WO₃ 薄膜を用いたディスプレイデバイス

——その物理化学的研究と応用例——

後 藤 和 弘* 永 田 和 宏**
須 佐 匡 裕*** 張 力 偉****

1. 緒 言

——表示デバイスとはそしてその研究の歴史——

電気的信号を人間の目に見えるような色や形に変える装置の事を表示デバイスと称する。古くからある物は CTR (Cathode Ray Tube, ブラウン管)であり, 近年, LCD (Liquid Cristal Display, 液晶表示)を初めとして, VFD (Vacuum Fluorescent Display, 蛍光表示)や LED (Light Emitting Diode, 発光ダイオード), PDP (Plasma Display Panel, プラズマ表示)などがある。最近では ELD (Electro-Luminescent Display, エレクトロルミネッセンス表示)や ECD (Electro-Chromic Display, エレクトロクロミック表示)などが注目されている。本稿においては金属物理化学の研究をしている研究者に馴染みやすい WO₃ 薄膜を用いたエレクトロクロミック表示デバイスについての簡単な解説をする。この ECD の原理と応用についてはいくつかの総合的な文献⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾があるが, 特に森田の解説⁽¹⁾と松廣と増田⁽²⁾の解説が詳細でかつ大変明快でもある。また, 本会報においては馬場が広汎な表示材料開発の現状を解説している⁽³⁾。

ECD とは一言でいえばある物質に外部より電流を供給すると色の変ることを利用した表示デバイスでそれ自身は発光しない。表 1 は文献⁽¹⁾より借用した表であるが電流を通ずると色の変る材料の一覧表である。いろいろ示されているが一番初めに発見され実用化に最も近いと考えられている物は 1969 年 Deb⁽⁶⁾によって発見され

た WO₃ 薄膜と School ら⁽⁷⁾によって発見された Viologen とその誘導体である。

特に, WO₃ は透明と青色の変化が鮮やかで繰り返し微弱な電流で表示できるので時計の文字盤⁽¹⁾, 数字表示用 ECD パネル⁽⁹⁾, 着色/消色サングラスや自動車の防眩ミラー⁽¹⁰⁾等に用いられ始めている。Viologen 系も有望な材料と考えられているが筆者の専門外の有機材料なので本稿では取り上げない。1969 年の Deb の研究⁽⁶⁾以来, 表示デバイスの開発を目的とした基礎研究や応用研究は数千編以上になると考えられておりその全貌をつかむことは困難である。膨大な研究にもかかわらずあまり広く実用化されていないのは WO₃ 薄膜の劣化が早く進む事にある⁽⁸⁾。

筆者は約 3 年程前から WO₃ 薄膜の作製と ECD に関する研究を始め, あまり研究成果も挙がっていないがいくつかの研究発表⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁷⁾をしてきたので本稿においてはそれらを中心にして WO₃ 薄膜を用いた ECD に関しその紹介を試みる。

2. 発色/消色の原理と WO₃ 薄膜の作り方

図 1 は WO₃ 薄膜を用いたセルの断面図ですべて透明な材料で出来ている。今, 図中の左側の電極に電子を供給すると Li⁺(ClO₄)⁻のプロピレンカーボネート溶液より Li⁺イオンが左側に移動し, WO₃ 膜中に次の反応で入る。

この反応式の意味は W⁵⁺, W⁶⁺ と O²⁻ のある一定比より出来ている WO_{3-δ} に Li⁺ と e を注入して, これらのイオンの比が電気的中性条件を満足するような組成のタングステンブロンズになって青色に着色したと言う事である。図 2 は光吸収(光密度と言う。式(2))と波長の関係を示す図である。一般に WO_{3-δ} の δ は温度と酸素分圧によって決るので δ を変化させると色が変化する。この δ を速やかに変化させるには拡散係数の大きな H⁺ や Li⁺ イオンを出し入れする。WO_{3-δ} 中に Li⁺ イオン

* 東京工業大学教授; 金属工学科

** 東京工業大学助教授; 金属工学科

*** 東京工業大学助手; 金属工学科

**** 東京工業大学大学院生

Electrochromic Display Devices Using Thin Film of WO₃—Its Physicochemical Studies and Applications; Kazuhiro S. Goto, Kazuhiro Nagata, Masahiro Susa, Li Wei Zhang (Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

Keywords: display device, electrochromic cell, diffusion of Li⁺, thin film of WO₃

1989 年 3 月 8 日受理

表1 各種エレクトロクロミック表示デバイス用着色材料 (文献 (1)).

表示物質の状態		イオン供給源の状態	代 表 的 材 料	
消色状態	着色状態		有 機 材 料	無 機 材 料
溶 解	溶 解	液 体	(a) pH 指示薬, キノン系, スチリル系, フルオレン系, ベルダジル, ビオロゲン系 (非水溶媒中)	(b) ポリタングステンイオン (PTA)
溶 解	被 膜	液 体	(c) ビオロゲン誘導体 コバルトピビリジン錯体	(d) AgI, I ₂
固 体	固 体	液 体	(e) 希土類金属ジフタロシアン ポリマー化テトラチアフルバレン (TTF) プルシアンブルー修飾電極	(f) WO ₃ , MoO ₃ , TiO ₂ , V ₂ O ₅ , Rh ₂ O ₃ , NiO, Ir(OH) _n , Zr(WO ₄) ₂ , InN インターカレーション材料 (C ₆ Li)
		固 体		(g) アルカリハライド RbAg ₄ I ₅

図1 WO₃ 薄膜を用いた(青色/消色)エレクトロクロミックセルの断面図。

や H⁺ イオンが入って W⁵⁺ の濃度が大きくなると鮮やかな青色を示す光吸収スペクトルを示す。したがって、Li⁺, H⁺, Na⁺, K⁺ 等のイオンを電気化学的に入れてやると青色になる。もちろん逆方向に電流を流せば透明になる。図2は光の吸収率と光の波長の関係である。WO_{3.00} 膜は透明である。WO_{2.98} の膜は初めから W⁵⁺ を含有しているので弱い青色を呈している。これに Li⁺

図2 WO_{3-δ} 薄膜の光吸収スペクトル (文献(17)).

を電気化学的に入れてやると図2の一番上のカーブの様に鮮やかな青色を呈する。なお、光密度(OD)は次の式によって定義される。

$$OD \equiv \log(I_0/I) \quad (2)$$

ここで I_0 は入射光強度、 I は透過後の光の強度である。図3は WO_{3-δ} 膜に注入した電気量すなわち Li⁺ 量によって光吸収が直線的に増加している様子を示している。

表1の無機材料のEC材料はすべて遷移金属の化合物なので図2に示すような光吸収は電子のエネルギーレベル差によって生ずる。W原子の電子配置は 1s¹ から 5d⁴6s² なので W⁵⁺ や W⁶⁺ の 5d 殻の電子のエネルギーレベルのエネルギーギャップによって青色になると考えられている。すなわち Ligand Absorption Spectra である⁽¹⁹⁾。

WO_{3-δ} 膜に速やかに Li⁺ イオンを出し入れするにはアモルファス状態の薄膜にするのが良いと言われている。しかし、WO_{3-δ} の δ の値は基本的には温度と酸素分圧によって変化するはずである。図4は W-O 系の平衡状態図である。図の上の方から順に WO_{3-δ}, WO_{2.90}, WO_{2.72}, WO₂ および金属状 W の安定領域を示している。表示デバイスに用いられる膜は WO_{3-δ} 相のアモルファ

図3 WO_{3-δ} 薄膜に供給した電気量と光密度の関係 (文献(17)).

図4 WO₂, WO_{2.72}, WO_{2.90}, WO₃ の標準生成自由エネルギーと温度の関係図(文献(18)).

ス状の薄(0.5から1 μm 程度の厚さ)である。WO₃ 結晶でも着色するがアモルファスの膜厚0.3から1 μm の薄膜にすると着色/消色のコントラストが強くなる。

薄膜の作り方は1273から1573 K の抵抗加熱による真空蒸着法やスパッタリング法、スプレー法、陽極酸化法等がある⁽¹⁾。ガラス基板の上に透明電極(In₂O₃-約0.1SnO₂)膜を付け、その上にアモルファスのWO_{3-δ}膜を作る。δの値は作り方によるが一般にWO₂とWO₃の組成範囲になる。

図5は筆者らが使っている高周波スパッタリング装置の断面図である。上部のターゲットにはWO₂やWO₃粉末を焼結した円盤を取り付け、Ar⁺イオンでスパッタして下方の基板の上にWO_{3-δ}膜を成長させる。出来た膜はX線回折法により図6の様に非晶質である事が確認される⁽¹²⁾。従来の数多くの研究によると⁽¹⁾、

図5 WO_{3-δ} アモルファス薄膜を作るための高周波スパッタリング装置(文献(12)).

図6 高周波スパッタリング法で作ったWO_{3-δ} 薄膜のX線回折結果(文献(12)).

膜密度は5.5から5.6 Mg/m³で多孔質で水分の吸着が観察される。スパッタリング法で基板の温度を上げて結晶化させたり、または673 Kへの再加熱により結晶化させると着色性が悪くなる事が分かっている。スパッタリングの条件によりWO_{3-δ}のδを変化させる事が出来る⁽¹²⁾。一番簡単な方法は真空加熱蒸着法でありWO_{3-δ}の組成もWO_{2.00}からWO_{3.00}の範囲で変えられる。一般にWO_{3-δ}の膜を作る事は非常に簡単であり、また、光吸収スペクトルも簡単に測定されるのでWO_{3-δ} ECDの研究は容易に始められる。しかし、後のECDの劣化の項目で述べるが、WO_{3-δ}膜の細孔の分布や役割が解明されておらず微細な欠陥構造を考えると必ずしもEC現象は単純な自然現象ではないと考えられる。したがって着色/消色のコントラストが強く、長寿命のECDを作る事は成膜技術に負う所大であり今後の成膜技術の発展が待たれる。

3. WO₃ 膜中のLi⁺ イオンの拡散係数の測定

ECD用のセルの物理化学的研究はいろいろ考えられるがWO_{3-δ}膜中のLi⁺イオンの拡散係数を測定する事も一つのテーマである。一般に、従来の研究よりWO_{3-δ}膜の発色はLi⁺イオンの拡散律速であると言われ、したがって応答時間が比較的に長い。筆者らは従来、固体酸化物や液体酸化物の拡散係数をいくつか測定してきたので⁽²⁰⁾⁻⁽²⁹⁾、WO_{3-δ}膜中の拡散も従来の研究手法で測定してみる事にした。図7は液体CaO-Al₂O₃-SiO₂に固体の純Si棒を浸せきし種々の電流密度で電流を供

図7 固体SiとCaO-Al₂O₃-SiO₂の間に直流を供給した場合の過電圧と時間の平方根の関係(永田, 後藤(20)).

給した場合の1640 Kにおける界面過電圧と時間の平方根の関係であり, 測定結果がすべて直線関係になっている. この事実は次の式で示すSiの酸化あるいは還元反応がCaO-Al₂O₃-SiO₂液体中のSi⁴⁺イオンの相互拡散によって律速されている事を意味している.

図7の直線のスロープは電流密度を拡散係数の平方根で割った値に比例するので図7よりこの温度と組成に対してただ一つの拡散係数が求められるはずである. 永田, 後藤⁽²⁰⁾はこの方法で液体CaO-Al₂O₃-SiO₂中のSi⁴⁺の相互拡散係数を比較的精度良く測定している. したがって, 筆者ら⁽¹²⁾は同じ様な測定原理でWO_{3-δ}薄膜中のLi⁺イオンの相互拡散係数を測定してみた.

LiClO₄のPropylene Carbonate溶液電解質とWO_{3-δ}薄膜の間に定電流I₀の直流パルスを一時間τだけ通じ(0.5 s程度), 電流切断後の界面電位Eを測定すると時間tの経過と共に減衰し一定の電位E₀に近づく. すなわち, 図8に示すようにexp(ΔEF/RT)が1/√tに比例する関係が得られ, t=∞ではexp(ΔEF/RT)は1に近づく. そして, その傾きからLi⁺イオンの相互拡散係数Dが求まる. ここでΔE=E-E₀, である. FとRはそれぞれファラデー定数と気体定数, Tは絶対温度である. すなわち直流電流により界面にLi⁺が濃化し, 電流切断後そのLi⁺が薄膜中に拡散する. 図9はLi⁺イオンの相互拡散係数の対数とLi₂Oの含有量の関係図である. この図より拡散係数はLi₂Oの含有量にはあま

図8 Li_xWO_{2.98}薄膜へLi⁺を電気化学的に注入した場合の過電圧と1/√sの関係(文献(12)).

図9 Li_xWO_{2.98}とLi_xWO_{3.00}薄膜中のLi⁺イオンの相互拡散係数とLi含有量との関係(文献(12)).

り依存しないがWO_{3-δ}のδが大になると大きくなる事が分かる.

図10は本研究結果も含めてWO_{3-δ}膜中のLi⁺, H⁺, Na⁺各イオンの拡散係数の比較を示している. 図中の文献(1)-(5)と(7), (8)は本文末尾の文献の(30)から(36)に対応し, (6)Nagaiは本文末尾の(19)永井の博士論文に対応している. 今回の測定結果は文献(4)のアモルファスWO_{3-δ}中のLi⁺の拡散係数の値に近く296 Kで約10⁻¹⁵ m²/sの値になっている. この図の中でaはアモルファスWO_{3-δ}膜を意味し, cは再加熱し結晶化させたWO_{3-δ}膜を意味する.

拡散係数は広い範囲にばらついているが一般的に言えばH⁺の拡散はLi⁺やNa⁺より速く, 結晶状態よりアモルファス状態の方が拡散が速いようである. 図10中のどの値が正しいかという検討は非常に困難である.

WO₃膜の作り方はだいたい3つの方法に分類される. すなわちRFスパッタ法で作った膜⁽¹²⁾⁽³¹⁾⁽³²⁾, エレクト

4. WO_3 薄膜を用いた表示デバイスの劣化の問題

WO_3 薄膜が実用レベルに一番近いと言われつつなかなか製品として市販されないのは EC デバイスの劣化の問題が完全に解決されていないためである。この劣化については文献(8)と(40)が一番明快にその原因が追及している。これらの文献によると劣化は複雑な現象が競合して起きる。パッケージングの不良、電極材料の劣化、材料中の不純物による副次反応、 WO_{3-x} 薄膜の劣化と電解液中への溶出、透明電極の還元等がデバイスの寿命を短くしている。しかし、本報告においては WO_3 薄膜中への Li^+ イオンの蓄積による着色性能の劣化現象のみを取り上げる。

Li が Li^+ イオンとして WO_3 中に含有される直接的な証明は森田、鷺田⁽⁸⁾による図13に示した WO_3 膜のオージェスペクトルの測定である。この図によると Li^+ イオンによる 41 eV[†] の特性ピークは初期の消色時(a)には見られず着色した試料(b)で観察される。さらに着色/消色を数多く繰り返すと消色時でも Li^+ イオンの 41 eV のピークが見られる。すなわち、 WO_3 膜に Li^+ イオンを出し入れしていると次第に Li^+ イオンが蓄積して行く。この現象を明快に示したのが吉池と近藤⁽⁴⁰⁾による図14である。縦軸は Li^+ イオンの全含有量をマイクログラムで示しており、横軸は 18 mC で着色/消色を繰り返した場合のサイクル数である。この実験では WO_3 膜の全量をアルカリ水溶液に溶かし Li^+ イオンを定量分析している。

図15は筆者ら⁽¹⁴⁾の測定結果であるが、3種のサイクル数の後の消色時の WO_3 膜をイオンマイクロアナライザーによる深さ方向の Li^+ の分析結果である。 Li^+ 含有量は定量的には不明であるがサイクル数を多くすると残

図13 WO_3 中の Li のオージェスペクトル(a)発色前： Li^+ イオンのピークなし，(b) 10^6 サイクル後の発色： Li^+ のピークあり，(c) 10^6 サイクル後の消色後でも Li^+ のイオンピークあり(森田，鷺田(8)(1982))。

[†] 1 eV $\approx 1.6 \times 10^{-19}$ J.

図14 発色/消色を繰り返すと WO_{3-x} 膜中に Li が蓄積される様子を示す測定結果(吉池，近藤(40)(1986))。

図15 WO_3 膜の発色/消色サイクルを2回，100回，1000回行った後の Li の蓄積を示す SIMS による測定結果の図(1988年文献(14))。

存量も多くなって行く傾向が分かる。

着色/消色は Li^+ が可逆的に出入りするのではなく、もっと複雑な現象である事が推定される。吉池と近藤⁽⁴⁰⁾は WO_3 薄膜の発色に伴う質量変化を測定するために水晶振動子基板上に形成した WO_3 膜の質量変化を水晶振動子の発振周波数の変化から求めた。図16は WO_3 膜の質量増加と供給した電気量の関係である。一点鎖線は Li^+ イオンのみがファラデーの法則に従って WO_3 膜中に入ったとした場合の理論的な質量増加分である。実測結果は2倍以上の質量増加があった事を示しており、発色した膜の赤外線吸収スペクトルから吉池と近藤⁽⁴⁰⁾は H_2O が同時に入ったと推定している。この水分子は LiClO_4 のプロピレンカーボネート溶液から入ったと考えられているが水の問題は非常に複雑であるので本報告ではこれ以上言及しない。

Li^+ イオンをさらに多量注入するとどんな現象が生じるかを示すのが図17である⁽¹⁵⁾。96 mC のみを注入すると WO_3 はアモルファスのままで透明電極の In_2O_3 結晶の回折ピークのみが観察される。さらに374 mC まで Li^+ イオンを注入すると $7\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 結晶の回折ピ

図16 WO₃ 膜の質量増加と注入電気量の関係——点鎖線(2)はLi⁺イオンのみが注入したと仮定した場合の理論的質量増加(吉池, 近藤(1986)文献(40)).

図17 WO₃ 膜374 mCの電気量を供給した場合 7Li₂WO₄·4H₂O 結晶が生成したことを示す X線回析の結果(1988年, 文献(15)).

ークが出てくる。この結晶相はLi₂OとWO₃の2元系状態図に出ている安定相である。

WO₃ 膜が劣化して色のコントラストが弱くなった程度ではこの7Li₂WO₄·4H₂O相は見られない。しかしX線回折には検出不可能な微結晶が散在し、Li⁺イオンが可逆的に出てこなくなるとも考えられる。森田、鷲田⁽⁸⁾は残存したLi⁺を活性化するために光励起を試みたが残存Li⁺イオンの約10%位しかWO₃膜の外に出て来なかった。このLi⁺イオンの残存はWO₃膜を用いた表示デバイスの寿命を決める基本的な問題であり、この問題の解決なしでは長寿命で信頼性のある表示デバイスは市販されないであろう。

5. WO₃ 薄膜を用いたデバイスの開発と将来

WO₃ 膜の応用としては時計の表示板、電卓、計量器用表示、案内板や標示板、光シャッター、調光ガラス、防眩ミラー、調光メガネ等が考えられている。

ECDの特徴は(1)ソフトな青色、(2)広い視角依存性、(3)メモリ機能、(4)低電力駆動、(5)大面積表示可能等であるが、一方、短所として(1)応答時間が長い、(2)寿命が短い2つがある。従来は限定販売と言う事でECDを用いた時計や各種表示パネル、調光メガネの試作品が出されているが⁽¹⁾⁻⁽¹⁰⁾、最近乗用車のバックミラーにECDを用い防眩機能が自動的に作動する市販品が用いられ出した⁽¹⁰⁾。色調についても青のみでなく黄色、ピンク、黒等の色を出す材料も研究されている⁽¹⁰⁾。

また、大面積が可能である事から自動車のフロントガラスや家庭用窓ガラスへの応用が考えられており、将来は夢の様な応用が考えられる。しかし、いずれの場合も作動安定性を保障する材料の開発とアセンブリー技術の開発が課題として残っている。そのためにも表示材料の基礎的なすなわち大学における物理的な研究や化学的な研究をもっと強力に進めて行かねばならないと考えられる。

文 献

- (1) 森田 廣:「電子ディスプレイデバイス」, 松本正一編, 第3章エレクトロケミカルディスプレイ, オーム社, (1984).
- (2) 松廣憲治, 増田泰士:「先端分野における材料技術」, 足立吟也, 柴山恭一, 南 努共編, 第11章エレクトロクロミック材料, 化学同人, (1984).
- (3) 馬場宜良, 本間英夫, 逢坂哲彌, 小山 昇: 現代「電子材料」—エレクトロニクスと化学—, 講談社サイエンティフィック, (1986), および馬場宜良: 日本金属学会会報, 27(1988), 443.
- (4) 一ノ瀬 昇:「エレクトロニクス新素材」, 第3章ディスプレイ・メモリ関連材料, 電波新聞社, (1984).
- (5) 清水 勇, 井上英一: エレクトロクロミック表示素子の現状, 応用物理, 47(1978), 972.
- (6) S. K. Deb: Appl. Optics Suppl., 3(1969), 192.
- (7) C. J. School, J. J. Ponjee, H. T. van Damm, R. A. van Doorn and P. T. Bolwijin: Appl. Phys. Letters, 23(1973), 64.
- (8) 森田 廣, 鷲田浩志: WO₃ エレクトロクロミック表示素子の劣化, 応用物理, 51(1982), 488.
- (9) 有田友彦, 鮎沢正剛, 吉池信幸, 水野康男, 近藤繁雄: WO₃ 型エレクトロクロミックディスプレイ, National Technical Report, 28(1982), 54.
- (10) 第7回エレクトロクロミー研究会, 世話人馬場宜良, (1988年11月24日).
- (11) Li-Wei Zhang and K. S. Goto: Electrochromic Characteristics of La₂O₃-WO₃ Thin Films, Thin Solid Films, 161(1988), 67.
- (12) 後藤和弘, 張力偉: WO_{3-δ} 薄膜中のLi⁺イオンの拡散係数の測定, 第5回固体イオニクス討論会, (1988年10月27, 28日).

- (13) 張力偉, 後藤和弘: 透明電極 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 薄膜の電気特性とスパッタ電力との関係, 日本金属学会講演概要, (1988・11月).
- (14) 松岡秀樹, 橋本 哲, 影近 博, 須佐匡裕, 後藤和弘: 発色/消色の繰返しによるエレクトロクロミックな WO_3 薄膜中への Li の蓄積と劣化, 日本表面科学会, 第 8 回講演大会, (1988・12月).
- (15) 橋本 哲, 松岡秀樹, 影近 博, 須佐匡裕, 後藤和弘: 過剰に電荷を注入したエレクトロクロミックな WO_3 薄膜における Li_2WO_4 の生成, 同上.
- (16) S. Hashimoto, H. Matsuoka, H. Kagechika, M. Susa and K. S. Goto: Formation of Lithium Tungstate in Amorphous WO_3 Thin Films and Electrochromic Property, 昭和63年度第 2 回大阪大学溶接工学研究所研究集会, (1989年 1 月23, 24日).
- (17) Li-Wei Zhang: A Physicochemical Study on Thin Films of Metal Oxides for Electrochromic Device, 東京工業大学工学博士論文, (1989年 3 月).
- (18) K. S. Goto and W. Pluschkell: *Physics of Electrolytes*, Vol. 2, Academic Press, London, (1972), p. 539.
- (19) 永井順一: Studies on Transmissive Electrochromic Window Device, 東京工業大学論文博士論文, (1987).
- (20) K. Nagata and K. S. Goto: Ironmaking and Steelmaking, 4(1977) 1, 395.
- (21) K. S. Goto, H. Schmalzried and K. Nagata: Arch. Eisenhüttenw., 47(1976), 133.
- (22) K. Nagata and K. S. Goto: J. Electrochem. Soc., 123(1976), 1814.
- (23) K. S. Goto, T. Kurahashi and M. Sasabe: Metall. Trans. B, 8B(1977), 523.
- (24) H. Sugawara, K. Nagata and K. S. Goto: *ibid.*, 8B(1977), 605.
- (25) M. Kawakami, K. Nagata and K. S. Goto: J. Electrochem. Soc., 125(1978), 395.
- (26) Y. Ukyo and K. S. Goto: Metall. Trans. B, 12B(1981), 449.
- (27) N. Sata and K. S. Goto: J. Amer. Ceram. Soc., 65(1982), 158.
- (28) 右京良雄, 後藤和弘: 鉄と鋼, 68(1982), 1981.
- (29) 後藤和弘: 同上, 73(1987), 585.
- (30) J.-P. Randin and R. Viennet: J. Electrochem. Soc., 129(1982), 2349.
- (31) M. Green, W. C. Smith and J. A. Weiner: Thin Solid Films, 38(1976), 89.
- (32) M. Green: *ibid.*, 50(1978), 145.
- (33) C. Ho, I. D. Raistrick and R. A. Huggins, J. Electrochem. Soc., 127(1980), 343.
- (34) S. K. Mohapatra: *ibid.*, 125(1978), 284.
- (35) H. L. Hitchman: Thin Solid Films, 61(1979), 341.
- (36) G. Xu and L. Chen: Solid State Ionics, 28(1988), 1726.
- (37) J. F. Smith and G. C. Danielson: J. Chem. Phys., 22(1954), 266.
- (38) M. Green and K. Kang: Solid State Ionics, 3/4(1981), 141.
- (39) K. S. Goto: *Solid State Electrochemistry and Its Applications to Sensors and Electronic Devices*, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, (1988).
- (40) 吉池信幸, 近藤繁雄: DENKI KAGAKU, 54(1986) 423.

<新 刊 案 内>

“金属間化合物”に関する新刊 2 点

1. 金属間化合物—期待される未来材料 和泉 修著 [B6判 182頁 1988年10月 1,500円 産業図書]
2. 金属間化合物を知る事典 和泉 修, 渡辺勝也, 北田正弘著 [B6変型判 232頁 1989年 2 月 2,200円 アグネ承風社]

金属間化合物はセラミックスと共に, 耐熱材料, 磁性材料, 超電導材料, エネルギー関連材料などとして期待され, 注目されつつある材料であり, 学会などでの研究発表数も急増しつつある。実用化への気運も高まりつつあり, これから勉強を始めようとする人も多いだろう。今回, 金属間化合物の第一線にある好著者を得て表記の 2 著が刊行されたことはまことに時宜にかなったものといえる。

1. は金属間化合物を金属文明の流れの中でとらえ人類と金属の出あいから説きおこし, 金属学の展開としての金属間化合物の学問の発展を解説した後, 金属間化合物を実用化するための材料改質法や加工法に関す

る最近の研究を紹介し, 最後に将来の期待される金属間化合物の特性について解説している。全体として大へん読み易い好著であり, 特にこれからこの分野の勉強をしようとする人におすすめしたい。

2. は“事典”と謳っているが, 事典というよりは解説書であるように思われる。しかし教科書風の記述の中に“化合物のいろいろ”というかこみ記事の形で挿入されている約50項目によって“事典”の感じをもたせているというものである。解説部分だけからみれば2. は1. の要約版といってよいが, 事典としての機能を発揮できるかどうかは読み方次第によるだろう。

(K.H.)