(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3603963号
(P3603963)
(45)発行日　平成16年12月22日(2004.12.22)　(24)登録日　平成16年10月8日(2004.10.8)

(51)Int.Cl.[7]　F I
G02F 1/153　G02F 1/153
G02F 1/15　G02F 1/15　502

請求項の数 18　(全 15 頁)

(21)出願番号　特願平6-515437
(86)(22)出願日　平成5年12月22日(1993.12.22)
(65)公表番号　特表平8-505242
(43)公表日　平成8年6月4日(1996.6.4)
(86)国際出願番号　PCT/US1993/012529
(87)国際公開番号　WO1994/015247
(87)国際公開日　平成6年7月7日(1994.7.7)
審査請求日　平成12年12月22日(2000.12.22)
(31)優先権主張番号　07/996,676
(32)優先日　平成4年12月24日(1992.12.24)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　503394796
サン・アクティブ・グラス・エレクトロクロミックス，インコーポレイテッド
アメリカ合衆国１０９８９ニューヨーク州ヴァリー・コテージ，イグゼクティブ・ブールバード・７０４
(74)代理人　100091177
弁理士　薬師　稔
(74)代理人　100090631
弁理士　依田　孝次郎
(72)発明者　エリス，フランク・ビー．，ジェイアール．
アメリカ合衆国０８５４０ニュージャージー州　プリンストン，マウンタデール・サークル・４２

最終頁に続く

(54)【発明の名称】エレクトロクロミック装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

エレクトロクロミック材料から形成された電極（30）、対電極（50）および前記電極と前記対電極との間でイオンを移送する移送手段（41）を有するエレクトロクロミック構造体と、前記エレクトロクロミック構造体に電位を印加するように前記エレクトロクロミック構造体を挟持する少なくとも２つの導電層（20、22）を有する導電手段と、前記導電層の少なくとも一方に対する輻射線の透過を高進する高進手段（61）とから成り、前記エレクトロクロミック材料は第１の屈折率を有し、前記対電極は第２の屈折率を有し、前記移送手段は第３の屈折率を有し、前記第１、第２および第３の屈折率は実質上等しいことを特徴とするエレクトロクロミック装置。

【請求項２】

前記エレクトロクロミック材料は酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化チタン、酸化モリブデン、酸化ニッケル、酸化イリジウムおよびこれらの混合物よりなる群から選ばれることを特徴とする請求項１に記載のエレクトロクロミック装置。

【請求項３】

前記対電極は酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化ニオブ、酸化インジウム、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化モリブデンおよびこれらの混合物よりなる群から選ばれる材料から形成されることを特徴とする請求項１に記載のエレクトロクロミック装置。

【請求項４】

前記移送手段は前記電極と前記対電極との間に挟持されるイオン伝導材料から形成される

少なくとも１つの層を含み、前記イオン伝導材料はリチウムイオン伝導性のリチウムベースのセラミック材料を含むことを特徴とする請求項１に記載のエレクトロクロミック装置。

【請求項５】
前記移送手段は前記電極と前記対電極との間に挟持されるイオン伝導材料から形成される少なくとも１つの層を含み、前記イオン伝導材料は水素イオン伝導材料であることを特徴とする請求項１に記載のエレクトロクロミック装置。

【請求項６】
前記移送手段は前記電極と前記対電極との間に挟持されるイオン伝導材料から形成される少なくとも１つの層を含み、前記イオン伝導材料はポリマを含むことを特徴とする請求項１に記載のエレクトロクロミック装置。

【請求項７】
前記高進手段は前記少なくとも１つの導電層に対する輻射線の透過を高進する光学的に透明な材料の少なくとも１つの層（61）と、前記導電層の別の１つに対する輻射線の透過を高進する光学的に透明な材料からなる少なくとも１つの他の層（62）とを含むことを特徴とする請求項１に記載のエレクトロクロミック装置。

【請求項８】
エレクトロクロミック材料から形成された電極（30）、対電極（50）および前記電極と前記対電極との間でイオンを移送する移送手段（41）を有するエレクトロクロミック構造体と、前記エレクトロクロミック構造体に電位を印加するように前記エレクトロクロミック構造体を挟持する少なくとも２つの導電層（20、22）を有する導電手段とから成り、前記導電層の少なくとも１つは導電酸化物の層を有し、更に前記導電層の少なくとも一方に対する輻射線の透過を高進する高進手段（61）を備え、前記エレクトロクロミック材料は第１の屈折率を有し、前記対電極は第２の屈折率を有し、前記移送手段は第３の屈折率を有し、前記導電酸化物の層は第４の屈折率を有し、前記第１、第２、第３および第４の屈折率は実質上等しいことを特徴とするエレクトロクロミック装置。

【請求項９】
前記高進手段は前記導電酸化物層に対する輻射線の透過を高進する光学的に透明な材料の少なくとも１つの層（61）と、前記導電層の別に１つに対する輻射線の透過を高進する光学的に透明な材料からなる少なくとも１つの他の層（62）とを含むことを特徴とする請求項８に記載のエレクトロクロミック装置。

【請求項１０】
透明な基板（12）と該透明な基板に配設されたエレクトロクロミック装置とを備え、前記エレクトロクロミック装置は、エレクトロクロミック材料から形成された電極（30）、対電極（50）および前記電極と前記対電極との間でイオンを移送する移送手段（41）を有するエレクトロクロミック構造体と、前記エレクトロクロミック構造体に電位を印加するように前記エレクトロクロミック構造体を挟持する少なくとも２つの導電層（20、22）を有する導電手段と、前記導電層の少なくとも一方に対する輻射線の透過を高進する高進手段（61）とから成り、前記エレクトロクロミック材料は第１の屈折率を有し、前記対電極は第２の屈折率を有し、前記移送手段は第３の屈折率を有し、前記第１、第２および第３の屈折率は実質上等しいことを特徴とするエレクトロクロミック組合わせ体。

【請求項１１】
前記高進手段は前記透明基板と前記エレクトロクロミック装置との間に配設されて前記少なくとも１つの導電層に対する輻射線の透過を高進する光学的に透明な材料の少なくとも１つの層（61）と、前記導電層の別の１つに対する輻射線の透過を高進する光学的に透明な材料の少なくとも１つの別の層（62）とを含むことを特徴とする請求項10に記載のエレクトロクロミック組合わせ体。

【請求項１２】
透明な上層（14）を更に備え、前記エレクトロクロミック装置は前記透明な基板と前記透明な上層との間に挟設されていることを特徴とする請求項10に記載のエレクトロクロミッ

ク組合わせ体。
【請求項１３】
前記高進手段は、前記透明な基板と前記エレクトロクロミック装置との間に配設されて前記少なくとも１つの導電層に対する輻射線の透過を高進する光学的に透明な材料の少なくとも１つの層（61）と、前記透明な上層と前記エレクトロクロミック装置との間に配設されて前記導電層の別の１つに対する輻射線の透過を高進する光学的に透明な材料の少なくとも１つの別の層（62）とを含むことを特徴とする請求項12に記載のエレクトロクロミック組合わせ体。
【請求項１４】
前記透明な上層を前記エレクトロクロミック装置に結合する接着剤の層（70）を更に備えることを特徴とする請求項12に記載のエレクトロクロミック組合わせ体。
【請求項１５】
前記接着層は約1.4乃至約1.8の屈折率を有することを特徴とする請求項14に記載のエレクトロクロミック組合わせ体。
【請求項１６】
前記透明な上層は屈折率を有し、前記接着層は前記透明な上層の前記接着層と略同等の屈折率を有することを特徴とする請求項14に記載のエレクトロクロミック組合わせ体。
【請求項１７】
前記導電層の別の１つは導電酸化物の層を含み、前記接着層は前記導電酸化物層と面接触していることを特徴とする請求項14に記載のエレクトロクロミック組合わせ体。
【請求項１８】
前記導電酸化物層は一の屈折率を有し、前記透明な上層は別の屈折率を有し、前記接着層は前記一の屈折率と前記別の屈折率との間の屈折率を有することを特徴とする請求項17に記載のエレクトロクロミック組合わせ体。
【発明の詳細な説明】
本願は、1991年９月４日付出願の出願番号第07/754,650号の一部継続出願である。
技術分野
本発明は、光をはじめとするエネルギを制御された条件の下で伝送することができるエレクトロクロミック（electrochromic）装置に関する。より詳細に云うと、本発明は、大きな表面に対して使用することができる改良されたエレクトロクロミック装置およびかかる装置を製造する方法に関する。
背景技術
エレクトロクロミック材料と云われるある種の材料は、電流または電位の印加に応答してその光学的特性を変化させることが知られている。この特性は、光エネルギを選択的に伝送するするために制御することができるエレクトロクロミック装置を製造するのに利用されてきた。かかるエレクトロクロミック装置は、導電材料の層、エレクトロクロミック材料の層から形成された電極、イオン伝導層および他の導電層を含む一連の層からなる構造体を備えている。エレクトロクロミック装置は、第１の状態では、上記した各層が、装置に入射する光エネルギの大部分が透過するように光学的に透明である。しかしながら、これらの層に電位が印加されると、エレクトロクロミック材料の光学特性は、エレクトロクロミック層の透明性が減少して、光エネルギの多くの部分の透過を妨げるように変化する。
これらのエレクトロクロミック装置の最も有意義な可能性のある用途は、窓、特に、オフィスビルディングその他の同様な構造物の大形の窓に対する光エネルギの透過を制御するものである。これらの窓に対する光エネルギの透過を選択的に制御することにより、これらのビルディングの暖房および冷房を行なううえで、著しいコストの節減を実現することができる。しかしながら、これまでは、かかる可能性のある利点を利用する努力は実質上不首尾に終っていた。かかる不首尾の理由の１つに、大きな表面に亘って有効に使用することができるエレクトロクロミック装置を経済的に製造することが産業界では不可能であったということがある。これまで入手することができたかかる装置は、大きな表面積に対

して使用する場合には、種々の色の望ましくないモザイクまたは虹様の性状を呈していた。これらの装置の色彩は、種々の層の肉厚即ち厚さに直接関係するので、層の肉厚の変動が生ずると、領域ごとに色が異なるようになり、このような虹様の性状が生ずるのである。かかる欠点を克服するには、著しく面倒な対策が必要となるので、かかる装置を大きな表面積の用途に適用することは経済的に著しく不利となる。

大きな表面積のエレクトロクロミック装置の広範な商業化に対する別の障害として、かかる装置の光学的な透明性が損なわれないように光学的に透明な導電材料を使用して電位をこれらの装置に印加しなければならないと、本技術分野において云われていることが挙げられる。これらの材料から形成される導電層は、装置全体の光学特性の変化が十分に迅速にかつ均一に行なわれるようにするために、低いシート抵抗（sheet resistance）を有するのが好ましい。これらの層は、多くの場合、低廉な透明導電金属酸化物から形成される。大きな表面積の装置に、許容することができる低いシート抵抗を提供するのに必要なこれらの酸化物の比較的肉厚の層は、全体の透明性を減ずる傾向がある。更に、これらの材料はコストが高いので、必要量が比較的多いと、かかる材料を使用した場合に経済的に不利となる。

従って、大きな表面積の用途に対して使用された場合に許容することができる外観を呈する改良されたエレクトロクロミック装置が待望されている。更に、効率的にかつ経済的に製造することができ、従って、商業的に広範に利用することができるエレクトロクロミック装置が待望されている。

発明の概要

本発明は、これらの要望に対処するものである。

本発明の一の観点によれば、エレクトロクロミック材料から形成された電極、対電極および電極と対電極との間でイオンを移送する移送手段を有するエレクトロクロミック構造体を備えたエレクトロクロミック装置が提供されている。エレクトロクロミック構造体に電位を印加するようにエレクトロクロミック構造体を挟持する少なくとも２つの導電層を有する導電手段が配設されている。更に、エレクトロクロミック装置は、導電層の少なくとも一方に対する輻射線の透過を高進する高進手段を備えている。好ましくは、電極、対電極およびイオン伝導層は、いずれも略同じ屈折率を有するように選定される。

好ましい実施例においては、高進手段は、少なくとも１つの導電層と面接触する光学的に透明な材料の少なくとも１つの層を備える。好ましくは、光学的に透明な材料は、透明な酸化物、透明窒化物またはこれらの組み合わせである。幾つかの特に好ましい実施例においては、光学的に透明な材料は、酸化珪素および酸化錫の混合物からなる。

移送手段は、電極と対電極との間に挟設されたイオン伝導材料から形成された少なくとも１つの層を有するのが望ましい。これらの実施例においては、エレクトロクロミック材料は、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化チタン、酸化モリブデン、酸化ニッケル、酸化イリジウムまたはこれらの混合物から形成されるのが好ましい。対電極は、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化インジウム、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化モリブデンまたはこれらの混合物から形成されるのが好ましい。イオン伝導材料は、珪酸リチウム、硼珪酸リチウム、珪酸リチウムアルミニウム、ニオブ酸リチウム、窒化リチウムまたはフッ化リチウムアルミニウムのようなリチウムイオン伝導材料とすることができる。あるいは、イオン伝導材料は、二酸化珪素または五酸化タンタルのような水素イオン伝導材料とすることができる。好ましくは、電極、対電極およびイオン伝導層は、いずれも略同じ屈折率を有するように選定される。これは、これらの材料の屈折率を、異なる屈折率を有する酸化物を添加して調整することにより行なうことができる。

本発明のこの観点に係る一の実施例においては、エレクトロクロミック装置は更に、光学的に透明な材料の少なくとも１つの層と面接触する基板（substrate）を含み、基板は第１の屈折率を有し、少なくとも１つの導電層は第２の屈折率を有し、光学的に透明な材料の少なくとも１つの層は第１の屈折率と第２の屈折率との間の第３の屈折率を有する。この実施例に係る好ましいエレクトロクロミック装置においては、光学的に透明な材料の少なくとも１つの層は、第１および第２の屈折率の数学積の平方根と略等しい、更に、光学

的に透明な材料の少なくとも１つの層は、光学的に透明な材料の少なくとも１つの層の屈折率と反比例する厚さを有するのが好ましく、より好ましくは約60nm乃至約90nmの厚さを有する。

別の実施例においては、高進手段は、少なくとも１つの導電層と面接触する第１の光学的に透明な層で開始し、第ｎの光学的に透明な層で終了する一連の光学的に透明な層からなることができる。装置のこの実施例は更に、第ｎの透明な層と面接触する基本材料からなることができ、少なくとも１つの導電層は第１の屈折率を有し、基本材料は第１の屈折率よりも小さい第２の屈折率を有する。この実施例においては、第１の光学的に透明な層の屈折率は第１の屈折率よりも小さく、第ｎの光学的に透明な層の屈折率は第２の屈折率よりも大きく、一連の光学的に透明な層の各１つの屈折率は、第１の透明な層の屈折率から第ｎの透明な層の屈折率へ単調に減少する。

更に別の実施例においては、高進手段は、２つの光学的に透明な層から構成することができ、光学的に透明な層の一方は少なくとも１つの導電層と面接触し、光学的に透明な層の別の１つは、１つの光学的に透明な層と面接触している。この実施例においては、少なくとも１つの導電層は第１の屈折率を有し、光学的に透明な層の１つは第１の屈折率よりも小さい屈折率を有し、光学的に透明な層の別の１つは光学的に透明な層の１つの屈折率よりも大きい屈折率を有する。この装置の好ましい実施例においては、光学的に透明な層の１つは、約1.4乃至約1.7の屈折率を有し、光学的に透明な層の他の１つは第１の屈折率と略同等か大きい屈折率を有する。更に、この実施例に係る好ましい装置の２つの光学的に透明な層は、約30nm乃至約70nmの組み合わせ厚さを有する。

更に別の実施例においては、導電層の少なくとも１つは第１の導電金属の層を含む。好ましくは、この第１の導電金属層は約5nm乃至約15nmの厚さを有し、より好ましくは、約7nm乃至約12nmの厚さを有する。必要な場合には、この実施例は、エレクトロクロミック構造体と第１の導電金属層との間に配設された中間層を含むことができる。この中間層は、第２の導電金属、好ましくは、第１の導電金属よりも安定な金属からまたは導電酸化物から形成することができる。

好ましくは、高進手段は、この最後の実施例においては、第１の導電金属層と面接触する光学的に透明な材料の少なくとも１つの層を含む。更により好ましくは、光学的に透明な材料は、導電酸化物からなる。好ましい光学的に透明な材料は、約1.9よりも大きく、望ましくは約1.9乃至約2.8の屈折率と、約10nm乃至約50nm、より好ましくは約23nm乃至約45nmの厚さとを有する。

本発明の更に別の実施例においては、導電層の少なくとも１つは、導電酸化物、好ましくは電極、対電極およびイオン伝導層と略同じ屈折率を有する酸化物の層を含む。この実施例に係るエレクトロクロミック装置は更に、導電酸化物層と面接触する導電金属の層を含む。この観点の好ましい実施例においては、導電酸化物層は、エレクトロクロミック構造体と導電金属層との間に配設される。望ましくは、これらの実施例における高進手段は、約1.9よりも大きい屈折率を有する材料からなるとともに、導電金属層と面接触する少なくとも１つの層を含む。好ましくは、これらの光学的に透明な層は、約10nm乃至約50nmの厚さを有する。

本発明の別の観点によれば、透明な基板と該透明な基板に配設されたエレクトロクロミック装置とを備えたエレクトロクロミック組合わせ体が提供されている。エレクトロクロミック装置は、エレクトロクロミック材料から形成された電極、対電極および電極と対電極との間でイオンを移送する移送手段を有するエレクトロクロミック構造体を備えることができる。エレクトロクロミック装置は更に、エレクトロクロミック構造体に電位を印加するようにエレクトロクロミック構造体を挟持する少なくとも２つの導電層を有する導電手段と、導電層の少なくとも一方に対する輻射線の透過を高進する高進手段とを含む。

本発明のこの観点に係る好ましい実施例は更に、透明な上層を含み、エレクトロクロミック装置は、透明な基板と透明な上層との間に挟設される。接着剤の層を使用して、透明上層をエレクトロクロミック装置に結合することができる。かかる接着層は、約1.4乃至約1.8の屈折率を有するのが好ましく、この屈折率は上層の屈折率と略同等であるのが好まし

い。必要な場合には、少なくとも１つの導電層は導電酸化物の層を含むことができ、接着層は導電酸化物層と面接触することができる。この場合には、接着層は、導電酸化物層の屈折率と上層の屈折率の間の屈折率を有するのが好ましい。

【図面の簡単な説明】

本発明の構成および種々の利点の一層完全な理解は、添付図面に関してなされている以下の詳細な説明により実現されるものであるが、図面において、

図１は、先行技術に係るエレクトロクロミック装置の著しく概略化した横断面図であり、

図２は、退色状態にある図１のエレクトロクロミック装置の光透過率を示すグラフ図であり、

図３は、本発明の一実施例に係るエレクトロクロミック装置の著しく概略化した横断面図であり、

図４は、本発明の別の実施例に係るエレクトロクロミック装置の著しく概略化した横断面図であり、

図５は、退色状態にある図４のエレクトロクロミック装置の光透過率を示すグラフ図であり、

図６は、本発明の更に別の実施例に係るエレクトロクロミック装置の著しく概略化した横断面図であり、

図７は、退色状態にある図６のエレクトロクロミック装置の光透過率を示すグラフ図であり、

図８は、本発明の更に別の実施例に係るエレクトロクロミック装置の著しく概略化した横断面図であり、

図９は、退色状態にある図８のエレクトロクロミック装置の光透過率を示すグラフ図であり、

図10は、本発明の更に別の実施例に係るエレクトロクロミック装置の著しく概略化した横断面図であり、

図11は、本発明の更に別の実施例に係るエレクトロクロミック装置の著しく概略化した横断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を、本発明のエレクトロクロミック装置を窓に対する光の透過を制御するのに使用する場合について説明する。しかしながら、かかるエレクトロクロミック装置は、表示装置、可変反射ミラー、レンズおよび透明構造体に対する光エネルギの透過を選択的に制御することができる同様の装置をはじめとする広範囲に亘る用途において有用なものである。

先行技術に係るエレクトロクロミック装置を組み込んだ窓10が、図１において横断面で概略示されている。窓10は、透明なガラス基板12、透明な導電酸化物層20、エレクトロクロミック電極層30、イオン伝導層40、対電極層50、別の透明導電酸化物層22および透明なガラス上層14を含む一連の連続した層からなる。低電圧の電池２とスイッチ４が、導電ワイヤ６および８により層構造体に接続されている。窓10の光学特性を変えるために、スイッチ４が閉じられると、電池２により電位が層構造体の両端に印加される。電池の極性により、形成される電位の特性、従って、イオンおよび電子の流れの方向が決定される。図１に示す実施例においては、スイッチ４が閉成されると形成される電位により、イオンが対電極層50からイオン伝導層40を介してエレクトロクロミック電極層30へ流れ、エレクトロクロミック材料をいわゆる「呈色」（"colored"）状態へ変える。この状態では、窓10の透明性は、窓10に入射する光エネルギの大部分がエレクトロクロミック電極層30により吸収かつ反射されるので、実質上低減される。窓10は、層40が電気的に絶縁している場合には、スイッチ４が開いているときでもエレクトロクロミック層30はこの呈色状態に留まるという点において、「メモリ」を有すると云われている。しかしながら、電池２の極性が逆転し、スイッチ４が閉じると、印加電位によりイオンはエレクトロクロミック電極層30からイオン伝導層40を介して対電極層50へ逆方向へ流れ、エレクトロクロミック材料を、窓10の透明性が最大となる、いわゆる「退色」（"bleached"）状態へ酸化する。

上記した窓10を構成する場合には、層20と22は、ドープされた酸化錫、ドープされた酸化亜鉛、錫がドープされた酸化インジウムおよび同様の材料のような著しく電子伝導性のある透明な酸化物から形成される。層20および22を形成する材料は同じである必要はない。エレクトロクロミック電極層30は、一般的には、酸化状態が変わると光学的特性が可逆的に変わる材料から形成される。エレクトロクロミック電極層30は通常、呈色状態にあるときに窓の透明性の許容することができる減少が得られるような厚さとなっている。この場合に広く使用される材料は酸化タングステン（WO_3）であるが、酸化モリブデン、酸化ニッケル、酸化イリジウム、酸化ニオブ、酸化チタンおよびこれらの酸化物の混合物のような他の適宜の材料も使用することができる。イオンをエレクトロクロミック電極層30に対して出入りさせるのに、イオン伝導層40が使用されるが、この層は２つの電気的に反対の特性を発揮するとともに保持するものでなければならない。即ち、イオン伝導層40は、電位が印加されたときにイオンを容易に伝送しなければならない一方で、電子の伝送に関しては電気的に絶縁性を保持しなければならない。この場合、イオン伝導層40は、エレクトロクロミック層30と対電極層50との間での電子のアーク放電または短絡の可能性を避けるのに十分な肉厚を有するものでなければならない。リチウムイオンを伝送する層40を形成するのに適した材料には、例えば、珪酸リチウム、硼珪酸リチウム、珪酸リチウムアルミニウム、ニオブ酸リチウム、窒化リチウムおよびフッ化リチウムアルミニウムが含まれ、水素イオンを伝送するのに適した材料には、五酸化タンタルおよび二酸化珪素が含まれる。あるいは、イオン伝導層40は、ポリマ材料から形成することができる。

窓10の対電極層50は、典型的には、イオンを貯蔵し、次いで、適宜の電位に応答してエレクトロクロミック層30へ伝送するためにこれらのイオンを解放することができる材料から形成される。この層は、対電極がエレクトロクロミック電極層へ十分に多量のイオンを伝送して、この層において許容することができる色の変化を引き起こすことができるような厚さにするのが好ましい。幾つかの対電極材料は、電位の印加に応答してイオンの出し入れを行なうときに光学特性も変化するという点において、それ自身がエレクトロクロミックである。これらのエレクトロクロミック対電極材料は、電位がエレクトロクロミック電極材料の光学特性に及ぼす影響を補足することができる。即ち、これらの対電極材料は、イオンを解放してエレクトロクロミック材料を呈色状態に変えたときに、透明性が低くなるようにすることができる。同様に、対電極材料は、イオンを受けてエレクトロクロミック材料を退色状態に変えたときに一層透明性のあるものとすることができる。対電極層50を形成するのに適した材料には、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化インジウム、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化モリブデンおよびこれらの酸化物の混合物が含まれる。

上記した各層は、分散しかつ連続した個々の層が形成される場合には、公知の技術により被着することができる。各層の被着を行なう特定の方法は、被着される材料、被着される層の厚さ、先の層において被着された材料などの幾つかのパラメータによる。RFスパッタリング、化学蒸着、プラズマ促進化学蒸着、電子ビーム蒸発、ゾルーゲル技術その他の公知の薄膜被着方法をはじめとする被着技術が一般に使用される。

製造操作においては、エレクトロクロミック電極層30と対電極層50の少なくとも一方は、リチウムまたは水素イオンのような適宜のイオンが、被着された形態にあるこれらの層の１つに未だ存在しない場合には、これらのイオンを挿入することができる。イオンの挿入は、層30または層50を適宜の還元剤で処理することにより行なうことができる。例えば、ｎ－ブチルリチウムをリチウムの挿入に使用することができ、あるいは硫酸水溶液を水素の挿入に使用することができる。あるいは、イオンの挿入は、分解して蒸気相にリチウム原子を形成するリチウムターゲットのような、適宜のイオン源即ちソースとして作用するターゲットからのスパッタリングのごとき真空処理工程により行なうことができる。更に、水素の挿入は、水素プラズマに暴露することにより行なうことができる。イオンの挿入はまた、適宜のイオン含有電解質中での還元により化学的に行なうことができる。更に別の技術として、ソースまたはターゲット材料と反応して所望の組成物を形成する還元雰囲気における蒸着により、あるいは還元された組成物を有するソースまたはターゲットを使用することにより直接還元物質の層を被着するものがある。挿入の更に別の技術として、

揮発性前駆体を使用し、低蒸気圧放出物に点火して挿入イオンを前駆体から解離させる方法がある。例えば、気体の前駆体の形態をなす有機リチウム化合物を解離させて、リチウムイオンを、該イオンを挿入しようとする材料と接触させることができる。

図２は、ガラス基板12が1.5の屈折率を有し、透明導電酸化物層20が2.1の屈折率と450nmの厚さを有し、エレクトロクロミック電極層30が2.1の屈折率と300nmの厚さを有し、イオン伝導層40が1.5の屈折率と200nmの厚さを有し、対電極層50が2.0の屈折率と200nmの厚さを有し、透明導電酸化物層22が2.1の屈折率と450nmの厚さを有し、ガラス上層14が1.5の屈折率を有する構成の窓10の退色状態における波長の関数としての光エネルギの透過を示す。退色状態は、波長の関数としての均一な光の透過を行なうという困難性に対して一層鋭敏であるので、退色状態が図示されている。図から明らかなように、この層状構造体に対する光の透過の均一性が著しく乏しいので、窓は着色モザイクまたは虹様の性状を呈するものとなる。

本発明の一の観点は、経済的な不利益を克服するとともに、表面積の大きい光学的に透明なエレクトロクロミック装置において透明の導電酸化物を使用した場合に関連する光学上の難点を低減させるものである。本発明のこの観点に係るエレクトロクロミック装置を組み込んだ窓100の実施例が、図３に概略横断面で示されている。窓100は、上記した窓10と同様に構成されているが、エレクトロクロミック層と対電極層の位置が逆になっている。即ち、窓100は、透明なガラス基板12と、透明な導電酸化物層20と、対電極層50と、イオン伝導層40と、エレクトロクロミック電極層30とを有する。これらの層は、窓10に関して上記した材料と実質上同じ材料から形成される。しかしながら、窓100は、第２の透明導電酸化物層22ではなく、導電性の金属から形成された層21と、透明な酸化物から形成され、光学調整（tuning）層として作用する層60とを有する層の組み合わせを備えている。必要な場合には、窓100は、イオンがエレクトロクロミック電極層30から導電金属層21へ移行するのを防止するように、ニッケルのような不活性または安定な導電金属から形成されたバリヤ層80と、光学調整層60の導電金属層21への被着を促進することができ、あるいは層21の導電金属の透明酸化物層60への溶解を防止するバリヤとして作用することができる第２の層とを更に備えることができる。組み立ては、透明なガラス上層14を配設することにより完了する。

上記した構成においては、層21は、銀または銅もしくはアルミニウムのような他の著しく導電性あるの金属から形成することができる。導電性の高い金属を使用することにより、光吸収性を実質上持たずしかもシート抵抗の低い著しく薄い層を形成することができるので、透明な導電酸化物からなる比較的厚肉の層の使用に関連して生ずるコストおよび製造上の難点を克服することができる。層21は、好ましくは約5nm乃至約15nm、より好ましくは約7nm乃至約12nmの厚さを有する。銀その他の導電性金属は反射率が大きいので、かかる金属の著しい薄層は光学的に透明性が高くない場合でも、かかる層に対する光の透過は、適宜選択される光学調整層60の存在により改良することができる。導電金属層と組み合わせて使用される、層60のような光学調整層は、好ましくは、約10nm乃至約50nm、より好ましくは約23nm乃至約40nmの厚さを有する。光学調整層60を形成するのに好ましい材料は、約1.9よりも大きい、より好ましくは約1.9乃至約2.8の屈折率を有する。光学調整層60は、約30－40nmの厚さと、低い屈折率を有する導電金属層21がより大きい屈折率を有する層60と30との間に挟持されるように対電極30と実質上同じあるいは大きい屈折率とを有するように形成される場合には、層14、60、21、30および40間の種々の界面での反射信号は少なくなり、反射を少なくするとともに、透過を最大にする。従って、窓100は、エレクトロクロミック層30の退色状態において光学透明性が著しく大きくなる。

エレクトロクロミック装置に対する光エネルギの透過は、光学調整層の原理を透明な導電酸化物層と組み合わせて使用することにより、一層改良することができる。かかる特徴を組み込んだ窓110が、図４に概略横断面として図示されている。窓110は、ガラス基板12と、透明な光学調整層61と、透明な導電酸化物層20と、エレクトロクロミック電極層30と、イオン伝導層41と、対電極層50と、透明導電酸化物層22と、透明光学調整層62と、ラミネート層70と、透明なガラス上層14とからなる。各層12、20、30、50および14は、窓100関

して上記したものと同じであるが、電極層30と対電極層50は、図１に示すように配向されるように、窓100とは位置が逆となっている。この実施例においては、導電金属層21と光学調整層60の代わりに、層20と同じ透明導電酸化物から形成してもあるいは形成されなくてもよい透明導電酸化物層22と、適宜の光学調整層62とが配置されている。更に、窓110に対する光の透過を改善するように、即ち、波長の関数としての光の透過の均一性を改善するように、光学調整層61が組み込まれている。

適宜の光学調整層61と62の選択は、

屈折率＝ｎ＋ｉｋ

なる式に基づいて行なわれ、上記式において、ｎは屈折率の実数成分（real component）であり、ｉは－１の平方根であり、ｋは吸収に関する反射率の虚数成分である。光学調整作用を最適なものとするため、層61と62は、可視光に対して透明であり（即ち、屈折率ｋの虚数成分はほぼ零であり、従って、吸収はほとんどなく）、しかもこれらの層の屈折率の実数成分ｎがこれらの光学調整層の両側の層の屈折率の幾何平均と等しくなるように選択される。かくして、光学調整層61は、ガラス基板12の屈折率および透明導電酸化物層20の幾何平均と等しい屈折率を有する透明な材料から形成される。同様に、光学調整層62は、導電酸化物層22およびラミネート層70の屈折率の幾何平均と等しい屈折率を有する透明な材料から形成するのが好ましい。本明細書おいて使用されている「幾何平均」（"geometric mean"）なる語は、２つの屈折率の数学積（mathematical product）の平方根を云うものである。

適正な光学調整はまた、入射光の光学波長の４分の１に等しいのが好ましい光学調整層61および62の厚さの関数でもある。層を通る光学波長は、問題の光の波長を光が通過している媒質、即ち、層61と62の屈折率で除することにより定められる。波長が約400－650nmの可視光線の場合には、光学波長の有用な近似値は、540nmの波長を光学調整層の屈折率で除することにより得ることができる。次に、光学調整層の厚さは、光学波長を４で除することにより得ることができる。層20および22のような透明な導電酸化物層と組み合わせて使用される光学調整層は、約60nm乃至約90nmの厚さを有するのが望ましい。

上記の一例として、光学調整層61の屈折率と厚さを選定する方法を以下において示す。先づ、所望の屈折率は、1.5（ガラス基板12の屈折率）を2.1（透明導電酸化物層20の屈折率）倍し、その積の平方根をとることにより得られる。この計算によると、1.77の屈折率が得られる。次に、光学調整層61の厚さは、540nmを1.77で除して約300nmの光学波長を得ることにより決められる。好ましくは、光学調整層61の厚さは、この値の４分の１、即ち、約75nmである。光学調整層62の算出は、同じ態様で行なわれる。

本発明の分離している光学調整層を形成する好ましい方法は、透明酸化物、透明窒化物および透明酸化物と透明窒化物の組み合わせを含む。特に好ましいものは、珪素と錫の酸化物の混合物である。かかる混合物においては、珪素の錫に対する比が屈折率を決定し、珪素対錫の比が大きいと屈折率が低くなり、珪素対錫の比が小さいと屈折率は大きくなる。光学調整層に使用することができる他の材料は、ゴードン（Gordon）の米国特許第4,187,336号および第4,308,316号に説明されている。本明細書では、これらの米国特許を引用してその説明に代える。光学調整層61と62を適宜選定すると、調整層61の場合には導電酸化物層61と基板12との界面、調整層62の場合には導電酸化物層22とラミネート層70との界面での光学干渉が最小になる。

ラミネート層70は、ガラス上層14を光学調整層62に接着させる接着層である。ラミネート層70が窓110の光透過率を損なわないように、ラミネート層70は、ガラス上層14の屈折率と略同じ屈折率を有するように選定し、これらの層間の干渉作用を最少にするのが好ましい。この場合、ラミネート層70に特に適している接着剤は、エチレン酢酸ビニルおよびポリビニルブチラールである。

窓110のエレクトロクロミック構造は、光学調整の原理がイオン導電層41に適用されているという点で、窓100および先行技術のエレクトロクロミック装置とは更に異なる。この場合、イオン導電層41と隣接するエレクトロクロミック層30および対電極層50との界面における光学干渉は、イオン導電層41を、エレクトロクロミック電極層30および対電極層50

の屈折率と略等しい屈折率を有する透明な材料から形成することにより実質上なくすことができる。エレクトロクロミック電極層30、イオン伝導層41および対電極層50の屈折率は、これらの層を形成する材料を一層高いまたは低い屈折率を有する材料と混合して調整することにより、所望の結果を得ることができる。例えば、珪酸リチウムにより得られるよりも大きい屈折率を有するイオン導電層41を得ることが所望される場合には、硫酸リチウムとチタンまたはジルコンとの混合物を使用することができる。これら３つの層全ての屈折率が略等しい場合には、これらの界面での干渉は実質上解消され、光の透過は最大となる。

特に好ましい実施例においては、エレクトロクロミック電極層30、イオン導電層41および対電極層50の屈折率は、導電酸化物層20および22の屈折率と略同様となるように調整される。更に、上記光学調整プロセスの相補性により、層20乃至22の厚さは光学干渉に対してはもはや臨界的ではないので、これらの層の形成の際には、厚さのトレランスを著しく広くとることができる。

図５は、ガラス基板12が1.5の屈折率を有し、光学調整層61が1.77の屈折率と75nmの厚さを有し、透明導電酸化物層20が2.1の屈折率と450nmの厚さを有し、エレクトロクロミック電極層30が2.1の屈折率と300nmの厚さを有し、イオン伝導層41が2.0の屈折率と200nmの厚さを有し、対電極層50が2.0の屈折率と200nmの厚さを有し、透明導電酸化物層22が2.1の屈折率と450nmの厚さを有し、光学調整層62が1.77の屈折率と75nmの厚さを有し、ラミネート層70が1.5の屈折率を有し、ガラス上層14が1.5の屈折率を有する場合の、退色状態にある窓110の波長の関数としての光エネルギの透過を示すものである。図５に明示するように、上記特性により、光特性に対して優れた均一性を呈する窓110を形成することができる。

本発明の別の実施例に係る窓120が図６に示されている。窓120は、光学調整層61の代わりに一対の光学調整層63と64が配置され、光学調整層62が除去されている点を除いて、上記した窓110と略同じである。２つの光学調整層63と64とを使用することにより、単一の光学調整層を使用した場合には得られない利点を得ることができる。第１の利点は、２つの光学調整層により、単一の光学調整層に関して必要とされる厚さよりも小さい、調整層の組み合わせ厚さを用いて一層効果的な光学調整を行なうことができる可能性が得られるということにある。２つの光学調整層の使用により得られる別の利点として、各層を、単一の光学調整層の場合よりも一層簡単な材料から形成することができるので、かかる単一層を形成するのに必要とされる複雑な化学から離れることができるということが挙げられる。光学調整に２つの層を使用する技術は、ゴードン（Gordon）米国特許第4,377,613および同第4,419,386号に開示されており、本明細書においては、これらの米国特許を引用してその説明に代える。

２つの光学調整層63と64が互いに隣接して使用される場合には、光学調整は、層20の屈折率よりも有意に小さい屈折率を有する光学調整層64を選択し、しかも光学調整層64の屈折率よりも有意に大きく、最も好ましくは透明導電酸化物層20の屈折率と略同様の屈折率を有する光学調整層63を選択することにより行なうことができる。かかる組み合わせにおいては、種々の界面間での干渉が実質上なくなり、種々の層に対する透過は層63および64が適宜の厚さを有するときに最大となる。好ましくは、層64は約1.4乃至1.7の屈折率を有し、層63と64は約30nm乃至約70nmの組み合わせ厚さを有し、層64は層63よりも大きい厚さを有する。

図７は、ガラス基板12が1.5の屈折率を有し、光学調整層63が2.1の屈折率と20nmの厚さを有し、光学調整層64が1.5の屈折率と29nmの厚さを有し、透明導電酸化物層20が2.1の屈折率と450nmの厚さを有し、エレクトロクロミック電極層30が2.1の屈折率と300nmの厚さを有し、イオン伝導層41が2.0の屈率率と200nmの厚さを有し、対電極層50が2.0の屈折率と200nmの厚さを有し、透明導電酸化物層22が2.1の屈折率と450nmの厚さを有し、ラミネート層70が1.5の屈折率を有し、ガラス上層14が1.5の屈折率を有する場合の、退色状態にある窓120に対する光透過を示すものである。この図から明らかなように、窓120に対する光の透過は、（窓10のような）光学調整層が形成されていない窓に対するものよりも均一であ

るが、窓110に対するものよりも均一性が低くなっている。このように性能が劣っている主な理由は、装置の後端部における導電酸化物層22とラミネート層70との間に光学調整層が配設されていないことにある。

窓120の光透過特性は、エレクトロクロミック電極層30、イオン伝導層41および対電極層50の屈折率が互いにかつ透明導電酸化物層20および22の屈折率と一層類似するように、これらの層の屈折率を調整することにより改善することができる。

窓120の光透過特性は、ラミネート層70の屈折率を最適なものとすることにより、わずかではあるが更に改善することができる。これは、透明導電酸化物層22とガラス上層14の屈折率の幾何平均である屈折率を有するラミネート層70を使用することにより行なうことができる。ラミネート層70は、上層14を透明導電酸化物層22に接着する作用を行なうので、この層の厚さが変わる可能性はほとんどない。

透明導電酸化物層20を光学的に調整する上記方法とは異なり、この層は、種々の層の屈折率が基板12の屈折率から透明導電酸化物層20の屈折率へ徐々に増加するように選定される２つ以上の光学調整層を使用することにより、光学的に調整することができる。この場合、窓の層63と64は、屈折率が単調に増加する２つ以上の層により代えることができる。例えば、屈折率が1.5のガラス基板12と、屈折率が1.9の透明導電酸化物層20とを有する装置の場合には、光学調整層63は、約$(1.5^2 x 1.9)^{1/3}$即ち1.62の屈折率を有するのが望ましく、光学調整層64は約$(1.5x1.9^2)^{1/3}$即ち1.76の屈折率を有するのが望ましい。層63と64の厚さは、最大の透過を行なう光学モデルによる測定の場合、それぞれ、約60nmおよび53nmであるのが望ましい。所望の場合には、２つ以上の一連の隣接する光学調整層を使用して光学調整作用を更に高めることができる。

上記した窓110および120の構造を有する本発明の実施例の場合には、透明導電酸化物層20および22と、エレクトロクロミック電極層30と、イオン伝導層41と、対電極層50はいずれも、略同じ屈折率を有するのが望ましい。この場合には、これらの層の厚さは、全く重要ではなく、最適な光学調整が行なわれ、即ち、これらの窓が呈する虹様性状は最小となる。しかしながら、これらの層の屈折率に大きな不整合がある場合には、層の厚さを調整することにより、幾分かの光学調整を更に行なうことができる。例えば、窓120の各層は、イオン伝導層41が1.5の屈折率を有することができる点を除いて、図７に関して上記したような屈折率と厚さを有することができる。この構成における虹様の性状を最小にするためには、イオン伝導層41の厚さは、窓に対する透過を最大にする光学モデルによる測定では、約130nm乃至160nmまで小さくすべきである。

本発明の更に別の実施例に係る窓130が、図８において概略横断面として図示されている。窓130は、透明導電酸化物層22の代わりに導電金属層21と光学調整層64が配置されている点を除いて、上記した窓120と同様に構成されている。層21と64は、上記した窓100の層21および60と略同様に構成することができ、窓120の場合と同じ態様で他の層と相互作用を行なって、光学的に調整される、光学的に透明なエレクトロクロミック窓を提供することができる。

図９は、窓120に関して上記したものと同じ屈折率と厚さを有する層を備えた窓130の退色状態における波長の関数としての光透過を示すもので、導電金属層21は厚さが10nmの銀であり、光学調整層64は屈折率が2.5で、厚さが30nmの透明酸化物である。この図から明らかなように、窓130の構造により、波長に対する光透過の均一性が良好となる、更に、図７と図９とを比較すると、導電金属層を備える窓は、導電金属層ではなく透明導電酸化物層を利用する窓に対する光透過と同様の光透過を示すことができることがわかる。

本発明に係る窓140の更に別の実施例が図10に概略示されている。窓140は、中間層22が導電金属層21と対電極層50とに間に挿入されている点を除き、上記した窓130と実質上同じ態様で構成されている。一の実施例においては、中間層22は透明な導電酸化物から形成され、導電金属層21と組み合わされて、退色状態と呈色状態との間での切換えを改良する、全体のシート抵抗が一層低いラミネートを提供している。かくして、かかる改良された切換えは、導電金属層21の厚さが実質上大きくなっている場合に遭遇するような装置の光学特性の劣化をもたらすことなく達成することができる。更に、透明な導電酸化物層22は、

対電極層50と導電金属層21との間での所望されない拡散を防止する拡散バリヤとして作用することができる。

別の実施例においては、中間層22は、約2mm未満の厚さを有する金属層の形態をとることができる。この実施例においては、金属層は、多くの場合、透明な導電酸化物から形成される層と同じ機能の１つを行ない、即ち、金属層は、対電極層50と導電金属層21との間での望ましくない拡散を防止する。層22を形成する好ましい金属には、著しく安定なまたは不活性な金属が含まれる。この場合の特に好ましい金属は、ニッケルである。中間層22を形成する材料とは別に、光学調整層64もまた、1.9よりも大きい屈折率と、約10nm乃至約50nmの厚さを有するのが好ましい。

本発明の更に別の実施例に係る窓150が、図11に概略示されている。窓150は、透明な酸化物層20と光学調整層63および64の代わりに導電金属層23と光学調整層65がそれぞれ配置されて、層30、41および50を組み合わせた厚さに制限を加えている点を除いて、窓130と実質上同じ態様で構成されている。この実施例においては、層30、41および50は同様の屈折率を有するとともに、これらを組み合わせた厚さをできるだけ小さくしかつ約400nm乃至650nmの所定の波長で最大の透過を行なうようにするのが望ましい。例えば、層30、41および50がそれぞれ約2.2の屈折率を有する場合には、組み合わせた厚さは、最大の光透過を行なう光学モデルによる測定として、約50nm乃至約300nmであるのが好ましい。この実施例においては、導電金属層23は、導電金属層21と同様であり、光学調整層65は光学調整層64と同様である。

本発明の別の実施例（図示せず）においては、窓130、140または150の光学調整層64は、導電性の透明な酸化物から形成することができる。この場合には、これらの装置の製造は、ワイヤ６および８を、導電金属層21ではなく層64に接続して、マスキングまたはエッチング工程をなくすことにより簡単にすることができる。

上記したように、本発明のエレクトロクロミック装置は、多くの場合、ガラス基板12のような基板に組み立てられる。この基板は、製造および使用に際してこれらの装置の極めて薄い層を支持するだけでなく、これらの層を周囲の環境に暴露した場合に受ける損傷から保護する作用を行なう。ガラス上層14のような上層は、一層の支持と保護を提供する。本発明の各実施例をガラスから形成される基板と上板とに関して説明したが、透明なセラミック材料並びに剛性のあるおよび柔軟な透明プラスチックをはじめとする他の基板および上層材料を使用することができる。この点について、図11に示す実施例は、導電金属層23を比較的低温で被着することができるので、プラスチック基板に特に適用することができる。更にまた、エレクトロクロミック装置は、先づ、プラスチック基板に形成し、次いで、集成体全体を窓その他の構造体に適用するように構成することができる。

更にまた、上記した本発明の実施例は、セラミック材料から形成されたイオン伝導層を使用して、基板12から上層14へ層を連続して被着するようになっている。しかしながら、ポリマシートの両側に、イオン伝導層として作用する２つの「半分」構造体を集成することにより、光学的に調整される装置を形成することもできるものである。例えば、窓110は、基板に層61、20および30を形成し、上層14に層62、22および50を形成し（この構成においては層70は必要とはされない）、次いで、これらの２つの部分を、イオン伝導層41として作用するイオン伝導電気絶縁ポリマシートを中心に共に挟持することにより形成することができる。

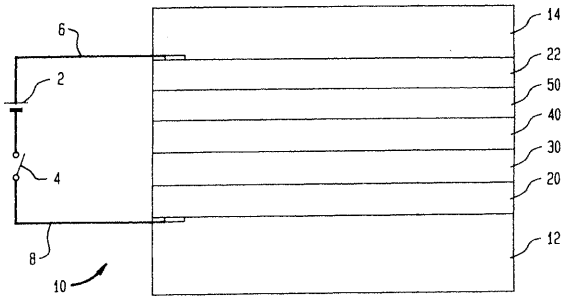
本発明を、本明細書において、特定の実施例に関して説明したが、これらの実施例は本発明の原理と用途を単に例示するものである。従って、数多くの修正を例示し実施例に対して行なうことができるとともに、請求の範囲に記載の本発明の精神と範囲とから逸脱することなく他の態様で構成することができるものである。

産業上の利用可能性

本発明のエレクトロクロミック装置は、従来公知の装置よりも優れた光透過性を大きな表面領域に亘って発揮することができる。

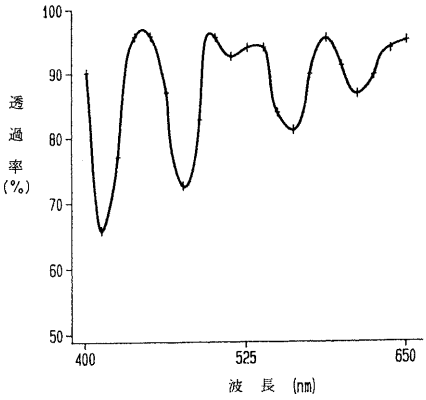
【図１】

FIG. 1
（先行技術）



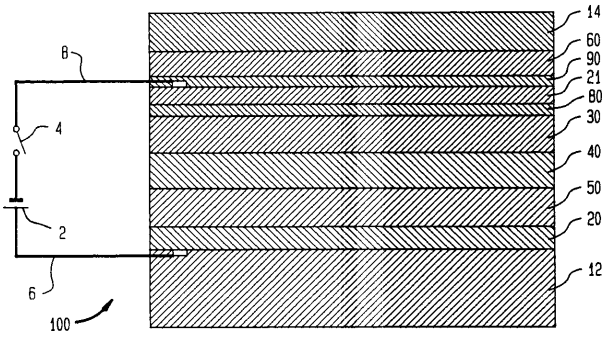
【図２】

FIG. 2
（先行技術）



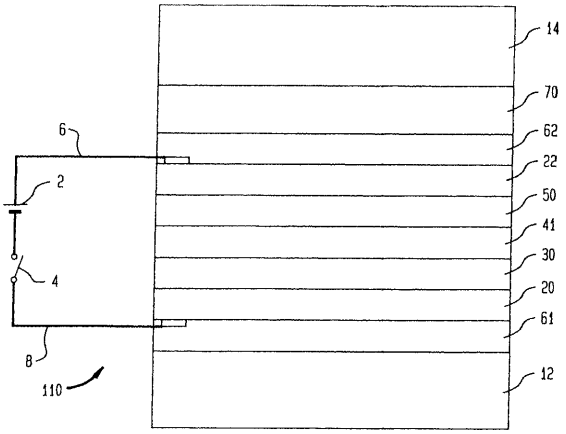
【図３】

FIG. 3



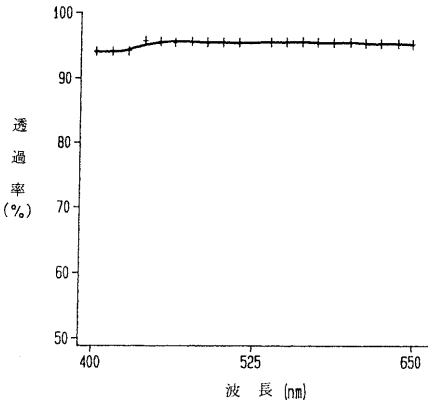
【図４】

FIG. 4



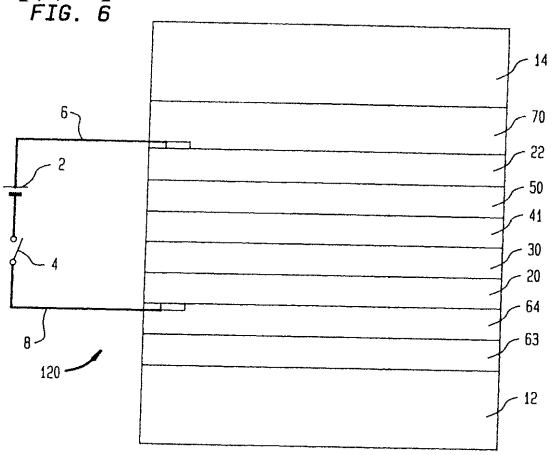
【図５】

FIG. 5

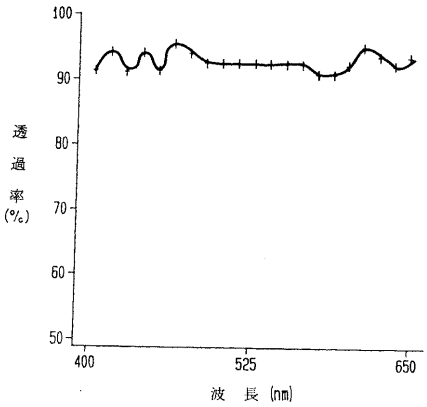


【図６】

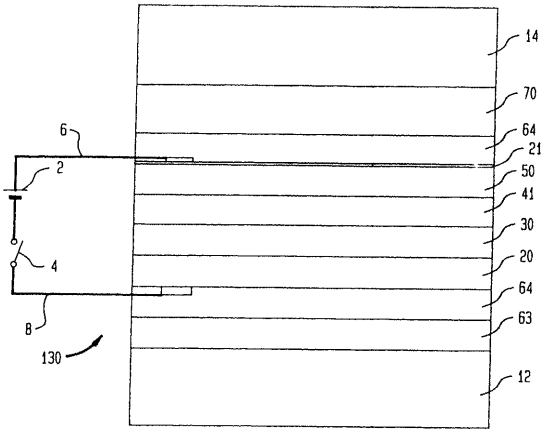
FIG. 6



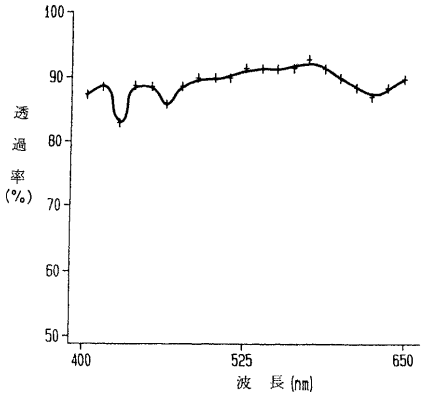
【図７】
FIG. 7



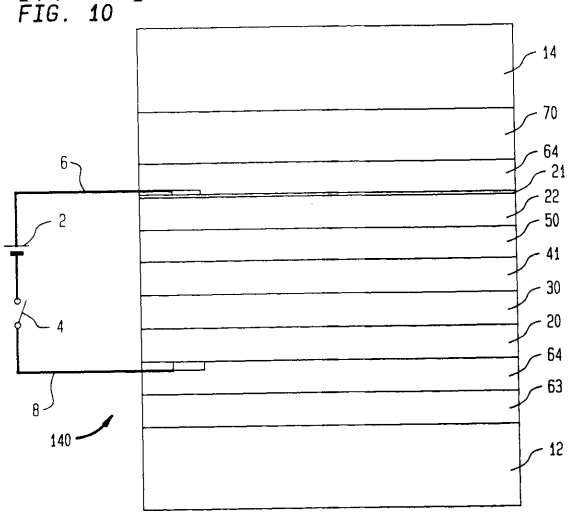
【図８】
FIG. 8



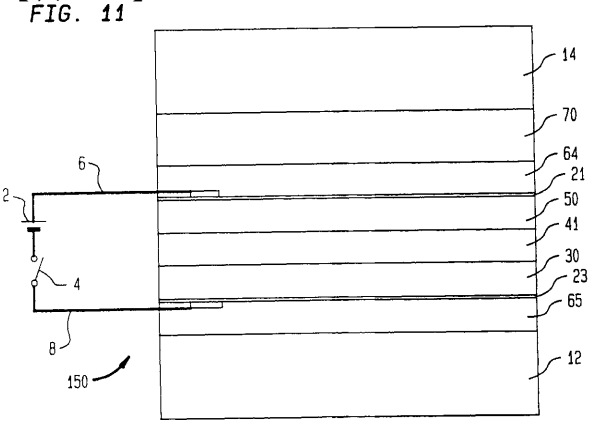
【図９】
FIG. 9



【図１０】
FIG. 10



【図１１】
FIG. 11



フロントページの続き

(72)発明者　ヴァン・ダイン，ジョン・イー.
アメリカ合衆国０７４３０ニュージャージー州マーワ，バーソロフ・レーン・２６
(72)発明者　パーケ，ブイ．ディー.
アメリカ合衆国０８８１７ニュージャージー州　エディソン，ブルーベリィ・コート・１１２０

審査官　田部　元史

(56)参考文献　特開平０１－２７７８２６（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０８２８４０（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－１３３７１９（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０５０７６６７３（ＵＳ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
G02F　1/15 - 1/163