue of electrochromic devices in practical displays. Due to the degradation result of the devices analyzed by I-V and C-V measurements, we will further verify the degradation mechanisms. From the physical mechanisms, the fabrication process can be optimized to obtain high reliability of electrochromic devices and thin film transistors.

**Keywords : Electrochromic Devices 、 Energy Saving 、 Static Display**

## 壹、計畫緣起與目的

在節能減碳的趨勢下，電致變色(Electrochromic)為一著重的發展目標。電致變色元件因具有低驅動電壓、高反射率、高對比等優點，是為眾多電子紙顯示模式的最佳方法之一。元件可有多種應用方式，作為智慧型節能窗戶使用，可藉由改變外加電位可逆地調控穿透率來控制室內光線，以調整室內溫度量，進而減少空調使用量來達到節約能源之效果。此外，電致變色元件亦可作為顯示應用。傳統電致變色顯示使用被動式陣列，易面臨到電解質擴散以及畫素間電極之電壓彼此影響等” Cross-talk” 問題，而利用主動式陣列則藉由個別畫素彼此受到絕緣層隔離，可避免擴散問題。然而電致變色元件作為透明顯示使用，同時作為操控使用之薄膜電晶體也必為可透光之元件，為了實現智慧節能窗戶商業化的目標，無論電致變色元件與薄膜電晶體之整合特性或是可靠度都是缺一不可的考量。為了達到商業化之目的，電致變色元件可重複使用的次數為人們所關注的重點之一，但電致變色顯示器之使用必長期處於照光且關閉的狀態下，而此元件劣化之情形卻鮮為被探討，

以核研所開發之互補式電致變色元件，發展電致變色應用。結合國內具有完善量測設備的中山大學張鼎張實驗室，深入研究電致變色元件與薄膜電晶體元件之製程整合。

## 貳、研究方法與過程

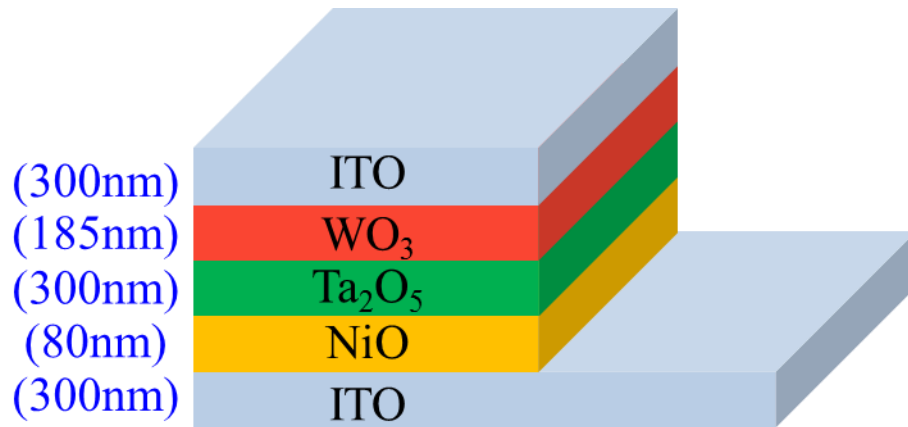
本計劃將分成多部分進行研究，並且比較不同環境溫度下對元件性能的影響變化，並釐清相關機制以回饋設計方向。

### 一、元件結構及光電特性量測研究：

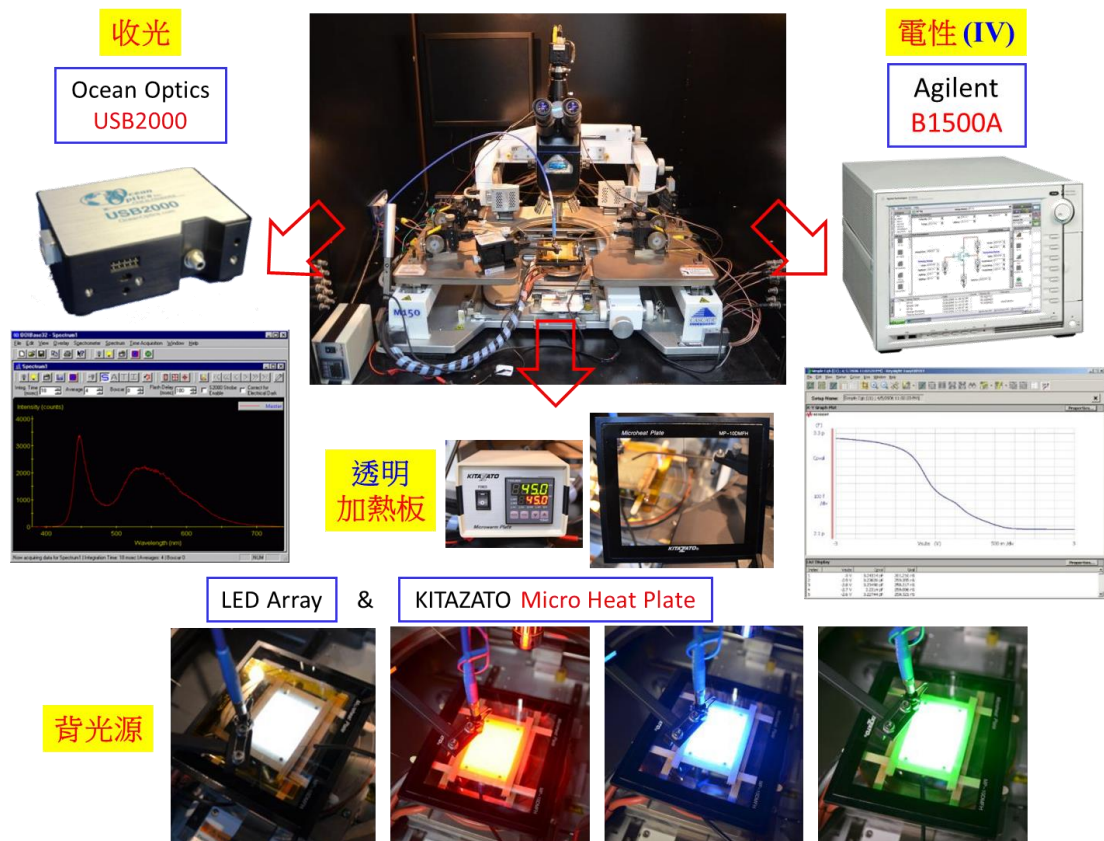
由核能所合作開發之電致變色元件，其元件結構示意如圖一，下電極為厚度 300nm 的銦錫氧化物薄膜(ITO)，依序堆疊 80 nm 厚的輔助變色及離子儲存層的氧化鎳薄膜(NiO)，厚度 300 nm 的氧化鉭薄膜( $Ta_2O_5$ )作為電解層，以及厚度 185 nm 的變色層之氧化鎢薄膜( $WO_3$ )。所使用的光電量測平台的架設如圖二所示，在元件下方放置 LED 光源，於量測點上方架設收光用的光纖。並遮蔽元件其餘部分以避免干擾。元件之操作方式為下電極接地，上電極為偏壓輸入，並使用定電壓取樣以及定電流取樣等方式同時對操作時間、電流以及光強度三者進行量測。元件在室溫(25°C)下進行光電特性量測，觀測其在不同操作電壓、操作電流以及變色時間下，元件穿透度、吸收度之變化。

### 二、環境溫度對光電特性劣化研究：

以透明加熱版對元件加熱，以模擬不同環境之情境。分別為一般室溫下之 25°C，大樓水泥外牆之 45°C，以及鐵皮屋頂之 60°C 環境。觀測環境溫度對元件之特性影響及劣化。



圖一、元件結構示意圖



圖二、光電量測平台

## 參、主要發現與結論

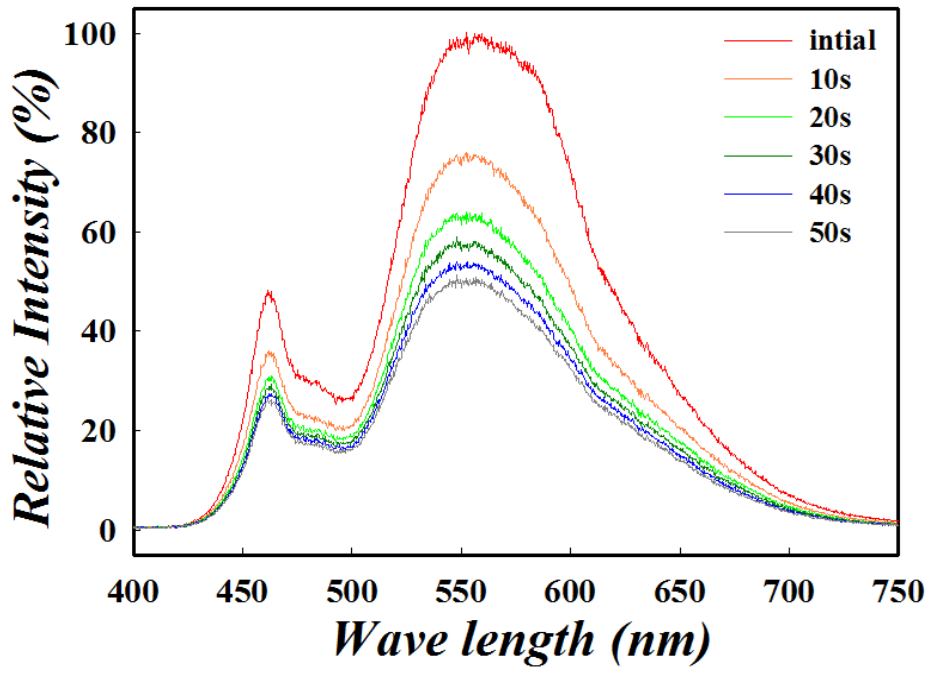
### 一、電致變色元件之光電基本特性

與核能所合作開發之電致變色元件，首先以定電壓方式操作。在上色過程中，該元件在相同電壓下，其透光強度會隨著操作時間的增加，而緩慢降低，如圖三所示。以白光 LED 作為背光源，光強度的變化量並不因光波波長的而有明顯改變，即此元件對各種波長的光皆有相近的阻擋能力。將實驗結果轉換為穿透度的話，更能明顯看出該項結果，如圖四所示。

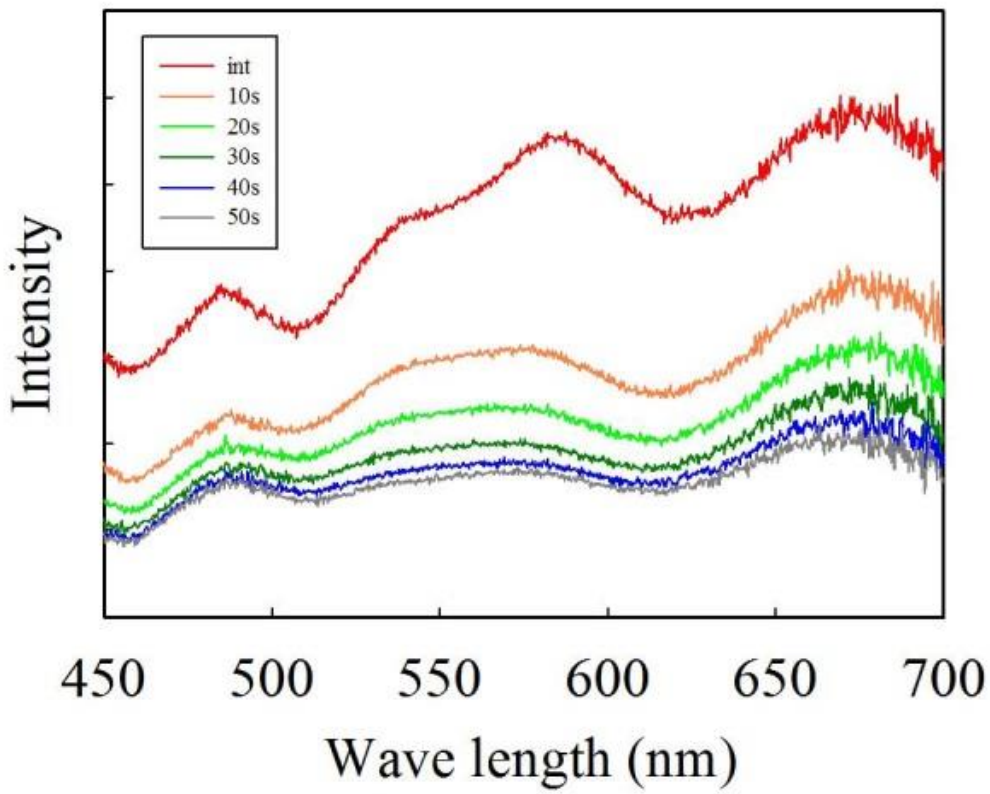
為了更準確觀察電致變色元件遮光能力與波長的關係，更改背光源為三原色的 LED 燈(425nm、525nm、635nm)，進行重複實驗。實驗結果顯示，隨著操作時間增加，穿透度仍有持續變化，如圖五所示。而元件對長波長之波段之吸收度有稍微較佳。操作時間時約 300 秒後，會發現元件上色的程度有趨近一個飽和之現象。推測此現象是由於外加電壓能量不足以使離子越過化學勢能解離，而造成一個變色的極限。接著為了使各電壓皆能接近最終變色極限，選用操作時間 50 秒時，操作電壓與遮光程度的關係作圖分析，如圖六所示。從圖中可發現各色光在穿透程度上還是有些微的差異，相同電壓及時間下，紅光的穿透程度較差，而藍光穿透程度稍微高一些，若將各色光分別取趨勢線可以發現相同時間下，遮光程度與操作電壓會呈現一個線性的關係。



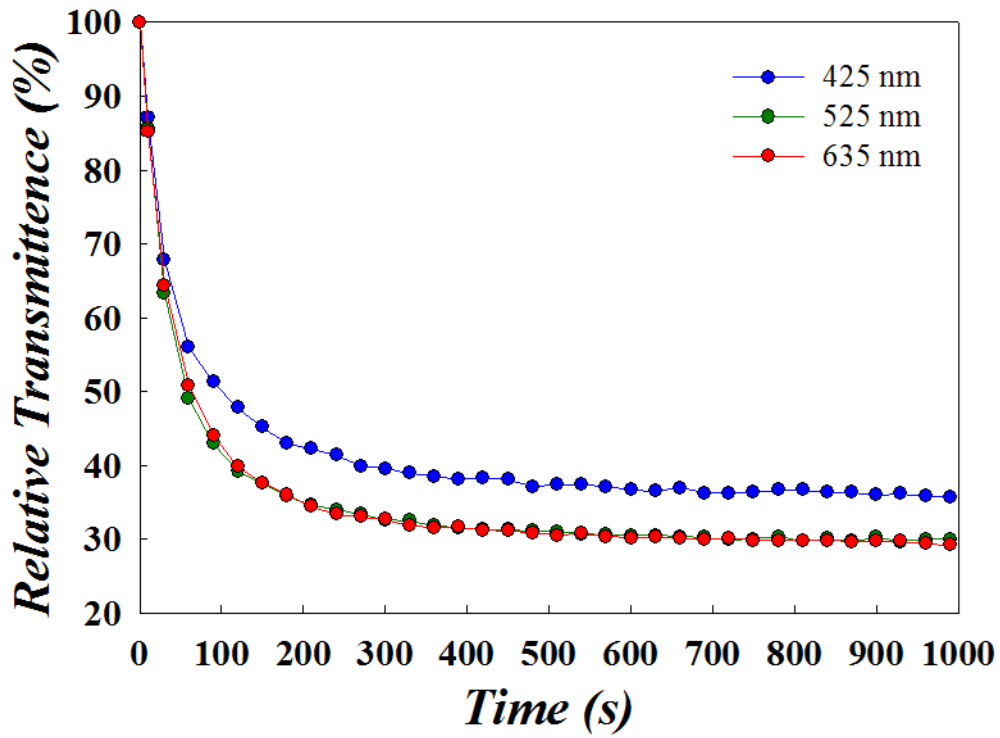
在定電壓量測過程中，電流與時間的關係如圖七，元件在大電壓操作的過程中隨著時間增加，電流的變化是先急遽下降再緩慢上升，而小電壓下則不明顯，推測這個結果與元件本身的離子擴散有關，大電壓下參與反應的離子較多，因此再擴散情況才會比較明顯。此外，以正負 5V 之大電壓固定 50 秒操作，來測試元件可操作性，如圖八所示。經過近百次的上色、褪色操作後，元件之穿透度逐漸下降而使變化程度下降，推測為離子擴散損失以致穿透度無法回復。



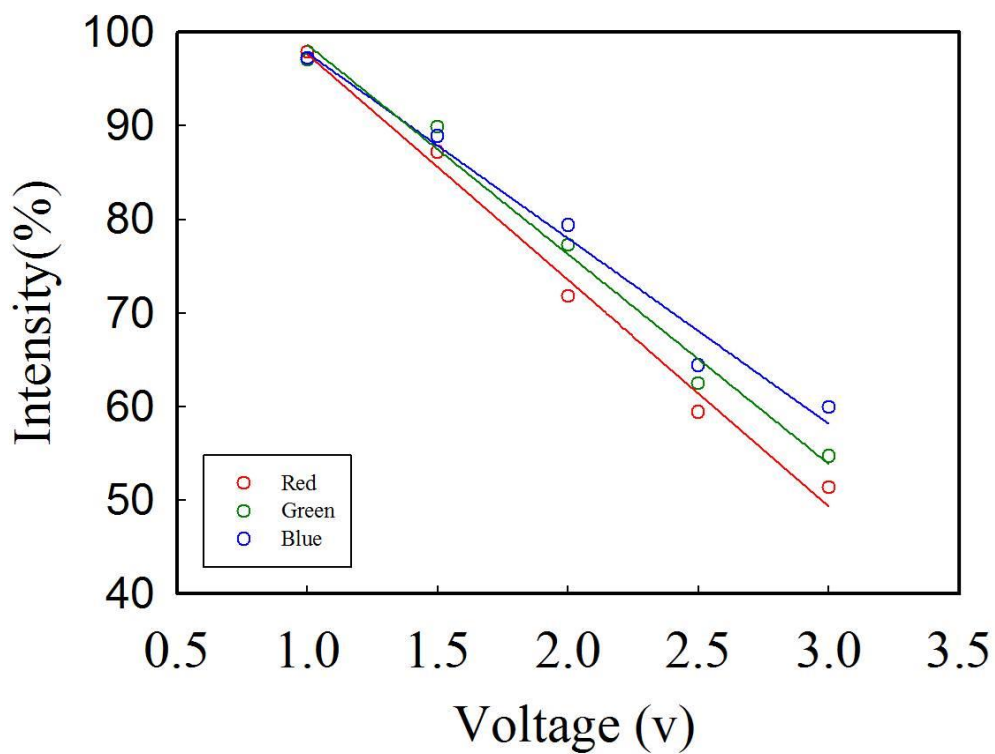
圖三、波長對光強度關係圖



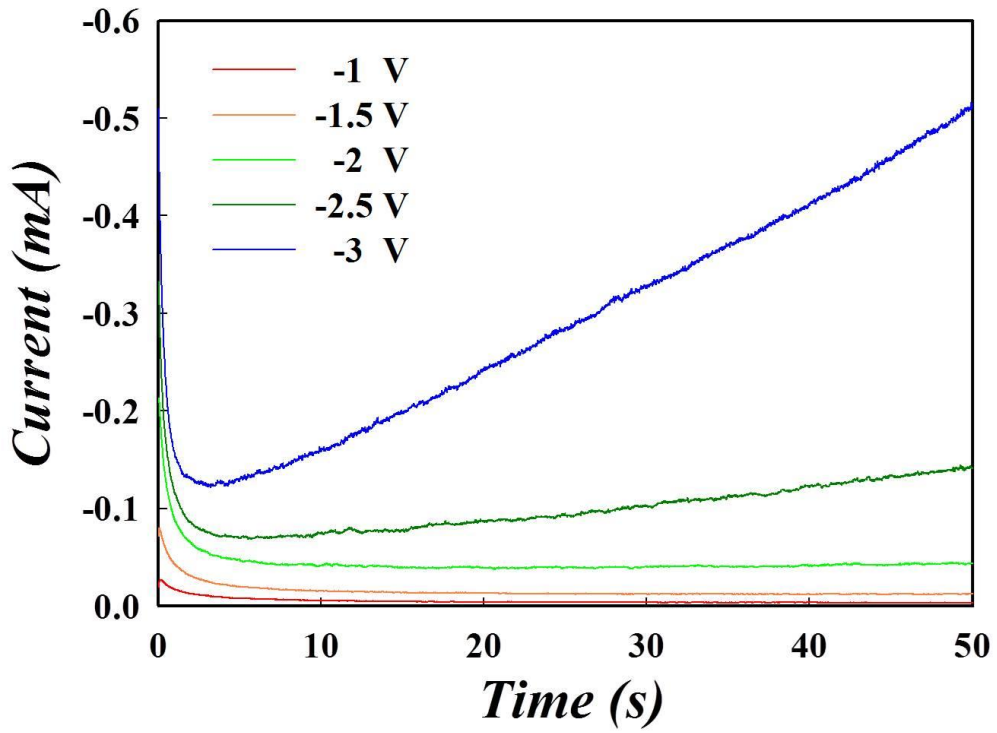
圖四、波長對穿透度關係圖



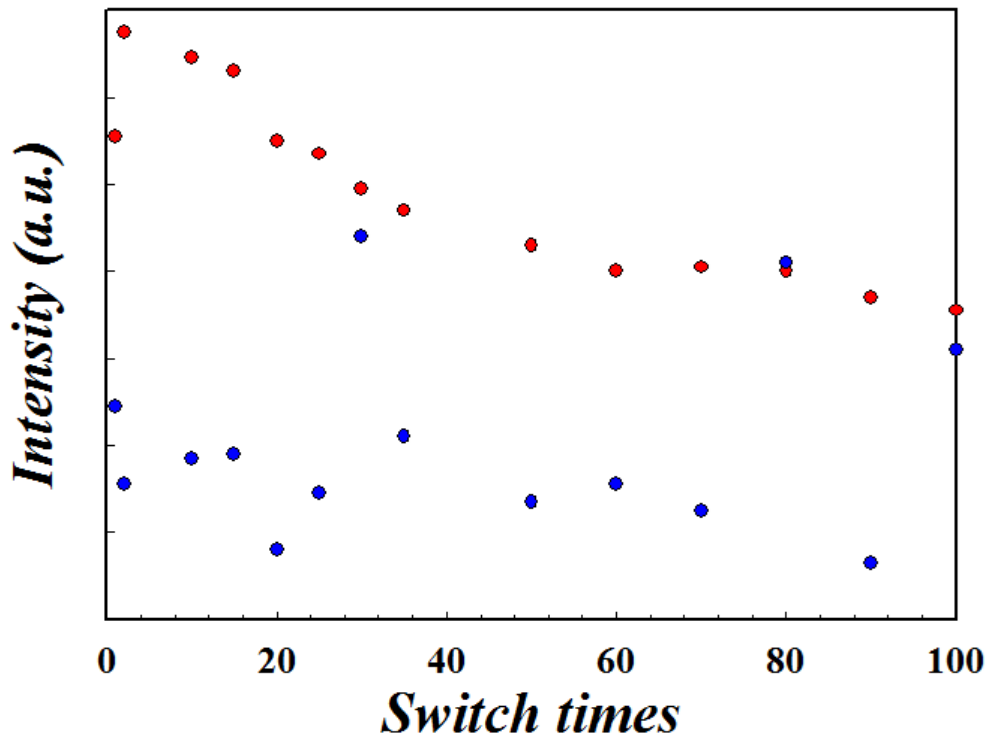
圖五、穿透度對操作時間關係圖



圖六、定電壓操作 50 秒後光強度對操作電壓關係圖



圖七、大電壓操作下元件電流值有先降後升的趨勢，小電壓下則不明顯



圖八、光強度對操作次數關係圖

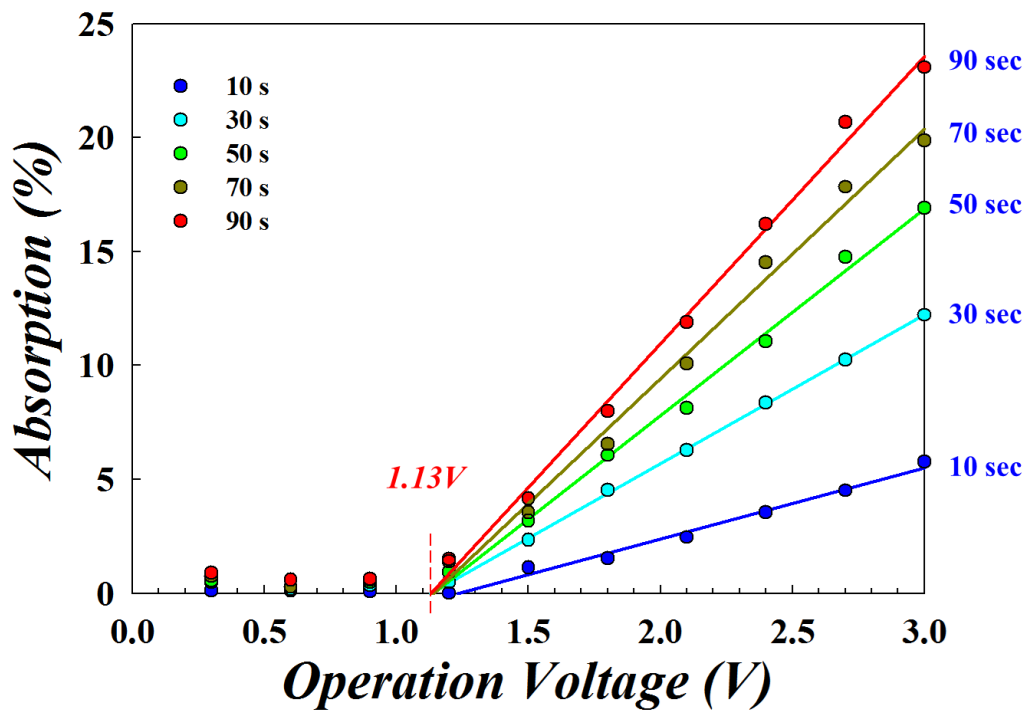
## 二、溫變下元件特性變化 (電壓驅動)

首先在常溫下對電致變色元件進行定電壓方式的操作，從實驗結果可以發現隨著操作電壓的上升，元件對光的吸收度會漸漸增加，然而在電壓與吸收度的圖中發現該元件的操作有個最小臨界電壓的情況，如圖九所示，如果操作電壓小於最小臨界電壓，將無法對元件進行操作。接著將橫軸改為操作時間，做操作時間與吸收度的關係圖，如圖十，藉此可以發現在相同操作電壓下，隨著操作時間的增加，吸收度也會增加。由於該實驗有三個參數，因此為了更方便觀察可以做三軸立體圖，如圖十一，其中藍色為吸收率較小的部分，從俯視圖來看可以更容易觀察到最小臨界電壓造成無法操作的部分，如圖十二，在電壓大於最小臨界電壓之前，元件的吸收度並不會產生變化。

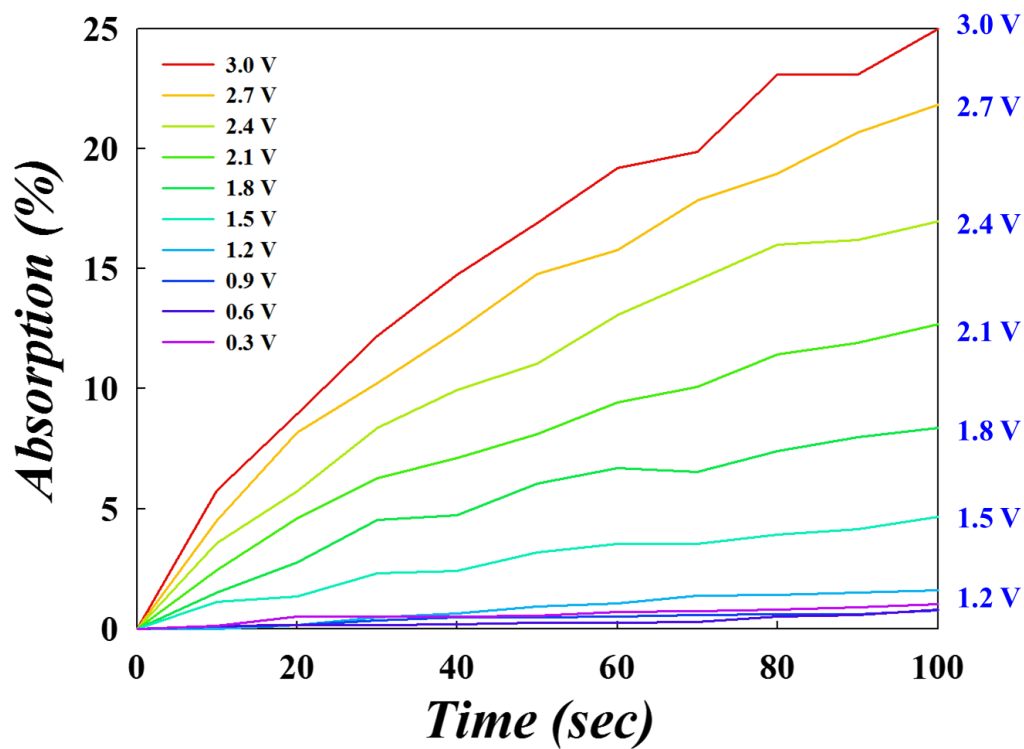
為了模擬大樓外水泥地在日照下的溫度以及鐵皮屋頂在日照下的溫度，本計畫利用 Micro Heat Plate 溫控系統(如圖十三)將操作溫度升至 45°C 進行操作，從吸收度對操作電壓的關係圖(圖十四)以及吸收度對操作時間的關係圖(圖十五)中可以觀察到該元件的吸收度會隨著操作時間增長或是操作電壓增大而增加，接著在三軸立體圖(圖十六)中可以發現在升溫過後元件的最大吸收度也有增加的趨勢，從俯視圖(圖十七)也可以發現最小臨界電壓有下降的趨勢。

最後將溫度升至 60°C 同樣對其進行定電壓的操作，從吸收度對操

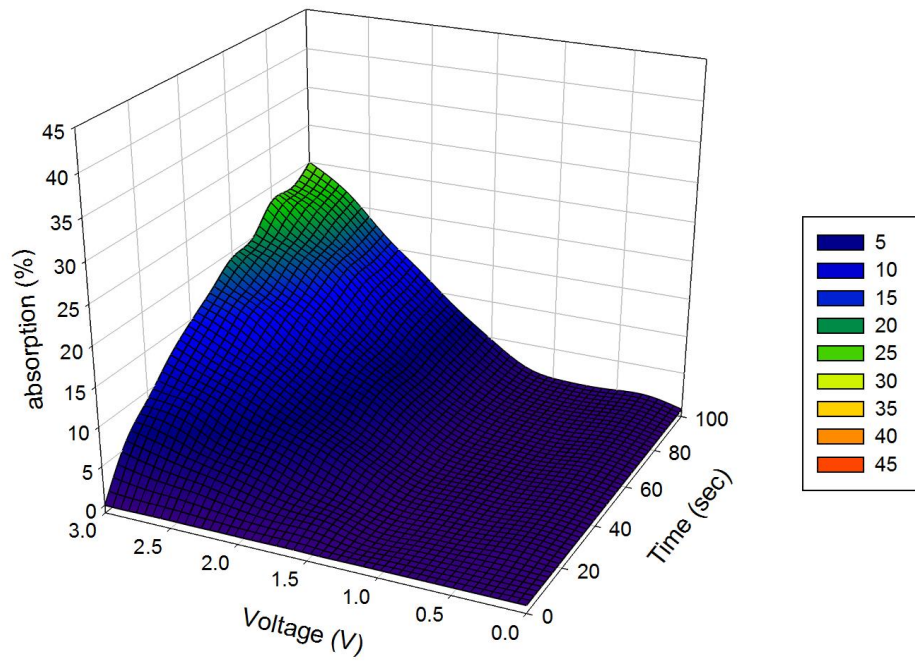
作電壓的關係圖(圖十八)以及吸收度對操作時間的關係圖(圖十九)中可以得到與常溫以及 45°C 時一樣的趨勢，而三軸立體圖(圖二十)以及俯視圖(圖二十一)中更可以明顯發現吸收度最大值的增加以及最小臨界電壓變小的現象。



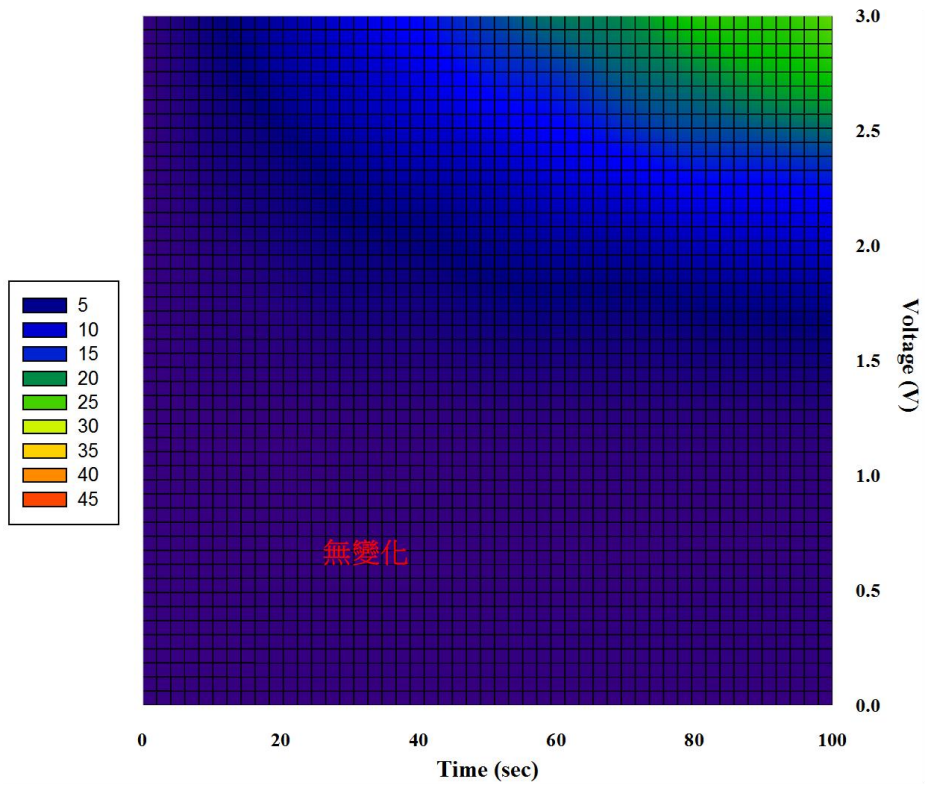
圖九、常溫下吸收度-電壓關係圖



圖十、常溫下吸收度-時間關係圖

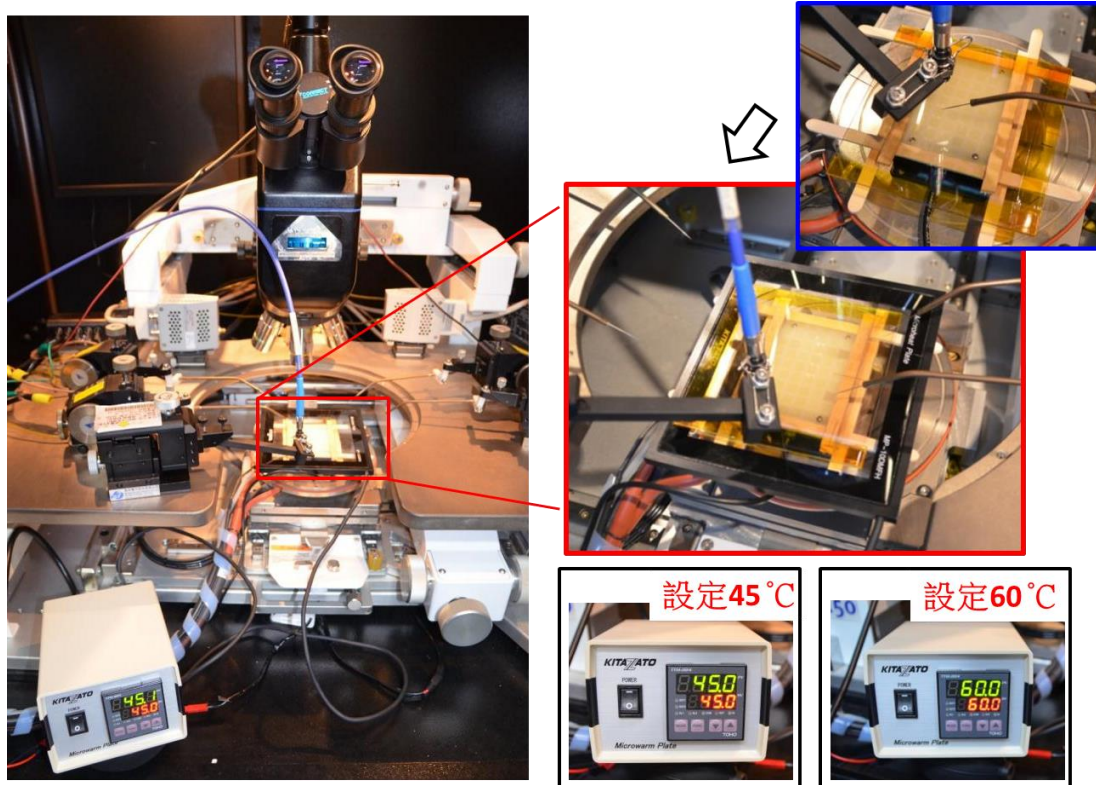


圖十一、常溫下電壓-時間-吸收度三軸立體圖

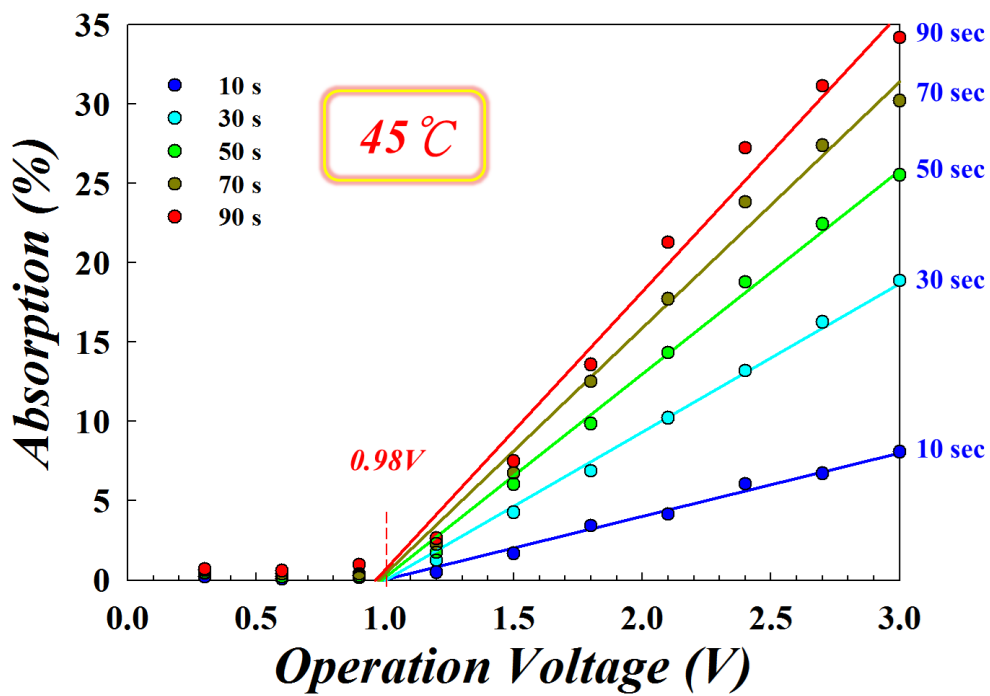


圖十二、常溫下電壓-時間-吸收度三軸立體俯視圖

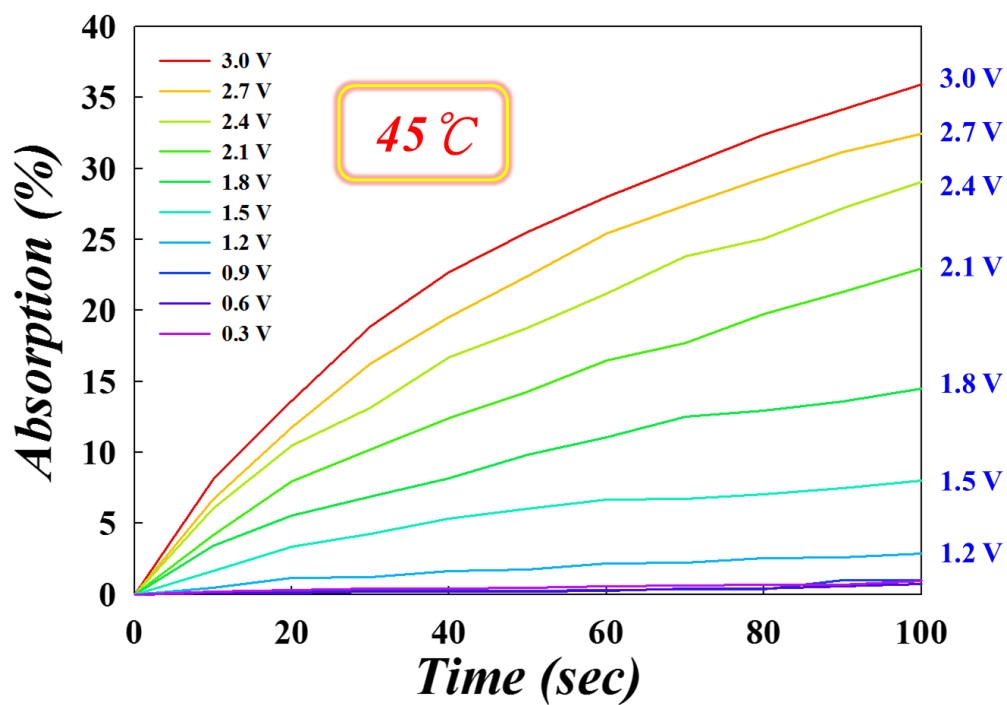




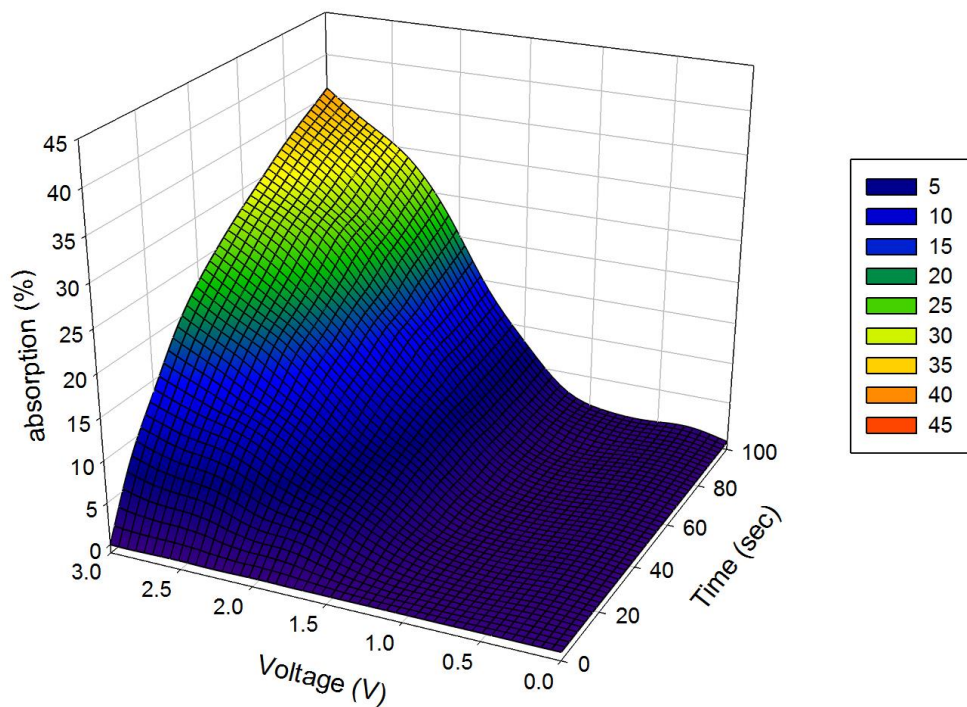
圖十三、Micro Heat Plate 溫控系統



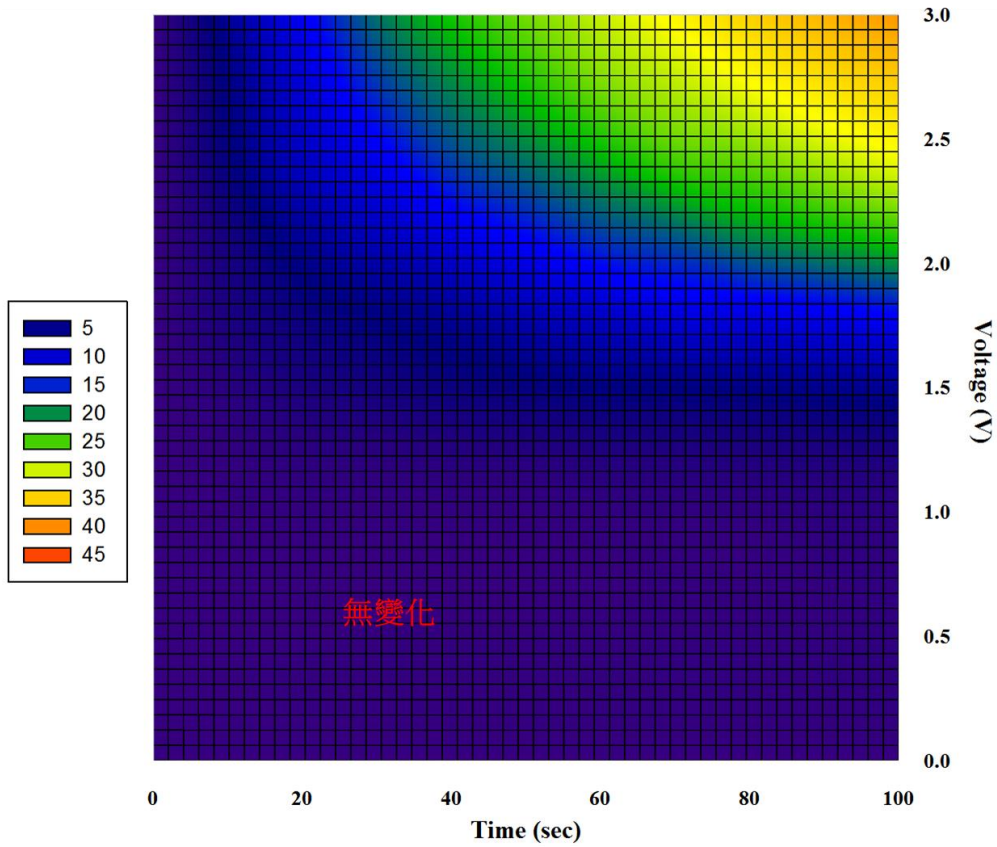
圖十四、45°C下吸收度-電壓關係圖



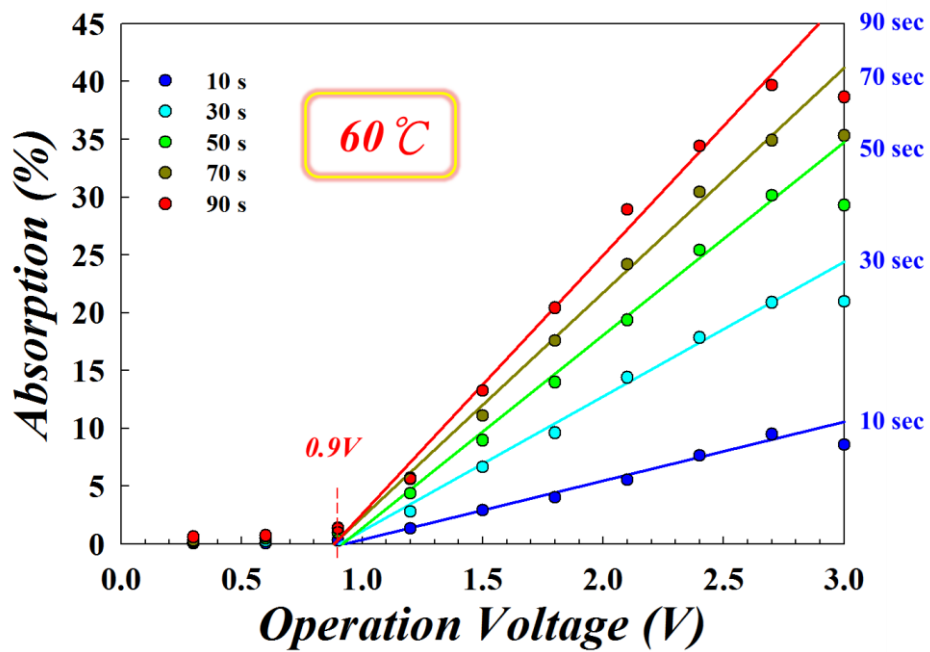
圖十五、45°C下吸收度-時間關係圖



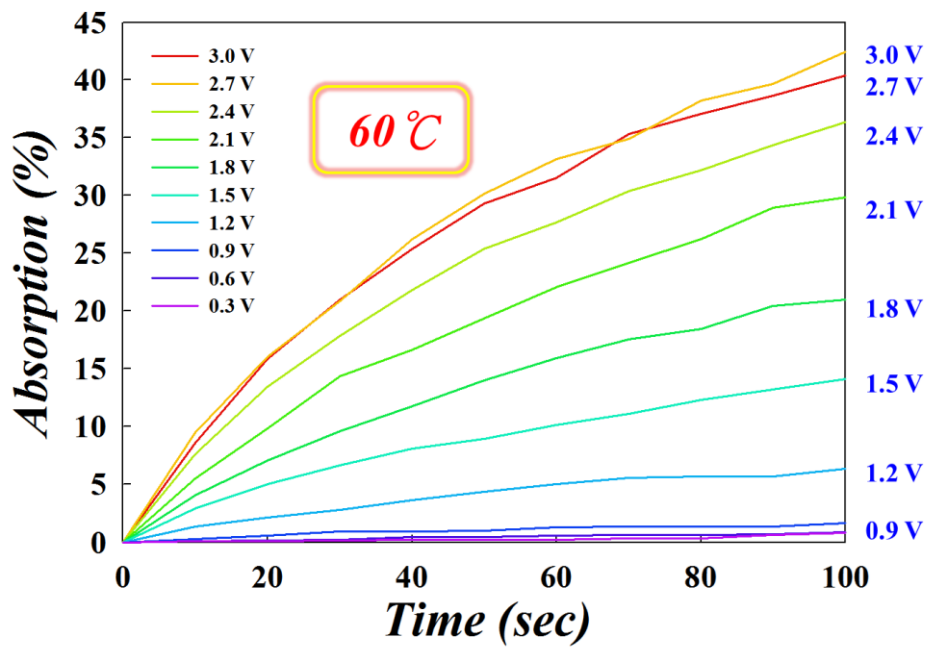
圖十六、45°C下電壓-時間-吸收度三軸立體圖



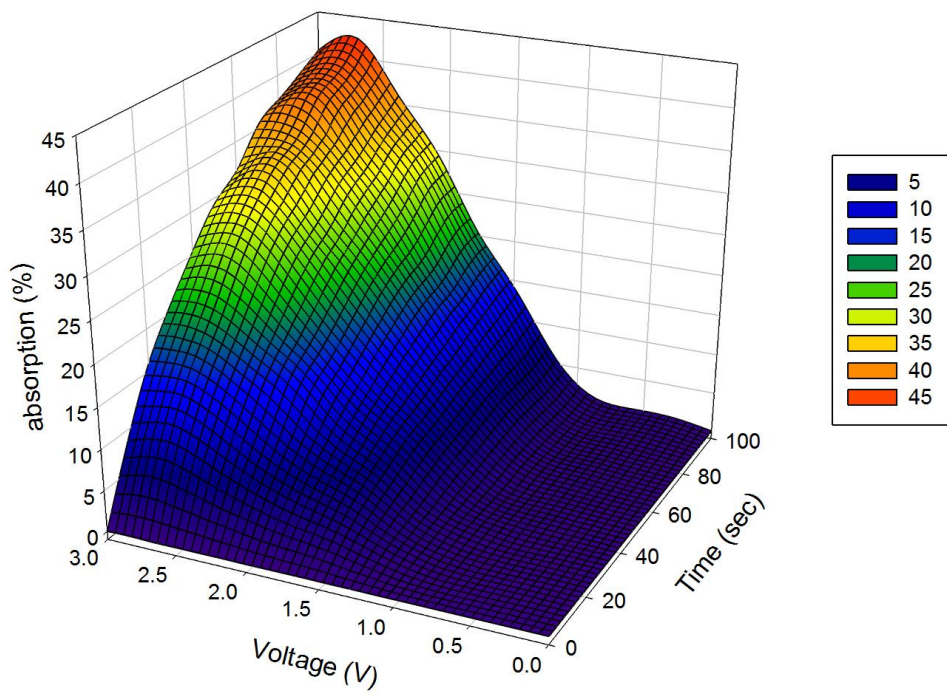
圖十七、45°C下電壓-時間-吸收度三軸立體俯視圖



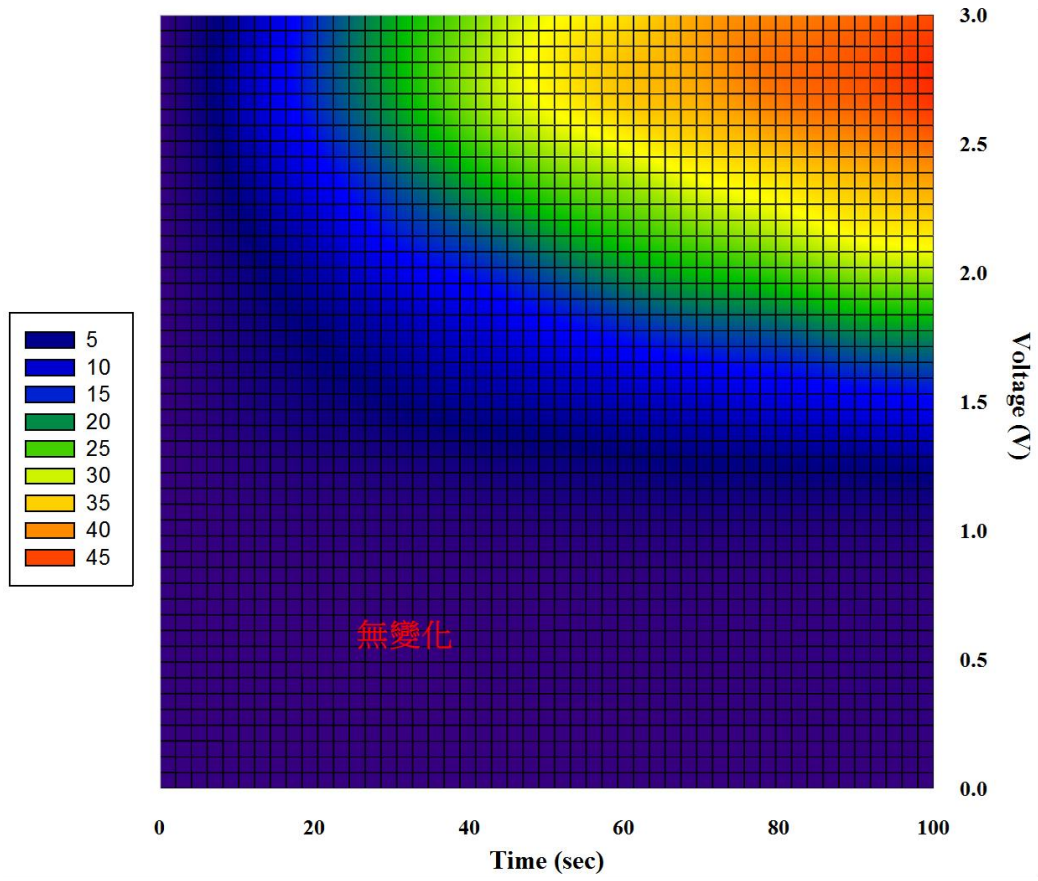
圖十八、60°C下吸收度-電壓關係圖



圖十九、60°C下電壓-時間-吸收度三軸立體俯視圖



圖二十、60°C下電壓-時間-吸收度三軸立體圖



圖二十一、60°C下電壓-時間-吸收度三軸立體俯視圖

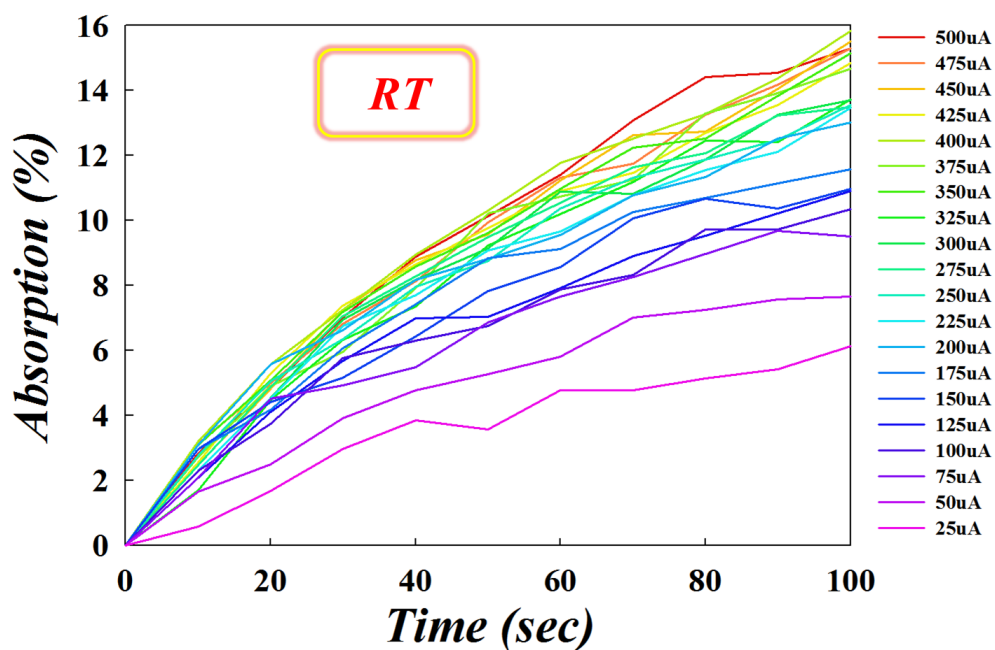
### 三、溫變下元件特性變化 (電流驅動)

本部分首先在常溫下對電致變色元件進行定電流方式的操作，從實驗結果可以發現隨著操作電流的上升，元件對光的吸收度會漸漸增加，如圖二十二，然而在較大操作電流的情況下，電流大小對吸收度的影響會越來越不明顯，若將橫軸改為電流可以發現，吸收度對電流大小有個飽和電流情況的發生，如圖二十三所示，這顯示出當元件操作電流大於一定值後，操作電流的大小並不會加快元件的反應速度。接著將時間、電流以及吸收度三者關係做三軸立體圖(圖二十四)可以發現隨著操作時間增加，吸收度也會產生變化，但同樣操作時間下操作電流大小對吸收度的影響並不明顯。從俯視圖可以看到吸收度對電流值的響應有著飽和電流的存在(圖二十五)。

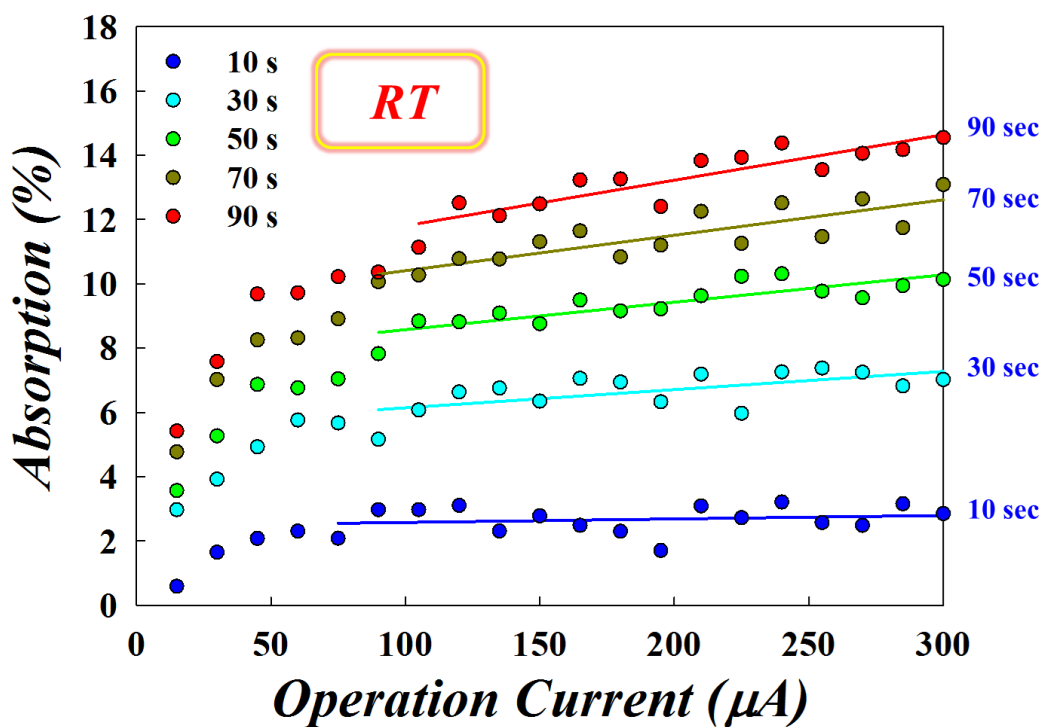
接著利用 Micro Heat Plate 溫控系統(如圖十三)將操作溫度升至 45°C 進行操作，從吸收度對時間的關係圖(圖二十六)以及吸收度對操作電流的關係圖(圖二十七)中可以觀察到該元件的吸收度會隨著操作時間增長而增加，但操作電流大小對元件吸收度的影響越來越小，幾乎呈現飽和的趨勢，接著在三軸立體圖(圖二十八)中可以發現在升溫過後元件的最大吸收度也有增加的趨勢，從俯視圖(圖二十九)也可以發現飽和電流有下降的趨勢。

最後將溫度升至 60°C 同樣對其進行定電流的操作，從吸收度對操

作時間的關係圖(圖三十)以及吸收度對操作電流的關係圖(圖三十一)中可以得到與常溫以及 45°C 時一樣的趨勢，而三軸立體圖(圖三十二)以及俯視圖(圖三十三)中則可以發現吸收度最大值的增加以及飽和電流變小的現象。

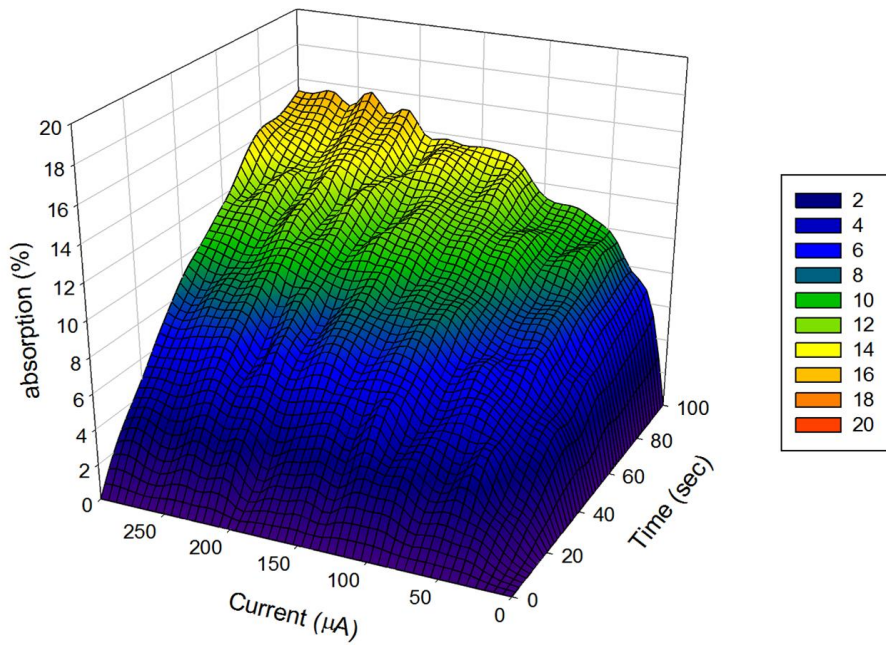


圖二十二、常溫下吸收度-時間關係圖

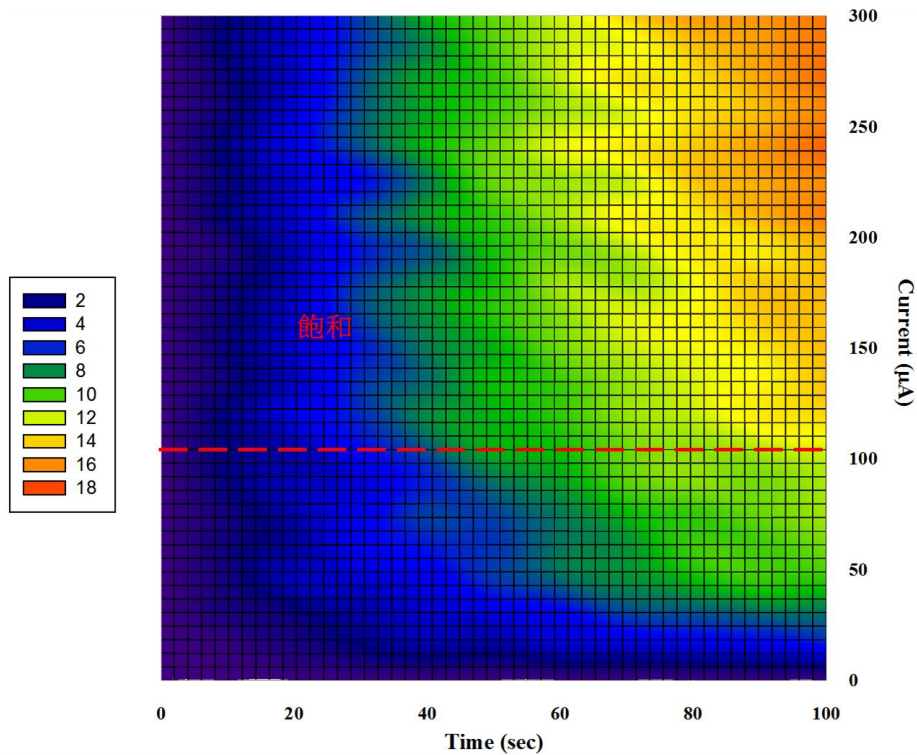


圖二十三、常溫下吸收度-操作電流關係圖

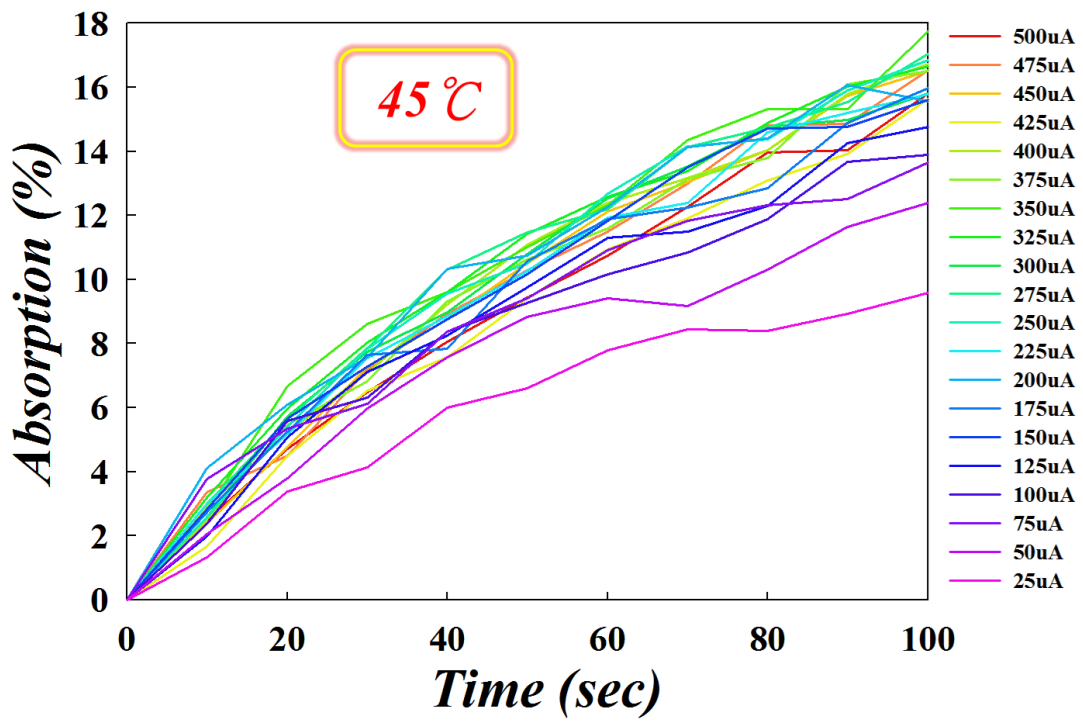




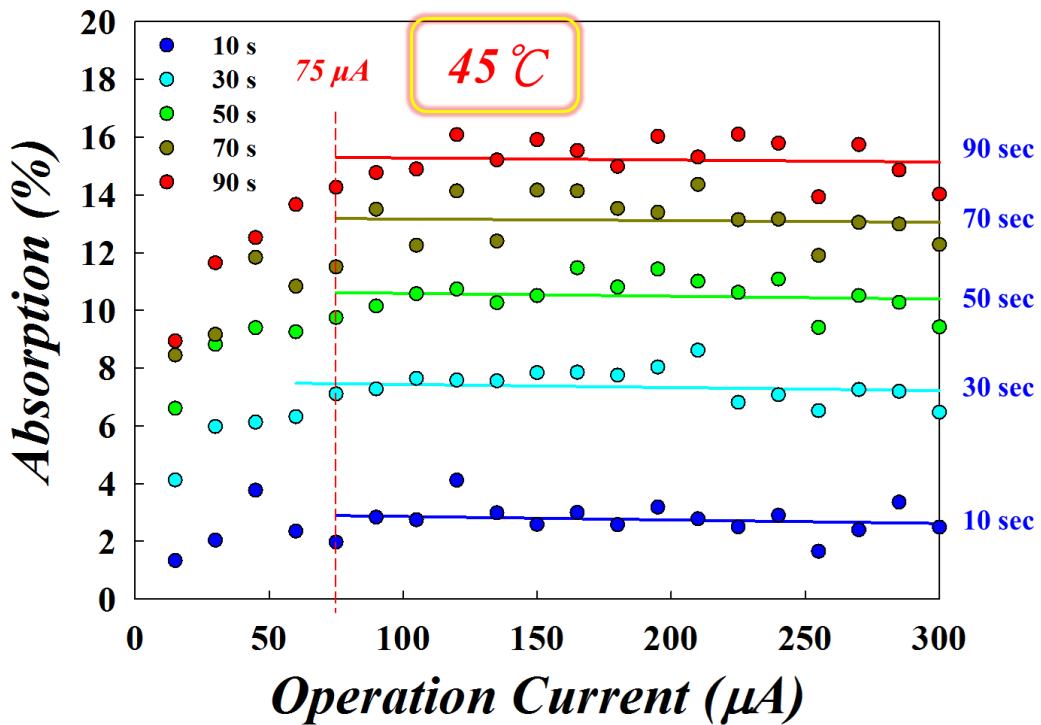
圖二十四、常溫下電流-時間-吸收度三軸立體圖



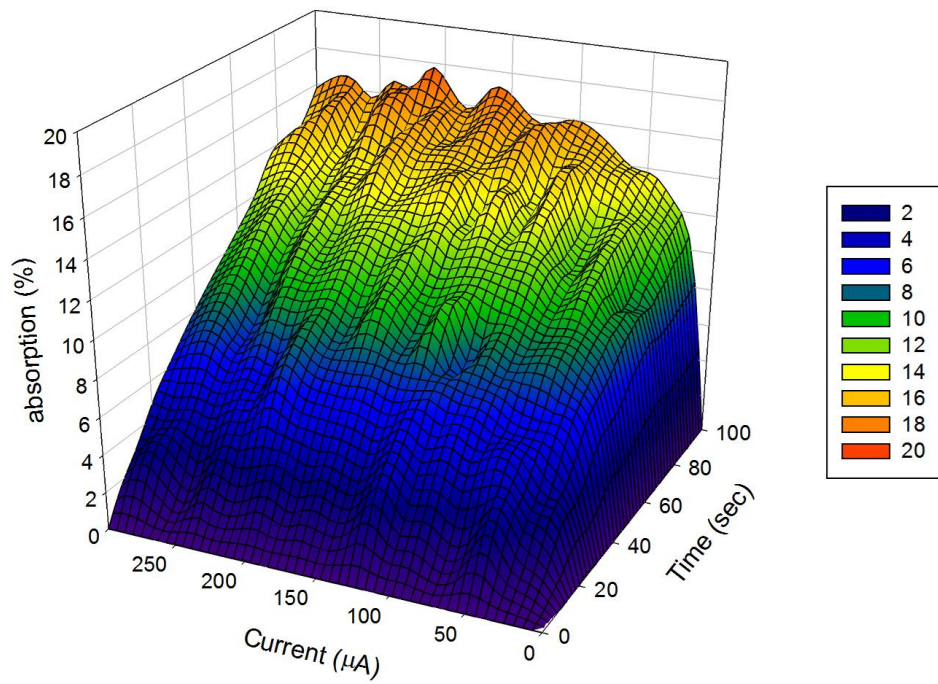
圖二十五、常溫下電流-時間-吸收度三軸立體俯視圖



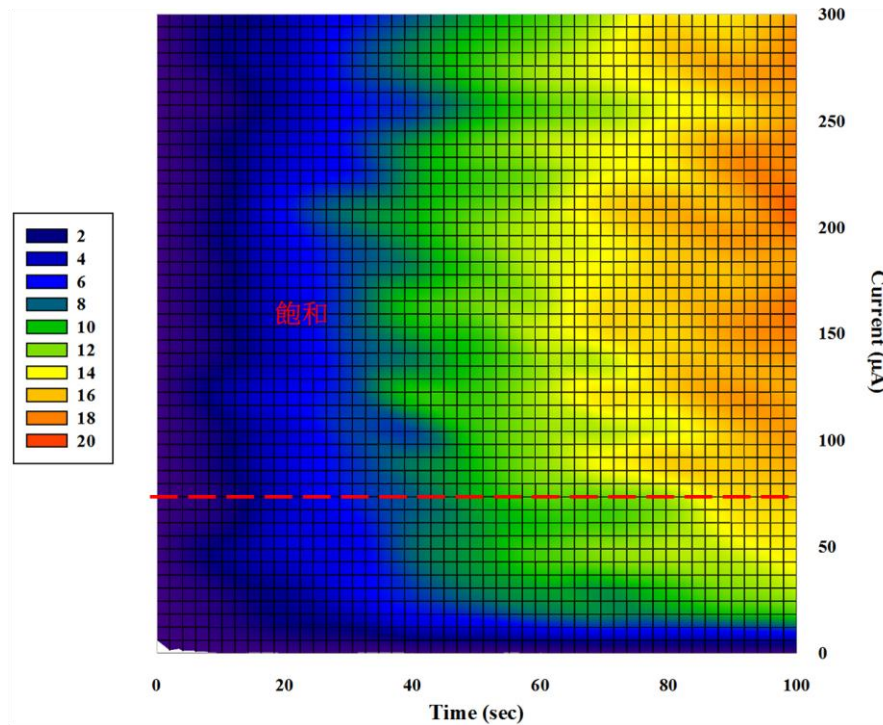
圖二十六、45°C下吸收度-操作時間關係圖



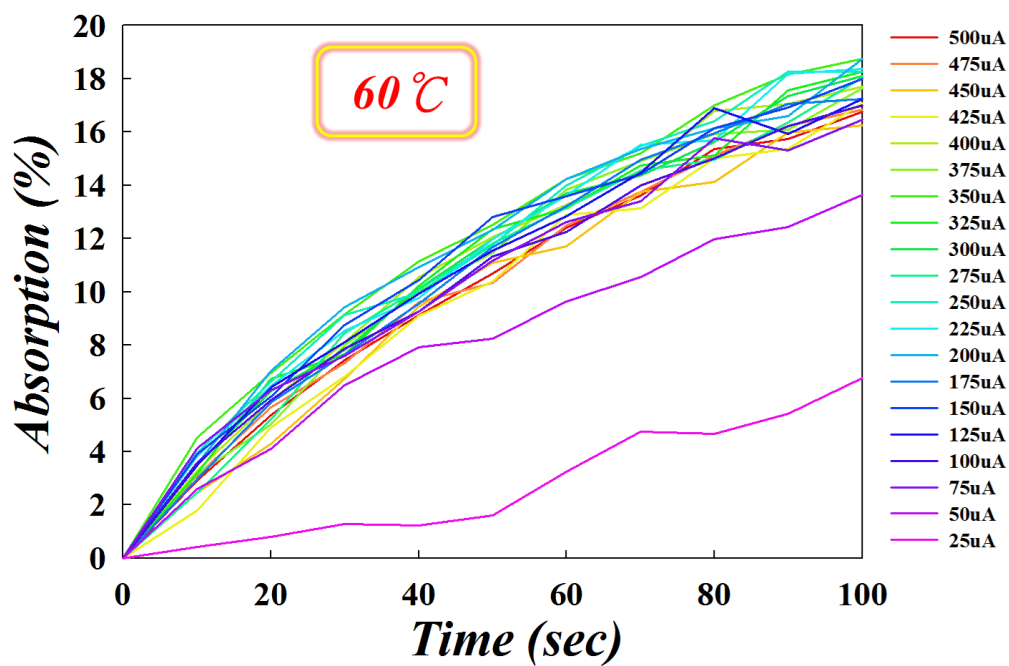
圖二十七、45°C下吸收度-操作電流關係圖



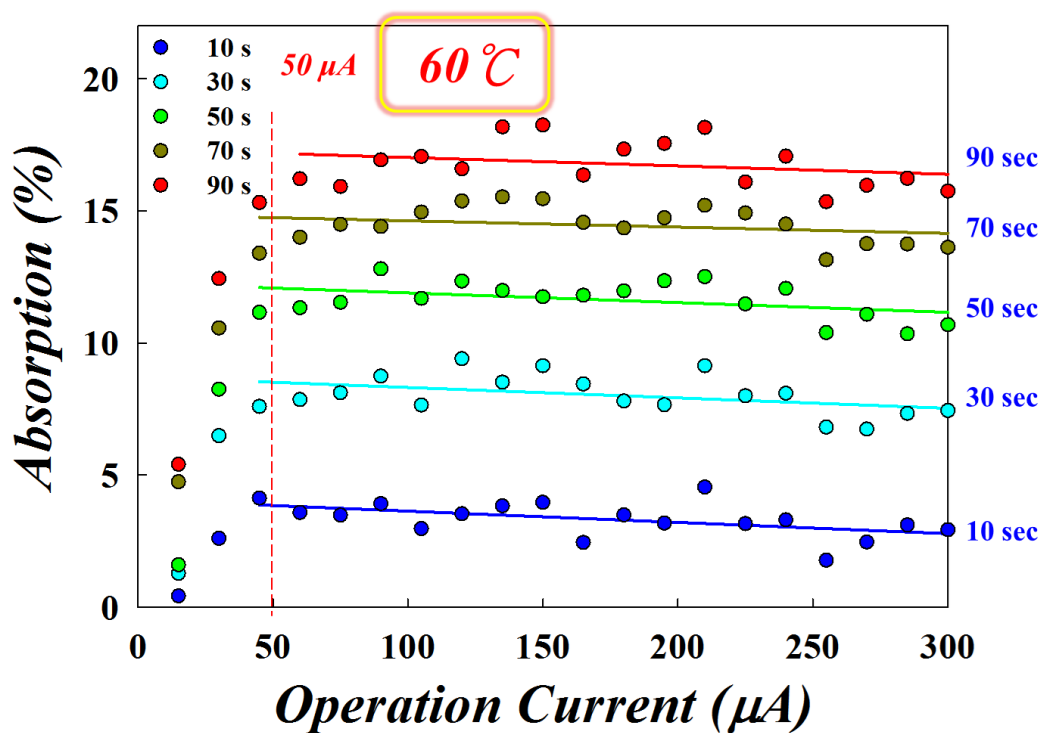
圖二十八、45°C下電流-時間-吸收度三軸立體圖



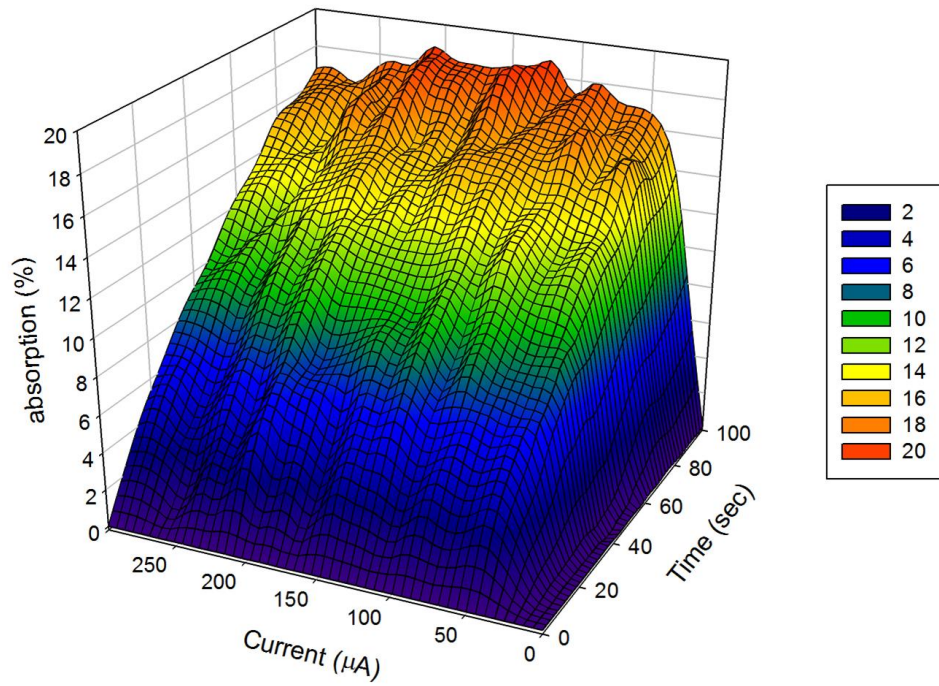
圖二十九、45°C下電流-時間-吸收度三軸立體俯視圖



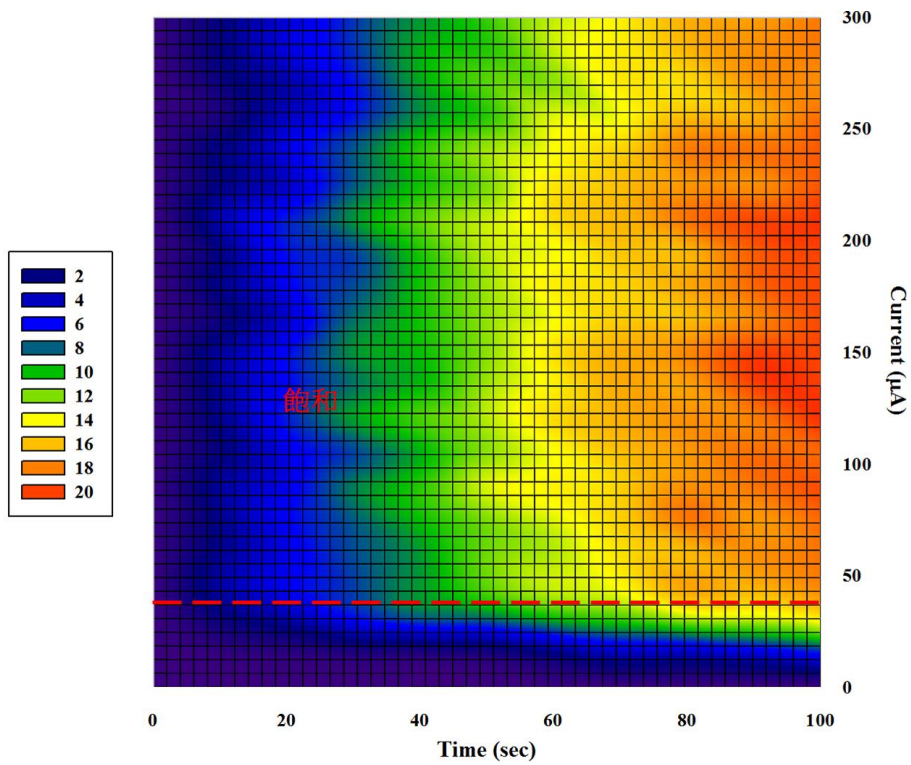
圖三十、60°C下吸收度-操作時間關係圖



圖三十一、60°C下吸收度-操作電流關係圖



圖三十二、60°C下電流-時間-吸收度三軸立體圖



圖三十三、60°C下電流-時間-吸收度三軸立體俯視圖

#### 肆、參考文獻

1. Parsathi Chatterjee, J. Appl. Phys. 76 (2), 15, p1301-1313 (1994)
2. Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 45, No. 4B (2006)
3. C.G. Granqvist, Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1995
4. ITRI, 建築節能材料與節能設計課程, 2010