

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3972070号
(P3972070)

(45) 発行日 平成19年9月5日(2007.9.5)

(24) 登録日 平成19年6月22日(2007.6.22)

(51) Int.C1.

F 1

G02F 1/15 (2006.01)
G02F 1/153 (2006.01)G02F 1/15
G02F 1/153

請求項の数 4 (全 14 頁)

| | |
|---------------|------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平9-538053 |
| (86) (22) 出願日 | 平成9年3月17日(1997.3.17) |
| (65) 公表番号 | 特表2000-509161(P2000-509161A) |
| (43) 公表日 | 平成12年7月18日(2000.7.18) |
| (86) 國際出願番号 | PCT/US1997/004294 |
| (87) 國際公開番号 | W01997/040419 |
| (87) 國際公開日 | 平成9年10月30日(1997.10.30) |
| 審査請求日 | 平成16年2月27日(2004.2.27) |
| (31) 優先権主張番号 | 08/639,019 |
| (32) 優先日 | 平成8年4月24日(1996.4.24) |
| (33) 優先権主張国 | 米国(US) |

| | |
|-----------|--|
| (73) 特許権者 | スリーエム カンパニー アメリカ合衆国、ミネソタ 55144- 1000, セント ポール, スリーエム センター |
| (74) 代理人 | 弁理士 石田 敏 |
| (74) 代理人 | 弁理士 吉田 錠夫 |
| (74) 代理人 | 弁理士 戸田 利雄 |
| (74) 代理人 | 弁理士 西山 雅也 |
| (74) 代理人 | 弁理士 樋口 外治 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】エレクトロクロミック素子製造用テープ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性可撓性基材と、除去可能な剥離層及び低表面エネルギー被膜からなる群から選ばれる剥離要素と、イオン挿入性材料およびイオン伝導性高分子材料を含む接着剤部分とを含み、テープの接着剤部分を、第2のイオン挿入性材料を含む第2の導電性基材と貼り合わせてエレクトロクロミック素子を形成した場合に、その素子は電圧の印加によって透過又は反射状態に目に見える変化を生じさせることができることを特徴とするテープ。

【請求項 2】

イオン伝導性高分子電解質によって隔絶され、かつ硬質導電性基材と可撓性導電性基材との間に配置されたイオン挿入性エレクトロクロミック材料とイオン挿入性イオン蓄積材料とを含むエレクトロクロミック素子であって、前記イオン伝導性高分子電解質または前記イオン挿入性材料の1つが接着剤である、エレクトロクロミック素子。

【請求項 3】

- a) 導電性可撓性基材と、剥離層と、第1のイオン挿入性材料およびイオン伝導性高分子電解質を含む接着剤部分とを含むテープを用意するステップと、
- b) 第2のイオン挿入性材料を含む第2の導電性基材と前記テープの接着剤部分とを接触させるステップと、
- c) 前記テープと前記第2の導電性基材とを貼り合わせるステップとを含むエレクトロクロミック素子を組み立てる方法であって、前記イオン挿入性材料の内的一方がエレクトロクロミック材料を構成し、もう一方がイオン蓄積材料を構成するエレクトロクロミック素子。

子を組み立てる方法。

【請求項 4】

グレイジング装置であって、

(a) イオン伝導性高分子電解質によって互いに隔絶されたイオン挿入性エレクトロクロミック材料とイオン挿入性イオン蓄積材料とを含み、両基材とも導電性である第1の硬質透明基材と可撓性透明基材との間に配置されたエレクトロクロミック素子であって、前記イオン伝導性高分子電解質または前記イオン挿入性材料の1つが接着剤であるエレクトロクロミック素子と、

(b) 前記可撓性透明基材に近接した第2の硬質透明基材とを含む、グレイジング装置。

【発明の詳細な説明】

10

背景技術

本発明は、エレクトロクロミック素子の製造に関する。

エレクトロクロミック材料は、酸化または還元時に色が変化する。イオン挿入性エレクトロクロミック素子内では、エレクトロクロミック材料とイオン蓄積対向電極材料はイオン伝導性電解質によって隔絶される。エレクトロクロミック材料の光学特性は、イオン蓄積材料の構造内に挿入されたイオン（例えば、水素イオン、またはリチウムイオンなどの金属イオン）が印加された電位に応じて取り出されたり、エレクトロクロミック材料の構造内に挿入されたりすると、変化する。これらのイオンは、印加電位の極性を反転させることによって取り出されたり、イオン蓄積材料に戻されるので、エレクトロクロミック材料をその元の光学的状態に戻すことができる。

20

発明の開示

第1の態様では、本発明は、導電性可撓性基材、剥離層（連続または不連続であっても良い）、およびイオン挿入性材料を含む接着剤を含むテープを備える。「接着剤」は、周囲条件で接着性を示す、または例えば溶剤による膨張時にまたは上昇させた温度への暴露時に、そのような特性を発達させる単層および多層の両構造体を含む。この「接着剤」は、イオン挿入性材料が1つ以上の追加的材料（例えば、分離層の形でまたはイオン挿入性材料と混合した）と組み合わされ、その最終結果が接着性を示す集合構造となる構造体だけでなく、イオン挿入性材料それ自体が接着性を示す実施態様を含む。

「イオン挿入性」材料は、その微小構造が、イオン（例えば、水素、またはリチウムイオンなどの金属イオン）を印加された電位に応じて材料内に可逆的に挿入できるように構成される材料である。

30

ある好適実施態様では、イオン挿入性材料は、基材と剥離層との間に配置される。他の好適実施態様では、この剥離層は、基材の片面に提供された低表面エネルギーコーティングであり、このイオン挿入性材料は基材の対向面に在る。

好ましくは、この接着剤は感圧接着剤である。好適接着剤構造物の例は、エレクトロクロミック材料（例えば、 W_0_3 ）を含み、これはイオン伝導性高分子電解質をさらに備えても良い。ここで使用される場合、「エレクトロクロミック材料」は、挿入されたイオンを有する場合と、または無しの場合との両方の材料を指す。故に、例えば、 W_0_3 の場合では、それは W_0_3 と $M_x W_0_3$ との両方を含み、ここでMは挿入された水素または金属イオンである。

他の好適接着剤構造物には、イオン蓄積材料（例えば、 $V_2 O_5$ ）を含み、これはイオン伝導性高分子電解質をさらに備えている。

40

好適構造物の1例は、エレクトロクロミック材料またはイオン蓄積材料がそれ自体、接着剤ではなく、高分子電解質が接着剤であるものである。故にその集合構造物（エレクトロクロミックまたはイオン蓄積材料プラス高分子電解質）が「接着剤」を構成する。

1つの好適可撓性基材には、透明性導体を備えたポリエチレンテレフタレートを含む。この可撓性基材は反射性であっても良い。例えば、それは銀などの反射性材料の層を含めても良い。

本発明は、第2の導電性基材を上記テープの接着剤部分と接触させ、次にそのテープと第2の導電性基材とを貼り合わせることを含む、テープを使用してエレクトロクロミック素子を組み立てる方法をさらに主眼とする。好ましくは、第2の基材は透明性導体を具備し

50

たガラスなどの硬質材料を含む。

テープが W_0_3 などのエレクトロクロミックやイオン伝導性高分子電解質を含む実施態様の場合では、第2の基材は、好ましくは V_2O_5 などのイオン蓄積材料を含む。逆に、テープが V_2O_5 などのイオン蓄積材料やイオン伝導性高分子電解質を含む実施態様の場合では、第2の基材は、好ましくは W_0_3 などのエレクトロクロミック材料を含む。

他の態様では、本発明は、イオン伝導性電解質によって分離され、硬質導電基材と可撓性導電性基材との間に配置されたイオン挿入性エレクトロクロミック材料とイオン挿入性イオン蓄積材料とを含むエレクトロクロミック素子を主眼とする。この電解質は、好ましくは接着剤の状態のイオン伝導性高分子電解質である。

他の態様では、本発明は、(a)一方が硬質透明基材であり、他方が可撓性透明基材である1対の導電性基材間に配置されたエレクトロクロミック素子と、(b)可撓性透明基材に近接する第2の硬質透明基材とを含むグレイジング装置を主眼とする。このエレクトロクロミック素子は、イオン伝導性電解質によって互いに分離されたイオン挿入性エレクトロクロミック材料とイオン挿入性イオン蓄積材料を含む。好ましくは、この電解質は接着剤の状態のイオン伝導性高分子である。このグレイジング装置は、熱的遮断を画定するために第1または第2のいずれかの硬質透明基材から間隔を空けて配置された第3の硬質透明基材をさらに含んでも良い。

本発明による可撓性テープは、エレクトロクロミック素子の製造における既存材料に幾つかの利点を与える。例えば、これらのテープは可撓性であるので、それらはロール状で提供でき、必要なときに適切なサイズで小出しすることができる。故に、これらのテープは、大面積の素子(例えば、調光素子)の大量生産に適している。

例えば、イオン伝導性電解質によって分離されたエレクトロクロミックとイオン蓄積材料を具備する素子の場合の硬質および可撓性基材の組合せも有利である。この硬質基材は、エレクトロクロミック材料の堆積を容易にし、より高品質のエレクトロクロミック材料にすることが可能となる。この可撓性基材は、この硬質基材に積層するのがもう一つの硬質基材と比べてより容易となり、素子の電気的および光学的特性を失わせ得る気泡などの欠陥がより少なくなる。この可撓性基材は、上述の製造時の利点をも提供する。

本発明の他の特徴や利点は、その好適実施例の次の説明と請求の範囲とから明白となろう。

【図面の簡単な説明】

第1A図は、互いに部分的に分離された1対の可撓性および硬質基材を具備するエレクトロクロミック素子の斜視図である。

第1B図は、第1A図に示された素子の拡大断面図である。

第2A図および2B図は、本発明によるテープを使用してエレクトロクロミック素子を組み立てる2つの方法を示す概略図である。

第3図は、本発明によるグレイジング装置の断面図である。

第4図は、リチウム対(酸素プラス硫黄)比率の関数として様々な電解質組成物の導電性を示すアレニウス曲線である。

第5図は、リチウム塩類の関数として様々な電解質組成物の導電性を示すアレニウス曲線である。

第6図は、架橋レベルの関数として様々な電解質の導電性を示すアレニウス曲線である。

発明を実施するための最良の形態

第1A図を参照すると、硬質基材14に付着された可撓性テープ12(マイナス剥離層)を具備するエレクトロクロミック素子10が示されている。このテープは、部分的に硬質基材から剥がされた状態で示されており、素子10の構造をより分かり易くしている。使用時、素子10は、周知の接続手段を用いて従来設計の供給電源に接続される。

第1B図は、素子10の構造を示す拡大断面図である。図に示されるように、テープ12は、透明性電子導体18、イオン蓄積材料20、およびイオン伝導性電解質22を備えた可撓性基材16を具備する。可撓性基材16は、好ましくはポリエチレンテレフタレートまたはポリカーボネートなどのプラスチックフィルムである。透明性電子導体18は、好

10

20

20

30

40

50

ましくはインジウム-チン酸化物(ITO)、または金またはプラチナなどの金属物質の薄膜層である。透明性導体を備えた可撓性プラスチックフィルムは、周知されており、例えばCA、パロアルトのSouthwall Technologies, Inc.社から市販されているものである。

イオン蓄積材料20は、イオン(例えば、水素、またはリチウムイオンなどの金属イオン)を蓄積し、次に印加された電位に応じて挿入用イオンをエレクトロクロミック材料28内に解放するイオン挿入性材料である。この目的に適当なイオン挿入性材料は、周知されており、エレクトロクロミック、弱エレクトロクロミック、および非エレクトロクロミック材料を含む。例には、V族金属酸化物(例えば、ニオブやバナジウム酸化物)、VI族金属酸化物(例えば、タンゲステンやモリブデン酸化物)、およびVIII族金属酸化物(例えば、ニッケル、コバルト、イリジウム、およびロジウム酸化物)を含む。好ましい材料はV₂O₅である。
10

イオン伝導性電解質22は、好ましくは感圧接着剤の特性を有する高分子電解質であるが、他の種類の接着剤(例えば、接着性が上昇温度でそれ自体が正規に示すホットメルト接着剤)も使用できる。この電解質はテープ12を硬質基材14にしっかりと固定する。それは、印加された電位に応じてイオン蓄積材料20とエレクトロクロミック材料28との間でのイオン伝導を行なう。但し、この材料の電子伝導性は、素子の短絡を避けるために最小限に抑えられる。

薄い(約500オングストローム)障壁層(図示せず)は、電解質とイオン蓄積材料との間に提供されて電解質をイオン蓄積材料から隔離し、それによって素子の寿命を延ばすようにも良い。適当な障壁層材料の例は、周知されており、酸化タンゲステン、酸化ニッケル、および酸化ニオブを含む。
20

電解質22に特に好ましい材料は、紫外線輻射を使用する無溶剤法で作成されたチオールおよびエネ单量体の架橋された重合生成物である。他の適当なものは、ポリシロキサンなどの重合体およびシロキサン共重合体(例えば、少なくとも20,000の分子量を有する高分子量ポリシロキサン)、ポリアルキレン酸化物(例えば、ポリエチレンオキシド)、ポリアクリル酸エステル、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリ酢酸ビニル、およびポリ-2-アクリルアミド-2-メチル-プロパンスルホン酸(「ポリAMPS」)、およびこれらの共重合体である。これらの重合体は、必要ならば、重合体の粘着性を増すまたはイオン伝導性を改質するために溶剤で膨潤される、または粘着付与剤と組み合わされても良い。
30

硬質基材14は素子10の第2の半部分を形成する。これは、透明性導電体26を備えたガラスまたはプラスチック(例えば、ポリカーボネートまたはポリメチルメタクリレートなどの透明プラスチック)などの硬質材料24を具備する。透明性導電体を備えたガラスおよびプラスチックの両材料は、周知されており、例えば、ガラス材料の場合、IL、オタワのLibby-Owens-Ford Co.社から市販されている。

硬質基材14は、その光学的特性が電位の印加により変化するエレクトロクロミック材料28をも含む。エレクトロクロミック材料は、周知されており、金属酸化物、またはIV族、V族、VI族、およびVIII族金属の酸化物の組合せを含む。特に、このエレクトロクロミック材料は、金属酸フッ化物、硫化物、タンゲステン酸塩、モリブデン酸塩、スズ酸塩、バナジウム酸塩、クロム酸塩、チタン酸塩、セレン化物、およびテルル化物から成る部類から選択できる。好適エレクトロクロミック材料はWO₃である。
40

第2b図は、本発明によるテープを使用するエレクトロクロミック素子の作成を概略的に示す。ある実施例では、テープ30は、透明性導電体34、イオン蓄積材料36、薄膜障壁層38、および感圧高分子イオン伝導性電解質40を備えた可撓性プラスチック基材32を具備する。剥離層42は、電解質40の上に提供される。下にある接着剤を保護するこの剥離層は、透明性導電体48とエレクトロクロミック材料50とを備えたガラスまたはプラスチック基材46を具備する硬質基材44にテープ30を積層する前に剥がされる。代わりに、この剥離層は、可撓性基材32の自由表面(詰まり、透明性導電体34を支持する表面と反対側の表面)に低表面エネルギーコーティングの形で提供されても良い。この剥離層は、いずれの場合であっても積層前に剥がされない。
50

この素子を組み立てる第2の方法（第2a図に示される）は、透明性導体56、エレクトロクロミック材料58、および感圧高分子イオン伝導性電解質60を備えた可撓性プラスチック基材54を有するテープ52を使用することを含む。剥離層62は、電解質60の表面上に提供される。上述のテープ30の場合では、低表面エネルギーコーティングが剥離層62の代わりに基材54の自由面に塗布されても良い。テープ52は、透明性導体68、イオン蓄積材料70、および障壁フィルム72を備えたガラスまたはプラスチック基材66を含む硬質基材64に積層される。

イオン蓄積材料およびエレクトロクロミック材料は、スパッタ法を含む従来技術に従ってそれらのそれぞれの基材に堆積させられる。 W_0_3 をガラス基材上に堆積させた場合、好適工程は、特許庁整理番号第52512USA7Aの付いている同時譲渡された米国特許出願、1996年4月24日にファイルされた米国特許第08/639,020号で説明される。この工程によれば、初期ポリタングステン酸溶液（好ましくは酸性化されたアンモニアメタタングステン酸溶液）は、過酸化物で処理されてペルオキシポリタングステン酸溶液を作成する。このペルオキシポリタングステン酸溶液は、好ましくは(i)パウダーを形成するためにこのペルオキシポリタングステン酸溶液を乾燥し、(ii)このパウダーをアルコール溶液（例えば、エタノール）内で溶解または分散させ、(iii)このアルコール溶液を加熱することによって、安定オキシドポリタングステン酸溶液に変換される。この安定オキシドポリタングステン酸溶液は、次に、例えば、その溶液を基材上に塗布し、残留物を形成するために塗布された溶液を乾燥し、次に約100～約350の温度でその残留物を加熱することによって酸化タングステンに転移される。

この高分子電解質は、重合性単量体または初期重合体シロップの状態でテープ表面上に塗布され、その後このテープが硬質基材に積層され、この重合性単量体が、例えば、接着剤を現場生成するために紫外線輻射に曝露されることによって、硬化されても良い、ここで硬化は積層の前に行われても良い。この電解質は、ナイフコーティング、ロールコーティング、または押出被覆などの従来技術を用いて接着剤重合体の状態でテープ表面に塗布され、その後にこのテープが硬質基材に積層されても良い。

上述のテープを用いて作成された電気化学素子は、第3図に示されるような、窓などのグレイジング装置内に組み込まれても良い。グレイジング装置80は、封止剤86により互いに距離を空けて保持された1対の硬質透明基材（例えば、ガラスまたはプラスチック板）82、84を具備する。基材82、84の間のギャップは、グレイジング装置に絶縁性を与える熱的遮断を画定する。

これらの基材の1つ（基材84として第3図に示された）は、透明導体88を備えており、高分子電解質92によって分離されたエレクトロクロミック材料90（例えば、 W_0_3 ）とイオン蓄積材料94（例えば、 V_2O_5 ）を具備するエレクトロクロミック素子を支持する。透明導体96を備えた可撓性プラスチック基材98は、エレクトロクロミック素子の上から重なってその構造を完成させる。使用時、このエレクトロクロミック素子は、周知の接続手段（図示せず）を使用する従来設計の供給電源に接続される。

このグレイジング装置は、エレクトロクロミック材料90と共に基材84（透明導体88を有する）を提供し、次に可撓性基材98、透明導体96、イオン蓄積材料94、および高分子電解質92を具備したテープをエレクトロクロミック材料に積層することによる上述の方法に従って作成される。代わりに、この高分子電解質92は、テープ内に組み込まれるのではなく、エレクトロクロミック材料の表面上に提供されても良い。他の代わりになるべきものとして、このテープは、イオン蓄積材料ではなく、エレクトロクロミック材料を備えても良い。

例

試験装置および手順

電極作成

約20gの99.9%+メタタングステン酸アンモニウムパウダー（CT, ウォターベリーのPfaltz & Bauer社）は、100gの蒸留して得られた脱イオン水内で溶解された。円筒状の重力供給式イオン交換コラム（長さが60cmで内径が4cmの）は、90cm³のAMBERLITE

10

20

30

40

50

IR 120+酸性のイオン交換樹脂 (WI、ミルウォーキーのAldrich Chemical社) で充填された。水性メタタンクス滕酸アンモニウム溶液は、次にそのコラム内に加えられ、毎分約 50 ~ 70 cm³ の流量でコラム内を通過させられた。その流出物のpHは、中性から高酸性(つまり、pH < 2 となる)に急速に変化したとき、回収が開始した。回収された物質の総量は約 130 mLであった。

次に、約 10 g の 30% 過酸化水素 (KY、パリのMallinckrodt Chemical Co.社) は、イオン交換コラムから回収された酸性のメタタンクス滕酸アンモニウム溶液に加えられ、その結果得られた溶液は 30 分間攪拌された。この溶液は、次に 40°で約 45 分間非粘着性固体となるまでロータリー蒸発器で乾燥された。約 90 mLの無水エタノールがこの乾燥されたパウダーに加えられ、その後、パウダーが溶解するまでその混合物は約 60°で約 1 時間攪拌された。次に約 5 mLの蒸留して得られた脱イオン水が、エタノール溶液に加えられ、約 90 分間沸点(約 77°)で還流された。その結果得られた安定酸化ポリタンクス滕酸溶液は、約 17 重量% の酸化タンクス滕を含有し、約 2.5 センチストークスの室温粘度を有した。

FTO被覆ガラス板 (OH、トレドのLibbey-Owens-Ford社) は、この安定酸化ポリタンクス滕酸溶液の入ったビーカー内に浸され、毎分約 20 cm の速度で引き上げられた。次に被覆されたサンプルは、空気乾燥され、その後、それらはボックス炉内で約 20 分間約 225°で熱処理されてエレクトロクロミック酸化タンクス滕被膜を形成した。既知表面積を有するサンプルの重量利得に基づいて、平均被覆厚みは、アモルファス酸化タンクス滕被覆の密度が約 5.0 g/cm³であると仮定して、3,000 オングストロームとなると計算された。

サンプルは、リチウムトリフラーート / アセトニトリル電解質溶液での後述される電気化学試験法を用いて試験された。

積層方法

貼合せ機は、制止棒、および直径 5.1 cm × 長さ 23 cm のゴムで被覆されたローラを備え、積層物に約 5.5 × 10⁴ パスカル (8 psi) 圧力を加えるように調整された可動テーブル (46 cm × 23 cm)、および毎分約 300 cm の速度でローラーをテーブル上で駆動する電動機から成った。

電気化学セルは次のように作成された。

WO₃を被覆したガラス板は、一方の縁に沿って線が刻まれて電気的に隔絶したFTOセクションを形成し、残りのWO₃はこのセクションから除去された。次に、このガラス板は貼合せ機のテーブル上に位置決めされ、その位置は制止棒によって維持された。導電性接着剤を有する銅箔裏付感圧テープ (MN、セントポールの3M社から入手できるScotchTM No. 1182) は、高分子電解質で被覆された可撓性電極の被覆されていないITO部分に積層されて電極への接続をできるようにした。この被覆された可撓性電極は、Cu母線が隔絶FTOセクションと一直線にまたは接触して配列され、貼合せ機のローラが被覆された可撓性電極の部分の上に配置されるようにWO₃被覆ガラス電極の一方の縁に接着された。次にこのローラーは、被覆された可撓性電極/母線アッセンブリの残りの部分をガラス板に積層するよう駆動されてエレクトロクロミック素子を形成した。

電気化学試験法

電気化学試験装置は、走査ポテンシオスタット (IN、ウエストラファイエットのBioanalytical Systems社から入手できるModel 100B、またはNJ、プリンストンのEG&G PARC社から入手できるModel 362)、試験電極、Ag/AgCl基準電極、およびPt補助電極を含む 3 電極セル、およびアセトニトリル内の 0.1 NCF3S03Li (3M Co社からFC-122として入手できるリチウムトリフラーート) (または3M Co社からHQ-115として入手できるリチウムトリフルオロメタンスルホニルイミド) の試験溶液とから成った。充電および放電はそれぞれ -1.0 および +1.0 ボルトで行われた。

光の透過性

試験セルの光の透過性は、温度をほぼ昼光に補正する光源としてブルーフィルター (Photographic Type 80-A) を備えた石英ハロゲンランプ Type 2604-A を具備する一体型光学濃

10

20

25

30

35

40

50

度計を用いて判定された。検出器は、結晶性シリコン光ダイオード (NCH TR5-5020H) であった。

例 1

30 /sq ITO被膜 (CA、パロアルトのSouthwall Technologies Inc.社から入手できる) を有する厚みが 0.18 mm (7ミル) のポリ(エチレンテレフタレート)フィルム (PET) のインジウム酸化膜 (ITO) 表面は、厚みが 180 nm の酸化バナジウム層、続いて厚みが 10 nm の酸化タンゲステン層でスパッター蒸着された。(酸化バナジウムと酸化タンゲステンとの両方の層は、DCマグネットロンスパッタリングによって 6 kW、0.8 Pa、および 4 のアルゴン/酸素比率で蒸着された。) このように生成された層状構造は、塩化銀基準電極に対して -1.0 V の電圧を用いてアセトニトリル内の 0.1 M のリチウムトリフラーート溶液内で電気化学的還元法によってリチオ化された酸化バナジウムに変換された。この還元された電極は、アセトニトリル内で洗浄され、室温の真空 (< 1 mmHg) 内で乾燥された。
10

1,8-ジメルカブト-4,7-ジオキソオクタン (日本、東京のNisso Maruzen Chemical社から入手できる 1.73 g、9.5 mモル)、ポリエチレングリコール400ジアリルエーテル (後述されるように作成された 5.160 g、10 mモル)、ポリ(3-メルカブトプロピル)メチルジシロキサン (PA、プリストルのUnited Chemicals Technologies, Inc.社から入手できる 0.067 g、0.5 mモル)、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン (PA、エクストンのSartomer Chemical社からKB-1として入手できる 7 mg)、およびリチウムトリフルオロメタンスルホニルイミド (MN、セントポールの3M社から入手できる 2.30 g、8 mモル) の混合物は、反応物の全てが溶解するまで (ほぼ 2 時間) 密閉されたガラス容器内で振盪された。その結果得られた溶液は、ほぼ 20 秒間暗光 ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$) で照射された。
20

このポリエチレングリコール400ジアリルエーテルは、ポリエチレングリコール400 (MI、ミッドランドのDow Chemical社から入手できる 80.0 g、0.2 モル) と水酸化ナトリウム (10.0 g、0.25 モル)との混合物に、アリルプロミド (Aldrich Chemical Co.社から入手できる 48.0 g、0.4 モル) を滴下添加することによって作成され、その結果得られた混合物は 4 時間還流された。室温まで冷却された後、この反応混合物は、エーテル (100 mL) で希釈され、沈殿物が濾過作用によって取り出された。濾過されたものは、5 % の HCl (100 mL)、飽和重炭酸ソーダ溶液 (100 mL) で洗浄され、無水硫酸ナトリウム上で乾燥された。エーテルはロータリー蒸発器で溶液から取り除かれて無色の液体を生成し、その構造は NMR 分析によって確認された。
30

初期重合体シロップのほぼ 0.13 mm (5ミル) の厚みの塗膜は、上述の可撓性電極上にナイフ塗布され、この塗膜は、初期重合体塗膜の厚みを損傷させないようにシリコーン処理したポリエステル剥離ライナ (CA、キャノガパーク (Canoga Park) のCourtaulds社から部品番号 630122A として入手できる) で慎重に覆われた。この初期重合体シロップは、1列の蛍光ランプ (MA、デンバーのOsram Sylvania社から市販のF40T12-350BLランプ) 下でその剥離ライナ表面をそれらのランプに直面させてそのラミネートを 3 分間の総滞留時間で通過させることによって硬化された。UV光プロフィールは、UVIMAP Model #UM 365H-S 光度計 (VA、スターリングのEIT Electronic Instrumentation Technology, Inc. 社から入手できる) で測定して 330 mJ、1.5 mW であった。この剥離ライを除去すると、透明な粘着性感圧接着剤状の硬化した「チオール-エネ」電解質テープが露出した。この可撓性電極/電解質構造は、上述の積層工程に従ってガラス電極の酸化タンゲステン被覆表面に積層された。セル性能パラメータは次の表 1 で報告される。
40

表 1

| 例 | 暗色 | 漂白色 | 透明度の動的範囲 | 電荷密度 | # サイクル | 腐蝕 | 電流密度 | 電圧 |
|----|-----|-----|------------------|-----------------------|------------------|----|--------------------------|--------|
| #1 | ブルー | 暗灰色 | 12% to 45% | 20mC/cm ² | 10,000 | 無し | » . 15mA/cm ² | -/+2.5 |
| #2 | ブルー | 暗灰色 | 10-15% to 40-50% | >15mC/cm ² | >10 ³ | 無し | » . 15mA/cm ² | -/+2.5 |
| #3 | ブルー | 暗灰色 | 10-15% to 40-50% | >15mC/cm ² | >10 ³ | 無し | » . 15mA/cm ² | -/+2.5 |
| #7 | ブルー | 暗灰色 | 10-15% to 40-50% | >15mC/cm ² | >10 ³ | 無し | » . 15mA/cm ² | -/+2.5 |
| #8 | ブルー | 暗灰色 | 10-15% to 40-50% | >15mC/cm ² | >10 ³ | 無し | » . 15mA/cm ² | -/+2.5 |

例 2

「チオール-エネ」電解質層は、電解質が 2 つの剥離ライナの間に形成されたことを除いて実質的に例 1 に記述されたように作成された。初期重合体の 0.13 mm (5 ミル) の厚みの塗膜が第 1 の剥離ライナ上にナイフ塗布され、そのシロップが第 2 の剥離ライナによって慎重に覆われ、その積層された構造物は例 1 に記載されたように硬化された。硬化後、1 枚のライナは「チオール-ネオ」電解質から剥がされ、その電解質は 24 時間乾燥雰囲気内で 80 ℃まで加熱された。この電解質は、続いて、例 1 に記載されたように作成さ

れたPETフィルムのリチオ化された酸化バナジウム表面上に積層された。第2の剥離ライナは剥がされ、可撓性テープが上述のガラス電極の酸化タンゲステン被覆表面上に積層された。セル性能は表1に報告される。

例3

被覆されたガラス電極は、ほぼ3,800オングストロームの厚みの酸化タンゲステンイオン挿入性層が標準イオンスパッタリング技術を用いて電極のフッ素添加された酸化スズ層上にイオンスパッタされたことを除いて本質的に上述のように作成された。例1に記載されたように作成された可撓性テープは、上述のように作成されたガラス基材に積層されてエレクトロクロミックセルを形成した。セル性能は表1で報告される。

例4

一連の4つの高分子電解質フィルムは、4つのサンプルの全ての高分子母材がトリエチレングリコールジビニルエーテル(WI、ミルウォーキーのAldrich Chemical社から入手できるDVE-3、1,980g、9.85mモル)、1,8-ジメルカブト-4,6-ジオキソオクタン(日本、東京のNisso Maruzen Chemical社から入手できる1.732g、9.5mモル)、トリアリルシアヌレート(0.025g、0.1mモル)、および2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(KB-1、4mg)から成る反応混合物に基づくものであったことを除いて例1の手順に従って作成された。リチウムトリフルオロメタンスルホネートの濃度は、表2で示されるLi/(O+S)比率の範囲を提供するためにこれも表2で示される範囲で規則的に増加された。セルは、2つの円形の研磨されたステンレススチール電極間にフィルムを積層し、そのように形成されたセルをバネを用いてアルミニウムカン内に搭載し、そのカンを溶接密封することによって各高分子電解質フィルムを使用して構成された。

表2

Li/(O+S)比率の関数としての導電性

| サンプル | グラム LiN(SO ₂ CF ₃) ₂ | Mモル LiN(SO ₂ CF ₃) ₂ | Li/(O+S) 比率 |
|------|---|---|----------------|
| 4a | 2.870 | 10 | 1/8 |
| 4b | 2.296 | 8 | 1/10 |
| 4c | 1.148 | 4 | 1/20 |
| 4d | 0.574 | 2 | 1/40 |

(セルを作成し、カン内にセルを搭載し、カンを密封する工程は、不活性化された乾燥ボックス内で行われた。)これらのカンは、温度制御された炉内に置かれ、各フィルムの導電性が、23~80の温度範囲で決定された。データのアレニウスプロットはこれらの研究から得られ、それらは第4図に表示され、ここで曲線Aはサンプル4aに対応し、曲線Bはサンプル4bに対応し、曲線Cはサンプル4cに対応し、最後に曲線Dはサンプル4dに対応し、これらは、高分子電解質フィルムが広範囲のLi/(O+S)比率で良好な導電性を有することを立証する。

例5

一連の高分子電解質フィルムは、Li/(O+S)比率が1/20において一定に保持され、4つの異なるLi塩が表3に示されるように高分子電解質配合物内に組み入れられたことを除いて例4の手順に従って作成された。

10

20

30

40

表 3

Li 塩類の関数としての導電性

| サンプル | Li 塩 | Gm 塩 | M モル 塩 |
|------|--|-------|--------|
| 5a | $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^1$ | 1.148 | 4 |
| 5b | $\text{LiO}_3\text{SCF}_3^1$ | 0.624 | 4 |
| 5c | $\text{LiO}_3\text{SC}_4\text{F}_9^1$ | 1.224 | 4 |
| 5d | LiClO_4^2 | 0.425 | 4 |

1. 3M 社から入手可能

2. Aldrich Chemical 社から入手可能

データのアレニウスプロットはこれらの研究から得られ、それらは5図に表示され、ここで曲線Eはサンプル5aに対応し、曲線Fはサンプル5bに対応し、曲線Gはサンプル5cに対応し、最後に曲線Hはサンプル5dに対応し、これらは、高分子電解質フィルムが、それらの幾つかは高分子電解質に可塑化効果を示さない塩類の範囲で良好な導電性を有することを立証する。

例 6

一連の高分子電解質フィルムは、 $\text{Li}/(0+\text{S})$ 比率が1/20において一定に保持され、架橋剤レベルが0.2%~2.0%間で規則的に変更され、ここでこの架橋剤レベルは(mg当量のトリアリルシアヌレート/mg当量のジチオール) × 100%として定義されたことを除いて例4の手順に従って作成された。これらの作成は、例4に記載された作成の×-架橋剤レベルにおいて実行された。様々なサンプルで使用されたトリアリルシアヌレートの実重量およびモル当量は、表4に示される。

表 4

架橋密度の関数としての導電性

| サンプル | Gm DVE-3 | Mg 当量 DVE-3 | Gm トリアリルシアヌレート | M モル トリアリルシアヌレート | X-架橋剤レベル (%) |
|------|----------|-------------|----------------|------------------|--------------|
| 6a | 16.128 | 79.76 | 19.942 | 0.06 | 0.6 |
| 6b | 16.080 | 79.52 | 39.8844 | .12 | 1.2 |
| 6c | 16.032 | 79.28 | 59.824 | .18 | 1.8 |
| 6d | 15.984 | 79.04 | 79.768 | .24 | 2.4 |
| 6e | 15.936 | 78.80 | 99.708 | .30 | 3.0 |
| 6f | 15.816 | 79.24 | 149.564 | 0.45 | 4.5 |
| 6g | 15.696 | 77.60 | 199.416 | 0.6 | 6.0 |

データのアレニウスプロットはこれらの研究から得られ、それらは第6図に表示され、研究された架橋剤の範囲内でより低い架橋剤レベルが高分子電解質内でより高い導電性を生成したことを立証する。第6図において、曲線(I)はサンプル6aに対応し、曲線(J)はサンプル6bに対応し、曲線(K)はサンプル6cに対応し、曲線(L)はサンプル

10

20

30

40

50

6 d に対応し、曲線 (M) はサンプル 6 e に対応し、曲線 (N) はサンプル 6 f に対応し、最後に曲線 (O) はサンプル 6 g に対応する。

例 7

高分子量 (NW>20,000) ポリシロキサン電解質は、ポリエチレングリコールとビス - (ジメチルアミノ)ジエチルシランとの縮合反応によって作成された。ポリエチレングリコール 400 (WI、ミルウォーキーのAldrich Chemical社から入手できる 21 . 2 g、0 . 053 モル) は、トルエン (80 mL) 内で溶解され、その溶液は乾燥室素雰囲気下で 90 ℃まで加熱された。ビス - (ジメチルアミノ)ジエチルシラン (PA、タリータウンのGelest, Inc. 社から入手できる 9 . 7 g、0 . 056 モル) は、4 時間かけてポリエチレングリコール溶液に搅拌しながら、滴下添加された。加熱および搅拌は、ほぼ 24 時間継続して行われ、その後、ゴム状固体が反応混合物にヘキサン (ほぼ 100 mL) を添加することによって単離された。このゴムはほぼ 4 時間真空 (30 mmHg、50 ℃) 内で乾燥され、ごむ (4 g) の一部はリチウムトリフラーート (3M Co. 社から入手できる 1 . 5 g) を含有するアセトニトリル (20 mL) に再溶解された。この溶液は真空 (40 ℃、30 mmHg) 内で蒸発させ、乾燥したゴムは剥離ライナと、例 1 に記載されたように、ITOおよびリチオ化された酸化バナジウムで被覆された可撓性PET基材との間に配置され、その積層物は油圧プレス機で押圧されて厚みが 0 . 13 mm (5 ミル) の電解質層を生成した。エレクトロクロミックセルは、剥離ライナを取り除き、上述のように可撓性テープを WO₃ 被覆電極に積層することによって作成された。セル性能パラメータは表 1 に報告される。

例 8

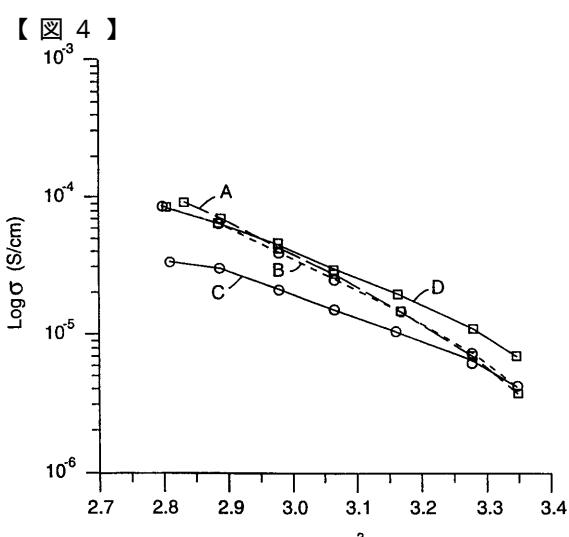
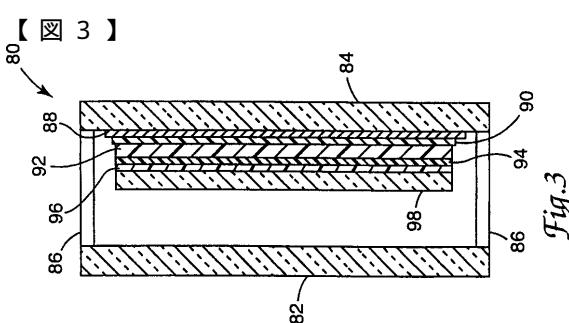
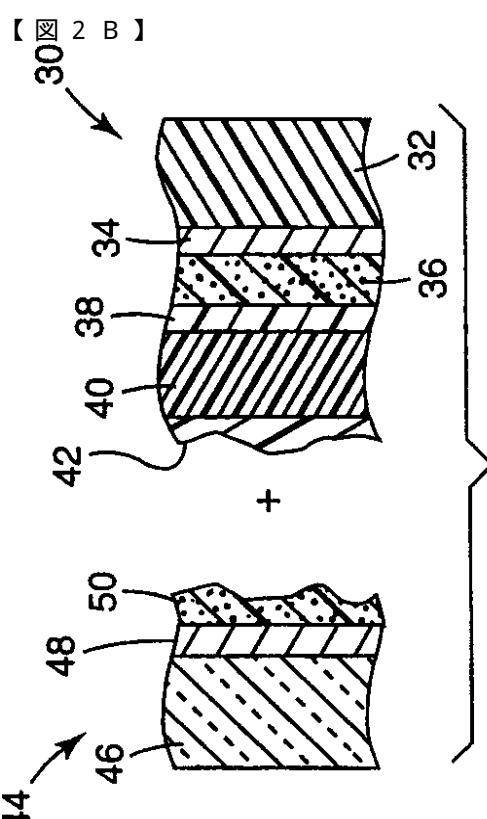
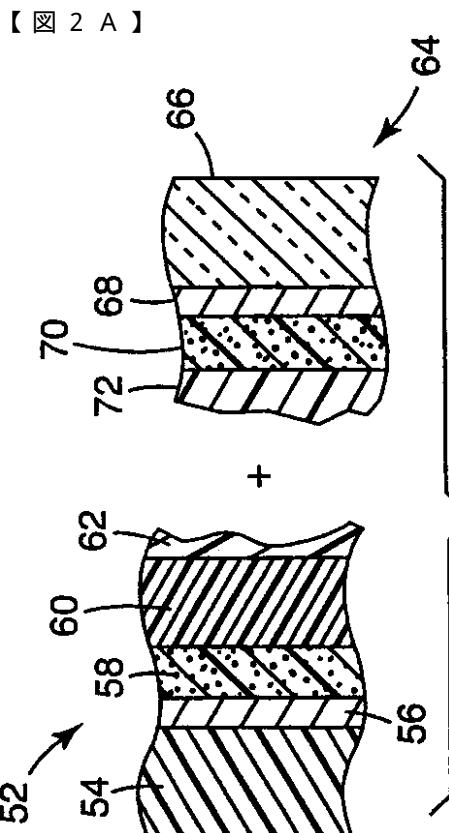
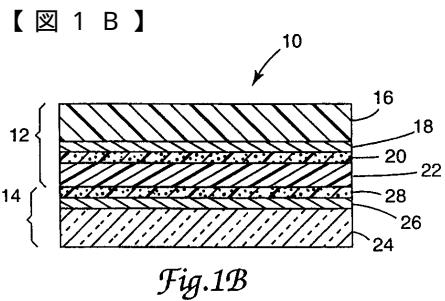
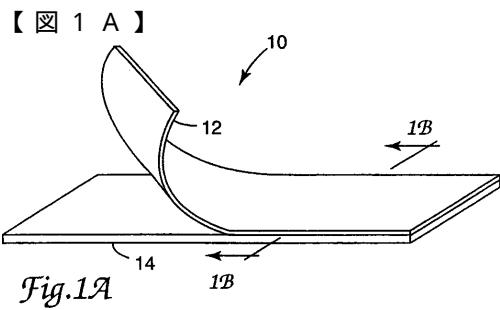
軽く架橋された高分子量 (NW>20,000) ポリシロキサン電解質は、例 7 と同様の反応を利用して作成された。ポリエチレングリコール 400 (21 . 2 g、0 . 053 モル) はトルエン (80 mL) 内で溶解され、その結果得られた溶液は乾燥室素雰囲気下で 90 ℃まで加熱された。ビス - (ジメチルアミノ)ジエチルシラン (9 . 7 g、0 . 056 モル) とビス - (ジメチルアミノ)エチルビニル紫檀 (Gelest 社から入手できる 1 . 0 g、0 . 006 モル) との混合液は、4 時間かけてポリエチレングリコール溶液に、搅拌しながら滴下添加された。加熱および搅拌はほぼ 24 時間継続して行われ、その後、ゴム状固体が、その反応混合物にヘキサン (100 mL) を加えることによって単離された。このゴムはほぼ 8 時間真空 (40 ℃、30 mmHg) 下で乾燥され、ゴム (4 g) の一部はリチウムトリフラーート (1 . 5 g) を含有するアセトニトリル (20 mL) 内で再溶解された。この溶剤の蒸発後に、このゴムは例 7 に記載されたようにエレクトロクロミックセル内に組み込まれた。この溶剤を蒸発させ、このゴムは、剥離ライナと、例 2 に記載されたように、ITOおよびリチオ化された酸化バナジウムで被覆された可撓性PET基材との間に配置され、その積層物は油圧プレス機で押圧されて厚みが 1 . 3 mm (5 ミル) の電解質層を生成した。このポリシロキサン電解質は、例 2 に記載されたようにUV光でサンプルを照射することによって架橋された (330 mJ、1 . 5 mW)。この剥離ライナは取り除かれ、可撓性テープは、例 1 に記載されたように WO₃ 被覆ガラス電極上に積層された。セル性能パラメータは表 1 で報告される。

他の実施例は次の請求の範囲内に含まれる。

10

20

30



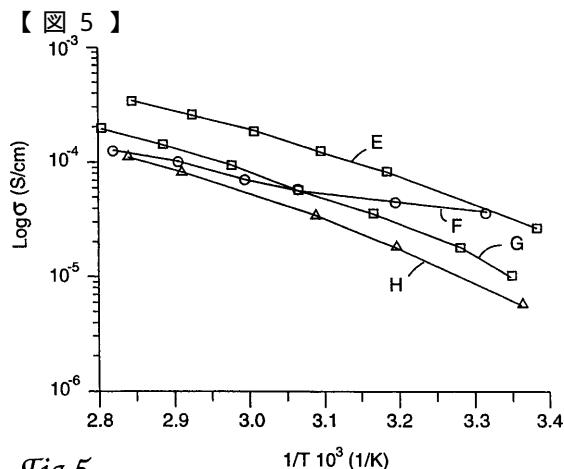


Fig.5

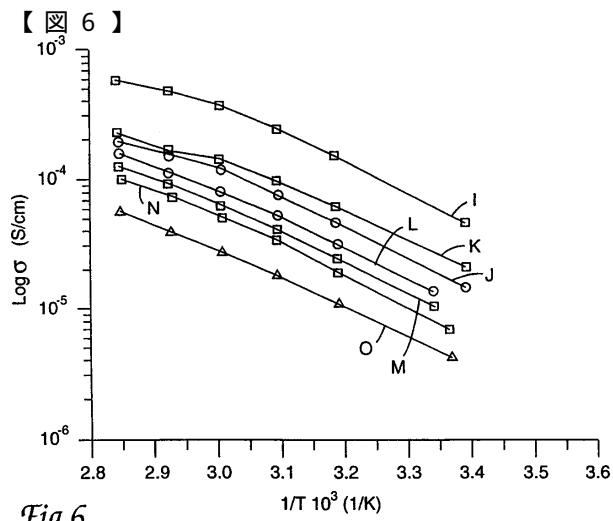


Fig.6

フロントページの続き

- (72)発明者 ボマリト, シルビア エル.
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133 3427, セント ポール, ピー. オー. ボックス 3
3427
- (72)発明者 チェン, ケジアン
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133 3427, セント ポール, ピー. オー. ボックス 3
3427
- (72)発明者 クレン, ピーター エフ.
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133 3427, セント ポール, ピー. オー. ボックス 3
3427
- (72)発明者 ハーディ, エル. チャールズ
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133 3427, セント ポール, ピー. オー. ボックス 3
3427
- (72)発明者 ラグ, ポール エス.
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133 3427, セント ポール, ピー. オー. ボックス 3
3427

審査官 白石 光男

- (56)参考文献 特開昭57-130017(JP, A)
特開昭64-048045(JP, A)
特表平03-504050(JP, A)
特開平06-095170(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1/15

G02F 1/153